

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
物質生命工学専攻
物質応用化学系

平成18年度入学学力試験問題
専門科目 無機化学

(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

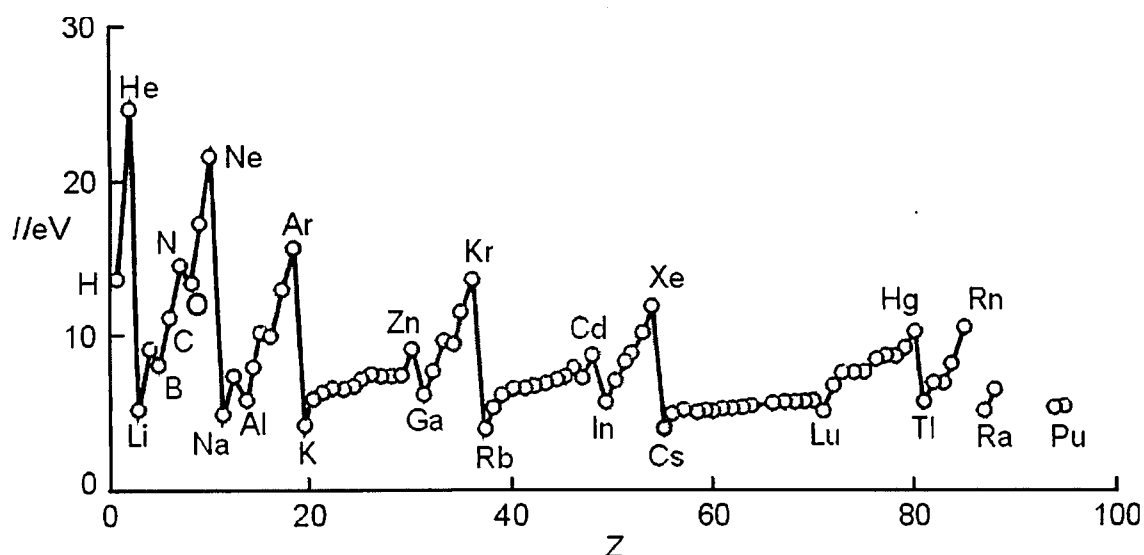
無機化学

問題 1

(40点)

次の文章を読んで各問に答えよ。

下図に示すように第一イオン化エネルギーは、周期表全体にわたって規則的に変化し、同一周期内では全体として有効核電荷の増加に伴い大きくなる傾向があるが、一部例外もある。



- (1) Li 原子の電子配置を、 $[\text{He}](2s)^1$ のようにあらわすとき、Al の基底状態の電子配置を示せ。
- (2) Mg の第一イオン化エネルギーが Al の第一イオン化エネルギーよりも大きい理由を述べよ。
- (3) N の第一イオン化エネルギーが O の第一イオン化エネルギーよりも大きい理由を述べよ。
- (4) 有効核電荷とはなにか説明せよ。

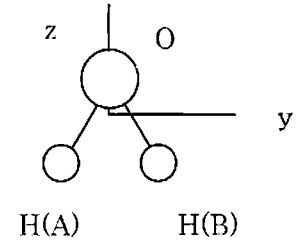
無機化学

問題 2

(40点)

水分子の分子軌道と振動について、点群 C_{2v} の指標表を参照して以下の問いに答えよ。

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y zx
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x yz



I、指標表と分子軌道について以下の(1)~(4)に答えよ。

- (1) z 軸はどの対称型に属するか (指標表からは除いてある)。
- (2) H_2O の 2 つの H をそれぞれ A、B とする。それぞれの 1s の線形結合

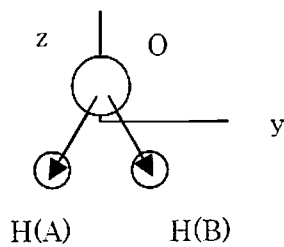
$$\phi_+ = \phi_{A1s} + \phi_{B1s}$$

$$\phi_- = \phi_{A1s} - \phi_{B1s}$$

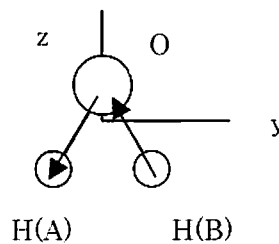
に、 $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$ の対称操作を行ったときの符号変化を 1 (変化なし)、-1 (逆符号) で答えよ。

- (3) ϕ_+, ϕ_- の対称型は何か。
- (4) 酸素の $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ のうち、 ϕ_+, ϕ_- と結合し分子軌道に寄与するものはそれぞれどれか。

II 下の図は、OH の対称伸縮、逆対称伸縮を示す。以下の(5)~(8)に答えよ。



対称伸縮



逆対称伸縮

- (5) 対称伸縮に $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$ の対称操作を行ったときの符号変化を 1 (変化なし)、-1 (逆符号) で答えよ。
- (6) 逆対称伸縮に $E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$ の対称操作を行ったときの符号変化を 1 (変化なし)、-1 (逆符号) で答えよ。
- (7) (5) (6) より、対称伸縮、逆対称伸縮の対称型は何であるといえるか。
- (8) 対称伸縮、逆対称伸縮はそれぞれ、赤外活性であるか、ラマン活性であるかどうか判定せよ。

無機化学

問題 3

(40点)

17族元素について設問(1)から(4)に答えよ。

- (1) Clの単核オキソ酸を2つとり上げ、そのLewis構造と化合物名を示すとともにClの酸化数を答えよ。なお化合物名は、日本語表記でも英語表記でもよい。
- (2) 次の4種類のハロゲン化水素 HF, HCl, HBr, HIのうち、HFのみが弱酸であり他は強酸である。この理由を説明せよ。
- (3) 水中においてHBrとHIの酸の強さをはかる実験を試みたが、その強さを区別することはできなかった。水中ではなぜ区別することが出来なかったのか、その原因を述べるとともに、HBrとHIの酸としての強さを区別する方法を考案せよ。
- (4) ハロゲン化銀の25°Cにおける水中の溶解度積を表1に示す。フッ化銀の溶解度積が他のハロゲン化銀と比べて大きい理由を述べよ。

表1 ハロゲン化銀の溶解度積

ハロゲン化銀	溶解度積 (mol/l) ²
AgF	205
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	5.2×10^{-13}
AgI	8.3×10^{-17}

無機化学

問題 4

(40点)

化学反応を用いて電流を発生させるような電気化学的なセルをガルバニセル (galvanic cell) と呼ぶ。ガルバニセルは2つの半セル(半電池)が対をなした構造をもつ。この2つの半セルで起こるセル反応が下記の反応式で表され、このガルバニセルを 25°C、 Cd^{2+} の濃度を 0.001M、 Fe^{2+} の濃度を 0.1M とした条件下で使うとき以下の各問に答えよ。なお、 $2.303RT/F = 0.059 \text{ V}$ とする (R は気体定数、T は温度、F はファラデー定数)。

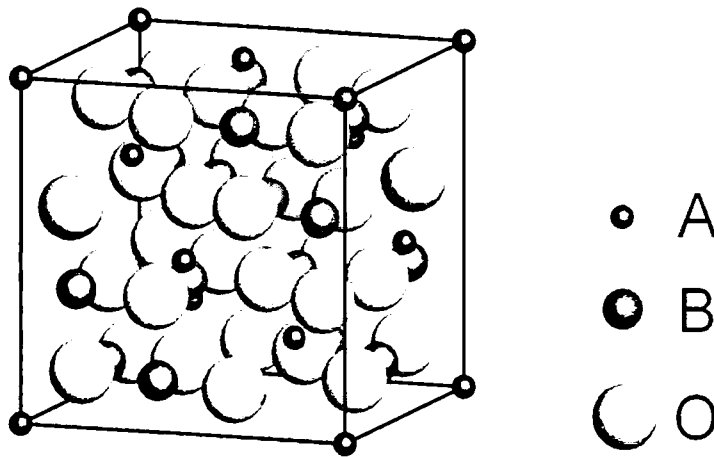


- (1) 半セルの電位をそれぞれ計算し、有効数字2桁で答えよ。
- (2) このガルバニセルの電池反応を反応の方向を明示して示し、その電圧を求めよ。
- (3) 各電極の極性を答えよ。
- (4) この電池反応の平衡定数を示せ。なお、平衡定数は対数表記あるいは指数表記でよい。
- (5) このガルバニセルの模式図を示せ。

問題 5

(40点)

一般式 AB_2O_4 で表されるスピネル型構造は、図に示すように O^{2-} イオンの **a** 配列と、その四面体隙間の **b** を占める A カチオン、および八面体隙間の **c** を占める B カチオンから構成されている。そして、カチオンの占有位置を強調したい場合には、 $A[B_2]O_4$ のように八面体隙間に入る化学種を [] に入れて書き、これを正スピネルと呼ぶ。一方、カチオン配分が $B[AB]O_4$ のようになっている化合物もあり、これは逆スピネルと呼ばれる。



- (1) 文章中の空欄 **a** ~ **c** に入る適切な語句、または数字を記せ。
- (2) $FeCr_2O_4$ は、正スピネル構造をとる。正スピネル構造中の Fe および Cr イオンについて、各イオンの 3d 軌道エネルギー準位図を示し、そこに 3d 電子を配置せよ。Fe と Cr の原子番号は、それぞれ $Z=24$ と $Z=26$ であり、スピネル構造の O^{2-} イオンは弱い配位子場を与えることが知られている。
- (3) $MnCr_2O_4$ の構造は、正スピネル型と逆スピネル型のどちらであると思われるか。結晶が正スピネルとなる場合と逆スピネルとなる場合のそれぞれについて、配位子場安定化エネルギーを計算し、安定な構造を推測せよ。
- (4) スピネル結晶の X 線回折パターンを測定した場合、(200) 反射は出現するか。解答用紙にスピネル単体格子の (200) 面を図示し、消滅則の有無を考察せよ。