

問2 以下の問に答えよ。

(a) 原子価結合法に基づいた基底状態の分子の形は、 BH_3 分子は平面三角形、 $[\text{BH}_4]^-$ は四面体構造であると推定できる。混成軌道を用いて、理由を説明せよ。なお、原子間にどのような結合が形成しているかも説明すること。

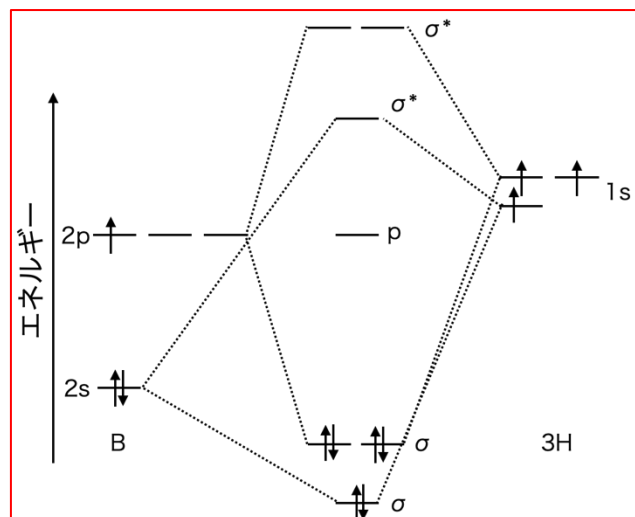
(1) BH_3

sp^2 混成 ($2s^1 2p^1 2p^1$) σ 結合 3 つ

(2) $[\text{BH}_4]^-$

sp^3 混成 ($2s^1 2p^1 2p^1 2p^0$) σ 結合 4 つ

(b) 異核二原子分子 BH_3 について、分子軌道法に基づき分子軌道エネルギー準位図を示した後、各軌道の結合状態が分かるように軌道名を明記せよ。さらに、基底状態での電子を配置し、不対電子の数と結合次数を答えよ。ただし、B 原子の軌道は、 $2s$ と $2p$ 軌道のみ結合に寄与すると考える。



結合性分子軌道中の電子：6 個

反結合性分子軌道中の電子：0 個

不対電子数	0 個	結合次数	3
-------	-----	------	---

(c) 塩化マグネシウムと塩化バリウムは無水塩の融点は塩化バリウムの方が高い。Fajans の規則を用いて、その理由を説明せよ。

電荷： $2+$

陰イオン： Cl^-

陽イオンの大きさから、塩化マグネシウムの方が分極大。→共有結合性増→ MgCl 間のイオン結合性減

(d) ウラン $^{238}_{92}\text{U}$ は、 α 壊変と β 壊変をそれぞれ何回経て、鉛 $^{206}_{82}\text{Pb}$ に変化するか。考え方を示して説明せよ。

$238 - 206 = 32$ α 崩壊：4×8 回

$92 - 2 \times 8 = 76$

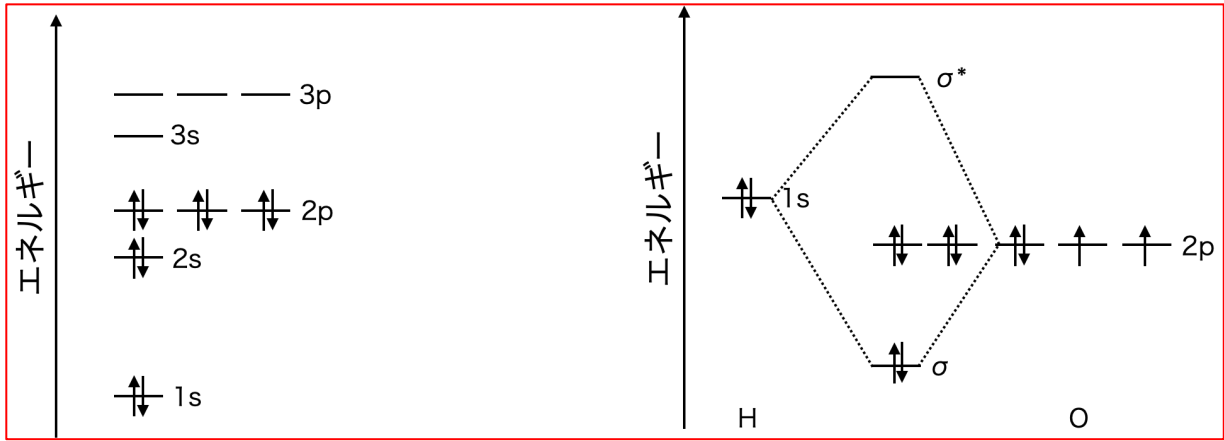
$76 - 82 = -6$ 6 回

α 壊変	8 回	β 壊変	6 回
-------------	-----	------------	-----

大学院試験問題(無機化学)

[2024年7月13日実施]

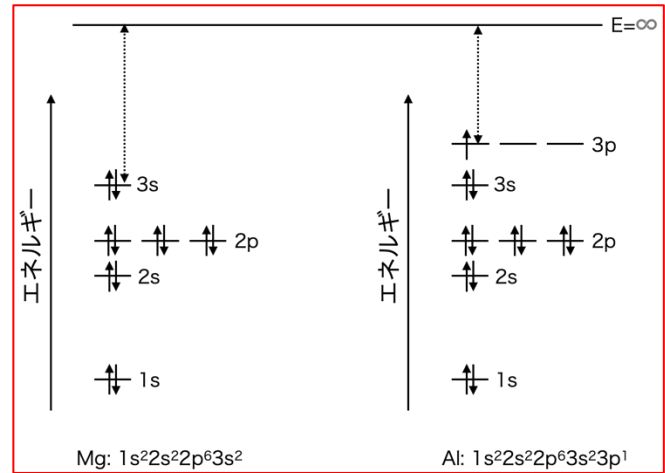
- 問 1 以下の問に答えよ。
- (a) 次のイオンの基底状態の電子配置をエネルギー準位図で示し、不対電子数を記せ。
- (1) Al^{3+} (2) OH^- (酸素の1s軌道, 2s軌道は省略してよい)



不対電子数	(1) 0 個	(2) 0 個
-------	---------	---------

- (b) アルミニウム原子の 3s 軌道に存在する電子にはたらく有効核電荷は, 3p 軌道に存在する電子にはたらく有効核電荷よりもわずかに大きい。その理由を電子の空間分布の観点から簡潔に述べよ。
- 3s 軌道の電子は (2p 軌道や) 3p 軌道の内側に存在しており (貫入しており), 3p 軌道の電子よりも遮蔽効果を受けにくい。

- (c) マグネシウム原子とアルミニウム原子の第一イオン化エネルギーはどちらが大きい。各原子の基底状態の電子配置をエネルギー準位図で示し, 理由を答えよ。



マグネシウム原子
イオン化エネルギーは気相に孤立している原子から電子を 1 個取り除くのに必要なエネルギーである。マグネシウム原子の 3s 軌道に存在する電子の方が, アルミニウム原子の 3p 軌道に存在する電子よりも, 取り除くのに必要となるエネルギーが大きい。

問3 以下の問に答えよ。

(a) 不揮発性の強酸 HA (式量 M) の水溶液がある。水溶液の密度は $d \text{ g mL}^{-1}$ 、質量百分率濃度は $x \%$ である。

(1) HA 水溶液の体積モル濃度を d 、 x 、 M を用いて表せ。単位も付せ。求め方も記せ。

HA の 1 L は $1000d \text{ g}$ 、この中にある HA は $1000d \times \frac{x}{100} \text{ g}$ なので、体積モル濃度は、 $\frac{10xd}{M} \text{ mol L}^{-1}$

(2) HA 水溶液の質量モル濃度を x 、 M を用いて表せ。単位も付せ。求め方も記せ。

HA 水溶液 100 g 中に HA が $100d \times \frac{x}{100} = xd \text{ g}$ あるので、水は $100d - dx = (100 - x)d \text{ g}$ ある。水 1000 g あたりの HA の質量を a とすると、 $1000:a = (100 - x)d:xd$

質量モル濃度は、水 1000 g あたりの HA の物質量なので、 $b = \frac{a}{M} = \frac{1000x}{(100-x)M} \text{ mol kg}^{-1}$

(3) HA 水溶液を 200 mL 採取し、水を蒸発させて質量百分率濃度を $y \%$ にした。蒸発した水の質量を、 d 、 x 、 y を用いて表せ。単位も付せ。求め方も記せ。

HA 水溶液 200 mL は $200d \text{ g}$ 、この中に HA が $200d \times \frac{x}{100} \text{ g}$ ある。

ここから水を $m \text{ g}$ 蒸発させたとき濃度 $y \%$ になり、この中に HA は $(200d - m) \times \frac{y}{100} \text{ g}$ ある。HA は揮発しないので、

$$(200d - m) \times \frac{y}{100} = 200d \times \frac{x}{100}$$

$$\text{よって、} m = \frac{(200d) \times \frac{y}{100} - (200d) \times \frac{x}{100}}{\frac{y}{100}} = \frac{200d(y-x)}{y} \text{ g}$$

(b) 床面積 20.0 m^2 、天井高さ 2.00 m の密閉された部屋で、 20.0 L の液体窒素を完全に蒸発させた。このときの室内の酸素の体積百分率濃度を求めよ。求め方も記せ。ただし、液体窒素蒸発前の室温は 27°C 、室内の空気は N_2 と O_2 のモル比 $4.00 : 1.00$ の混合気体で、室内の気圧は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。また、気体はすべて理想気体として振る舞い、液体窒素を蒸発させても室内への気体の流入、室外への気体の流出は起こらず、室温も変化しないとする。N = 14.00、O = 16.00、液体窒素の密度は 0.808 g mL^{-1} 、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

部屋の体積は $40 \text{ m}^3 = 40000 \text{ L}$ で、液体窒素蒸発前の部屋に存在する N_2 、 O_2 の物質量はそれぞれ

$$n_{\text{N}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5) \times 40000}{(8.314 \times 10^3) \times 300} \times \frac{4}{5} = 1625 \times \frac{4}{5} = 1300 \text{ mol}, n_{\text{O}_2} = 1625 \times \frac{1}{5} = 325 \text{ mol}$$

揮発する液体窒素の物質量は

$$n_{\text{Liq N}_2} = \frac{0.808 \times 20000}{28} = 577 \text{ mol}$$

$$\text{よって、蒸発後の室内の } \text{O}_2 \text{ の体積百分率 } f_{\text{O}_2} \text{ は、} f_{\text{O}_2} = \frac{325}{(1300+577)+325} \times 100 = 14.76$$

$\therefore 14.8 \text{ vol}\%$

問 4 以下の問に答えよ。

(a) 電池 $\text{Fe} | \text{Fe}^{2+} (0.400 \text{ mol L}^{-1}) || \text{Ni}^{2+} (0.100 \text{ mol L}^{-1}) | \text{Ni}$ の起電力を求めよ。求め方も記せ。

ただし、温度は 25°C 、ファラデー定数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、標準電極電位は以下を、それぞれ用いよ。



電池反応は $\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$ 、 $E^0 = -0.250 - (-0.440) = 0.190 \text{ V}$

$$\text{Nernst 式より、} E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln K = 0.190 - \frac{0.0591}{2} \log K = 0.19 - \frac{0.0591}{2} \log \frac{0.400}{0.100} = 0.190 - 0.0178 = 0.172 \text{ V}$$

(b) 水中の金属イオン $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ と単座配位子 NH_3 との錯体と、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ と多座配位子 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ との錯体とでは、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ との錯体の方が安定度が高い。これは、錯形成反応における“粒子数の増大によるエントロピーの増大”によって説明できる。この場合の粒子数の増大とはどういうことで、それがなぜエントロピーの増大になるのか、を説明せよ。

M^{n+} への en との反応は $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+} + 3\text{en}^- \rightarrow [\text{M}(\text{en})_3]^{n+} + 6\text{H}_2\text{O}$ と書けるので、
反応式上の粒子数（より正しくは系内の全粒子数）が増える。単座配位子との反応では左右辺は同数。

系内の粒子数が増えると、粒子数が増えた分だけ、系内で粒子のとり得る状態数も大きくなる。すなわち、乱雑さが大きくなる。

(c) 市販の X 線回折分析 (XRD) 装置では、金属ターゲットに電子線を照射して特性 X 線を発生させる。Cu ターゲットから発生する $\text{CuK}\alpha$ 線を用いる装置が多い。

(1) XRD で結晶構造を求める原理を説明せよ。

Bragg の式から、各結晶面の面間隔が求まる。各結晶面の面間隔を総合すると、各原子間距離が求まる。原子間距離を総合すると、原子配置すなわち結晶構造が求まる。

(2) 特性 X 線の発生原理を説明せよ。

電子線がターゲットの内殻電子をはじき出し、それを補償するために外殻の電子が内殻に遷移し、外殻と内殻のエネルギー差が特性 X 線として放出される。

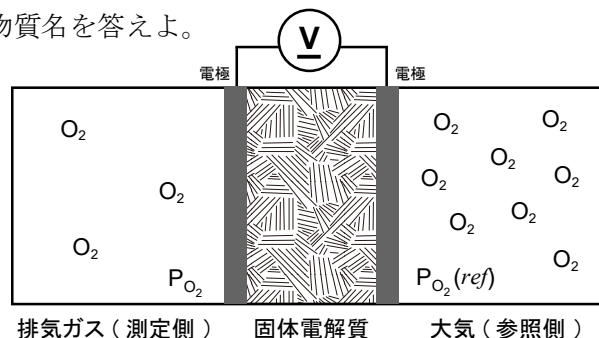
※上記は、各問の解答に含めるべき骨子を示したものである。実際の解答では、図や言葉を補いながら、一つの文章にまとめる必要がある。

問5 以下の問に答えよ。

(a) 右図は酸化物イオン伝導体を固体電解質に用いた酸素センサーを示したものである。

酸素センサーに用いられる代表的な酸化物イオン伝導体の物質名を答えよ。

安定化ジルコニア



(b) 参照側電極と測定側電極での反応をそれぞれイオン反応式で答えよ。

またどちらが正極か負極か答えよ。

参照側電極：正極 $O_2 + 4e^- \longrightarrow 2O^{2-}$

測定側電極：負極 $2O^{2-} \longrightarrow O_2 + 4e^-$

(c) 酸素分圧の差で生じる起電力は次の式で与えられる。一般に何の式と言われるか答えよ。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(ref)}{P_{O_2}}$$

ネルンストの式

(d) この酸素センサーを用いて排ガスを調査したところ、センサーの起電力は 64.6 mV となった。

このとき、排ガス中の酸素濃度は何%であるか、答えよ。ただし、大気中の酸素濃度は 21% とし、センサーは 1000 K で作動しているものとする。なお、気体定数、ファラデー定数はそれぞれ 8.314 [J K⁻¹ mol⁻¹], 96500 [C mol⁻¹] とする。

$$\ln \frac{P_{O_2}(ref)}{P_{O_2}} = \frac{4FE}{RT} = \frac{4 \times 96500 \times 0.0646}{8.314 \times 1000} = 3.00$$

$$e^{3.00} = \frac{P_{O_2}(ref)}{P_{O_2}} \quad P_{O_2} = \frac{P_{O_2}(ref)}{e^{3.00}} = \frac{21\%}{e^{3.00}} = 1.04\% = 1.0\%$$

問6 以下の問に答えよ。

(a) ZnO結晶を構成するカチオンとアニオンの電子配置を答えよ。

カチオン : $\text{Zn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 (4s^0) 3d^{10}$

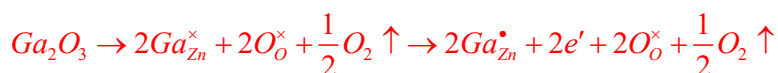
アニオン : $\text{O}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6$

(b) ZnO 結晶の電子構造を考えた場合、価電子帯と伝導帯はどのイオンのどの軌道で主に構成されるかそれぞれ答えよ。

伝導帯 $\text{Zn}^{2+} 4s^0$ 軌道

価電子帯 $\text{O}^{2-} 2p^6$ 軌道

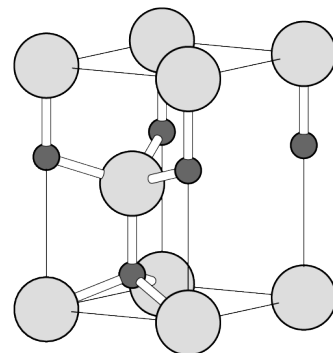
(c) ZnO 結晶中に Ga_2O_3 を添加すると電気伝導性を示すようになる。欠陥方程式を示しながら、キャリアの生成を簡単に説明し、何型の半導体であるか答えよ。



2 価の Zn イオンのサイトに 3 価の Ga イオンが置換し、電荷の中性を保つためキャリアの電子が生成する。

n 型半導体

(d) 六方晶の ZnO 結晶の単位格子は右図のとおりである。何構造と呼ばれるか答えよ。また、ZnO に Ga_2O_3 を添加して ZnO 中の Zn^{2+} 1000 個に対して Ga^{3+} 1 個を置換した。このとき、全ての Ga^{3+} がキャリアを生成すると仮定した場合のキャリア濃度 $n [\text{cm}^{-3}]$ と電気伝導率 $\sigma [\text{Scm}^{-1}]$ を求めよ。ただし、ZnO 結晶の格子定数は、 $a = 3.250 \text{ \AA}$, $c = 5.207 \text{ \AA}$ であり、移動度は $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とする。なお、電子の電気量は $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ である。



ウルツ鉱構造

$$V = \frac{a \times \sqrt{3} a}{2} \times c = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c, \quad Z = 2$$

$$n = \frac{Z}{V} \times \frac{1}{1000} = \frac{Z}{\frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c} \times \frac{1}{1000} = \frac{4}{\sqrt{3} (3.250 \times 10^{-8})^2 \cdot 5.207 \times 10^{-8}} \times \frac{1}{1000}$$

$$= \frac{4}{\sqrt{3} (3.250)^2 \cdot 5.207} \times 10^{24-3} = \frac{4}{\sqrt{3} (3.250)^2 \cdot 5.207} \times 10^{21} = 0.0420 \times 10^{21} = 4.20 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma = ne\mu = 4.20 \times 10^{19} \times 1.602 \times 10^{-19} \times 100 = 673 \text{ Scm}^{-1}$$