

2021 年 度
大 学 院 入 学 試 験 問 題
化 学 2 (無機化学)
問 題 番 号 C2
解 答 時 間 40 分

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、問題文を見ないこと。
2. 解答用紙 5 枚および下書用紙 1 枚を使用すること。
3. 解答用紙および下書用紙の裏面の使用は禁止する。
4. すべての解答用紙および下書用紙の上方の指定された箇所に、受験番号を忘れずに記入すること。
5. 日本語または英語で解答すること。
6. 解答は解答用紙の実線の内側に記入すること。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 日本語の問題文は 5-8 ページ、英語の問題文は 9-12 ページに書かれている。
9. 問題文のスクロール、拡大および縮小はしてよい。キーボード操作は禁止する。

ネットワークトラブルが生じた場合でも解答を続けること。

2021

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry 2 (Inorganic Chemistry)

Problem Number C2

Answer Time 40 minutes

GENERAL INSTRUCTIONS

- 1. Do not look at the Problems until the start of the examination has been announced.**
- 2. Use 5 Answer Sheets and 1 Draft Sheet.**
- 3. Do not use the back faces of the Answer Sheets or the Draft Sheet.**
- 4. Fill in your examinee number in the designated places at the top of all the Answer Sheets and the Draft Sheet.**
- 5. Answers must be written in Japanese or English.**
- 6. Answers must be marked within the solid frame on the Answer Sheets.**
- 7. Any Answer Sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.**
- 8. The Problems are described in Japanese on pages 5-8 and in English on pages 9-12.**
- 9. Scrolling, expansion and reduction of the Problems are permitted. Keyboard operation is prohibited.**

Continue the answer even if network trouble occurs.

化学 2 (無機化学)

問 I, II, III, IV のすべてに答えよ。

- I. ポロニウムに関する以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

$$\log_{10}2 = 0.30, \log_{10}3 = 0.48, \log_{10}5 = 0.70$$

1. 図 2.1 に示すポロニウム結晶はどのブラベ格子に属するか記せ。
2. 図 2.1 に灰色で示す面 A のミラー指数 (hkl) を示せ。
3. ポロニウムは α 崩壊により、 α 粒子と鉛を生成する。 α 粒子に含まれる陽子と中性子の数をそれぞれ示せ。
4. ポロニウム 210 の α 崩壊は 1 次反応で進行し、その半減期は 138 日である。ポロニウム 210 の 99.9% が鉛に変化するのに必要な日数を示せ。

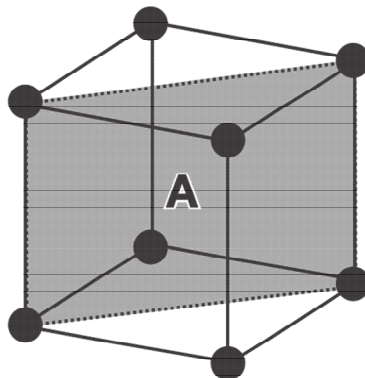


図 2.1

次のページに続く。

II. 図 2.2 に示すダニエル電池について、以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

原子量：O, 16.0; S, 32.1; Cu, 63.5; Zn, 65.4

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

1. 正極および負極の半反応式をそれぞれ示せ。
2. 0.965 A の電流を 10 分間流すと、正極の重量が増加した。増加した重量を求めよ。
3. 水溶液中の ZnSO_4 もしくは CuSO_4 のどちらかの濃度を高めることで、より長時間放電することができる。長時間放電のために有効な化合物はどちらかを選べ。また、それを選んだ理由を簡潔に説明せよ。

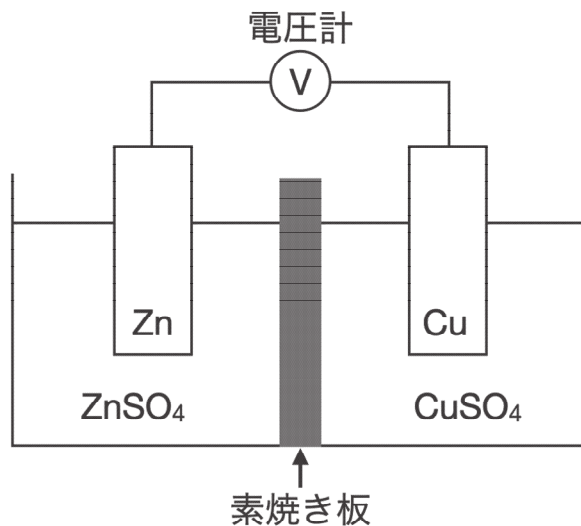


図 2.2

次のページに続く。

III. 金属錯体の水溶液に関する以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

原子番号：Cr, 24; Co, 27

1. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ の色の起源となる電子遷移の機構について簡潔に説明せよ。
2. $[\text{CrO}_4]^{2-}$ の色の起源となる電子遷移の機構について簡潔に説明せよ。
3. $[\text{CrO}_4]^{2-}$ の色の起源となる光の吸収のモル吸光係数は、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ のそれよりも大きい。この理由を簡潔に説明せよ。
4. $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ による $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の還元反応における反応速度は、 $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ の順序で減少する。この理由を簡潔に説明せよ。

次のページに続く。

IV. 図 2.3 に示す有機金属錯体に関する以下の問いに答えよ。必要であれば、以下の値を用いよ。

原子番号：Zr, 40; Ir, 77; Pt, 78

1. 錯体 **A**, **B**, **C**, **D** における各金属の価電子数を示せ。
2. 錯体 **A**, **B** を比較して、配位しているエチレンの C=C 結合の距離はどちらが長い。その理由を Dewar–Chat–Duncanson モデルを描き簡潔に説明せよ。
3. 錯体 **C** は、錯体 **D** と異なる反応機構で水素分子を活性化する。この違いが生じる理由を、それぞれの反応機構を描き簡潔に説明せよ。

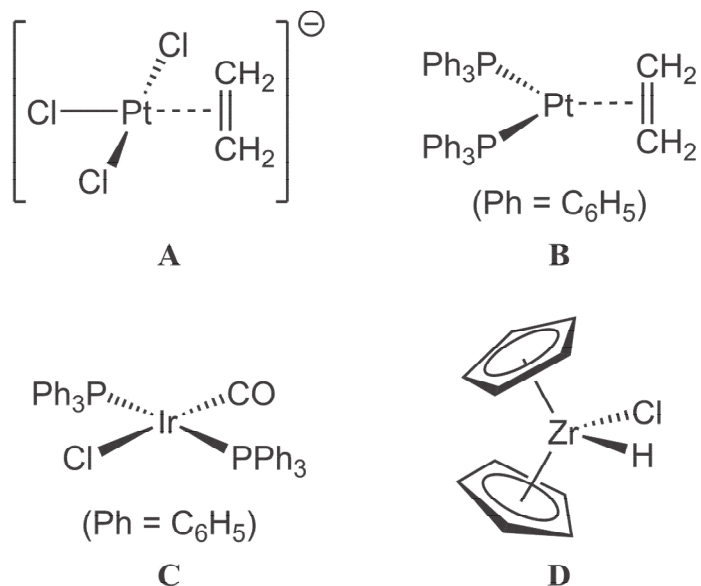


図 2.3

Chemistry 2 (Inorganic Chemistry)

Answer all Questions I, II, III, and IV.

I. Answer the following questions on polonium. If necessary, the following values can be used.

$$\log_{10}2 = 0.30, \log_{10}3 = 0.48, \log_{10}5 = 0.70$$

1. Give the name of the Bravais lattice to which the polonium crystal shown in Figure 2.1 belongs.
2. Give the Miller index ($h k l$) of Plane A, colored in gray, shown in Figure 2.1.
3. Polonium produces α particles and lead through α decay. Give the numbers of protons and neutrons in an α particle.
4. The α decay of polonium-210 proceeds as the first order reaction, and the half-life is 138 days. Calculate the number of days required for 99.9% of polonium-210 to change to lead.

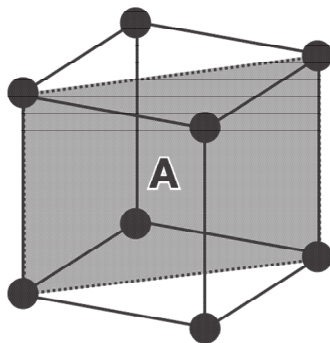


Figure 2.1

Continued on the next page.

II. Answer the following questions on the Daniel cell shown in Figure 2.2. If necessary, the following values can be used.

atomic weights: O, 16.0; S, 32.1; Cu, 63.5; Zn, 65.4

Faraday constant: $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

1. Express separately the anode and cathode half-reactions.
2. The weight of the cathode increased when a current of 0.965 A was flowed for 10 minutes. Calculate the increased weight.
3. By increasing the concentration of either ZnSO_4 or CuSO_4 in an aqueous solution, it is possible to discharge for a longer time. Select which compound is effective for the longer-time discharge. Also, explain the reason for your selection briefly.

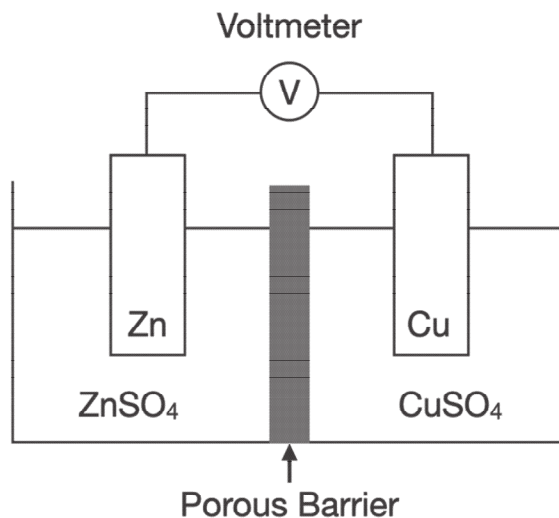


Figure 2.2

Continued on the next page.

III. Answer the following questions on aqueous solutions of metal complexes. If necessary, the following values can be used.

atomic numbers: Cr, 24; Co, 27

1. Briefly explain the mechanism of the electronic transition that is responsible for the color of $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$.
2. Briefly explain the mechanism of the electronic transition that is responsible for the color of $[\text{CrO}_4]^{2-}$.
3. The molar extinction coefficient of the absorption of light that is responsible for the color of $[\text{CrO}_4]^{2-}$ is larger than that of $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. Explain the reason for this briefly.
4. In the reduction reaction of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) by $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, the reaction rate decreases in the order of $\text{X} = \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Explain the reason for this briefly.

Continued on the next page.

IV. Answer the following questions on the organometallic complexes shown in Figure 2.3. If necessary, the following values can be used.

atomic numbers: Zr, 40; Ir, 77; Pt, 78

1. Give the number of valence electrons of the metals for the complexes **A**, **B**, **C**, and **D**.
2. In comparison between complexes **A** and **B**, which C=C bond distance of coordinated ethylene is longer? Briefly explain the reason for your answer by illustrating the Dewar–Chat–Duncanson model.
3. Complex **C** activates molecular hydrogen in a different reaction mechanism than complex **D**. Briefly explain the reason why this difference occurs by illustrating each reaction mechanism.

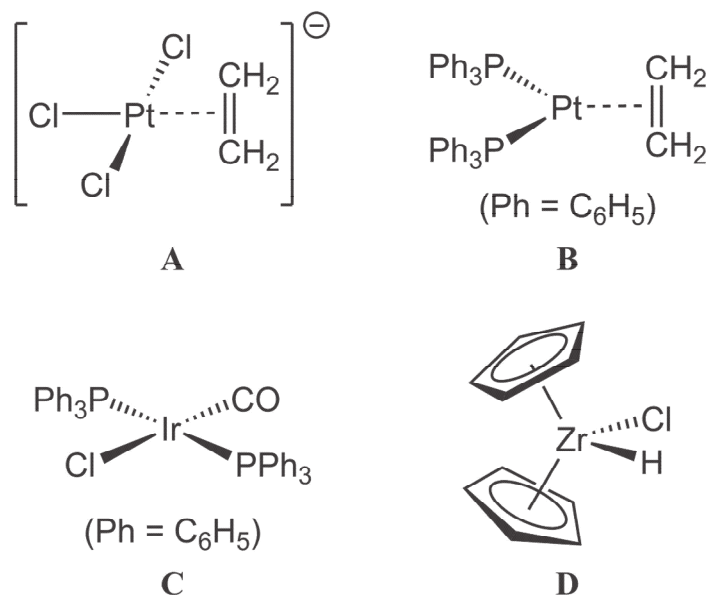


Figure 2.3