

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19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

Zn および Zr とその化合物に関して以下の問いに答えよ。 (50点)

- (1) ${}_{30}\text{Zn}$ 、 ${}_{40}\text{Zr}$ および Zn^+ 、 Zr^{3+} の基底状態電子配置を示せ。ただし、 ${}_{18}\text{Ar}$ 、 ${}_{36}\text{Kr}$ の電子配置を $[\text{Ar}]$ 、 $[\text{Kr}]$ の様にまとめ、2s 軌道に 2 個の電子が入ることを $(2s)^2$ の様に表せ。
- (2) Zr は Ti(第 4 周期)、Hf(第 6 周期)と同じ族に属する。それは何族か？
- (3) Zr の原子半径に比べ、Ti、Hf の原子半径は小さい。このうちランタノイド収縮により説明できる原子半径の関係は Zr とどちらの原子との関係か？また、ランタノイド収縮について簡単に説明せよ。
- (4) ZnS と ZrO_2 の結晶構造がそれぞれ閃亜鉛鉱型構造、螢石型構造とする。 S^{2-} および Zr^{4+} が作る骨格は同じである。その構造名を答えよ。
- (5) (4) の骨格の 4 配位空間 (4 面体隙間) に Zn^{2+} および O^{2-} が入り、それぞれの結晶構造が構成される。骨格中の 4 配位空間の数とそれぞれの結晶構造中に収容されるイオンの充足割合を説明せよ。
- (6) 螢石型構造中の Zr^{4+} の配位数はいくつか。
- (7) Zr^{4+} のイオン半径は、 O^{2-} が (6) で答えた数配位して安定となるイオン半径に比べ、やや小さいため、実際の ZrO_2 は歪んだ構造をしている。歪みのない螢石型構造をとらせるため他のイオンを置換固溶させることがある。固溶させるイオンを同じ第 5 周期から選ぶとすると、それは ${}_{39}\text{Y}^{3+}$ と ${}_{41}\text{Nb}^{5+}$ の何れであると考えられるか？ただし、イオン化しても原子半径の大小関係が保持されると仮定して考えよ。

無機化学

問題 2

(50点)

二原子分子の分子軌道に関する以下の問に答えよ。

- (1) O_2 分子の分子軌道エネルギー準位図を示せ。
- (2) 酸素分子 O_2 と超酸化物イオン O_2^- の結合次数はそれぞれいくらか。
- (2) 酸素分子が常磁性を示す理由をのべよ。
- (4) HF の σ 軌道 ψ を各原子軌道を用いてあらわせ。ただし HF の分子軌道を作るのに使える原子軌道は H の 1s 軌道 (ϕ_{1s}) と F の 2s 軌道 (ϕ_{2s}) および 2p 軌道 (ϕ_{2px} , ϕ_{2py} , ϕ_{2pz}) である。
- (5) HF の分子軌道エネルギー準位図を示せ。
- (6) HF が極性分子である理由を分子軌道エネルギー準位図を使って説明せよ。

無機化学

問題 3

(50 点)

よく知られた実験である金属イオンの定性分析は、金属イオンの水溶液中での挙動が HSAB 則と関連付けられることを示すとともに、単純に HSAB 則では説明できない点も含んでいる。

ここに鉄(III)、銅(II)、マンガン(II)、カルシウム(II)、銀(I)、ナトリウム(I)が含まれる水溶液がある。この水溶液について、以下の5つの実験操作を行った。

- 実験操作 1 この水溶液に希塩酸を加え、その後ろ過した。
- 実験操作 2 実験操作 1 で得たろ液に硫化水素を十分に吹き込んだ。その後ろ過した。
- 実験操作 3 実験操作 2 で得たろ液を煮沸してから希硝酸を加えた。冷えてからアンモニア水を加え、その後ろ過した。
- 実験操作 4 実験操作 3 で得たろ液に硫化水素を十分に吹き込んだ。その後ろ過した。
- 実験操作 5 実験操作 4 で得たろ液に炭酸アンモニウム水溶液を加え、その後ろ過した。

これらの実験操作に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 実験操作 2 で生成した黒色沈殿を、濃硝酸に加熱しながら溶かした後、アンモニア水を加えると深青色の水溶液となった。生成した深青色の化学種を分析したところ、金属イオンに、窒素を含む分子 4 つと、酸素を含む分子 2 つが配位した錯体 A であることがわかった。錯体 A の立体構造を図示せよ。
- (2) 錯体 A の金属中心の結合長について、Jahn-Teller 効果を考慮して説明せよ。
- (3) 錯体 A の構造として、窒素を含む分子 6 つが配位した構造も考えられるが、実際には(1)で述べた組成をもつ。この理由を錯体の逐次生成定数の観点から説明せよ。
- (4) 実験操作 4 では、実験操作 2 と同様の操作をしているにもかかわらず、実験操作 2 の場合とは別の金属イオンが沈殿する。この現象が起きる理由を、実験操作 2 と 4 における硫化水素の水溶液中の挙動の違いと HSAB 則に着目して説明せよ。
- (5) 実験操作 1 における沈殿の生成は、HSAB 則には適合しない現象である。それにもかかわらず白色沈殿が生成する理由はいくつか考えられる。そのひとつの理由を、用語「溶解度積」を文章中に用いて説明せよ。
- (6) 実験操作 1 から 5 でろ取した化合物をそれぞれ化学式で答えよ。

