

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20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

(50点)

窒素原子・窒素イオンおよびこれらを含む単体、化合物に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 窒素原子の基底状態の電子配置を次の硫黄の例にならって書け。  
例、S: [Ne](3s)<sup>2</sup>(3p<sub>x</sub>)<sup>2</sup>(3p<sub>y</sub>)<sup>1</sup>(3p<sub>z</sub>)<sup>1</sup>
- (2) 窒素の第一イオン化エネルギーは酸素と比べて大きい。この理由を簡単に述べよ。
- (3) N<sub>2</sub>分子の基底状態の電子配置を示せ。ただし、酸素分子のそれは、  
O<sub>2</sub>: (1σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>(1σ<sub>u</sub>)<sup>2</sup>(2σ<sub>g</sub>)<sup>2</sup>(1π<sub>u</sub>)<sup>4</sup>(1π<sub>g</sub>)<sup>2</sup>  
である。
- (4) イオン化過程 N<sub>2</sub>+e<sup>-</sup>→N<sub>2</sub><sup>-</sup> に伴って、結合次数と結合距離はどのように変化するか説明せよ。
- (5) アンモニア NH<sub>3</sub> の属する C<sub>3v</sub> 指標表を下に示す。二重に縮退した軌道を全て挙げよ。

C <sub>3v</sub>	E	2C <sub>2</sub>	3σ <sub>v</sub>	h=6		
A <sub>1</sub>	1	1	1	z	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> , z <sup>2</sup>	
A <sub>2</sub>	1	1	-1	R <sub>z</sub>		
E	2	-1	0	(x,y)	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> )	(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> , xy)
				(zx, yz)		

- (6) 2p<sub>x</sub> と 2p<sub>z</sub> 軌道の対称型を述べよ。
- (7) アンモニア中の三つの水素の 1s 軌道の線形結合 φ<sub>1</sub>=φ<sub>A1s</sub>+φ<sub>B1s</sub>+φ<sub>C1s</sub> の対称型を述べよ。またそのように判断した理由を簡単に述べよ。
- (8) φ<sub>1</sub> と対称適合線形結合することができる窒素の原子軌道を全て挙げよ。

## 無機化学

### 問題 2

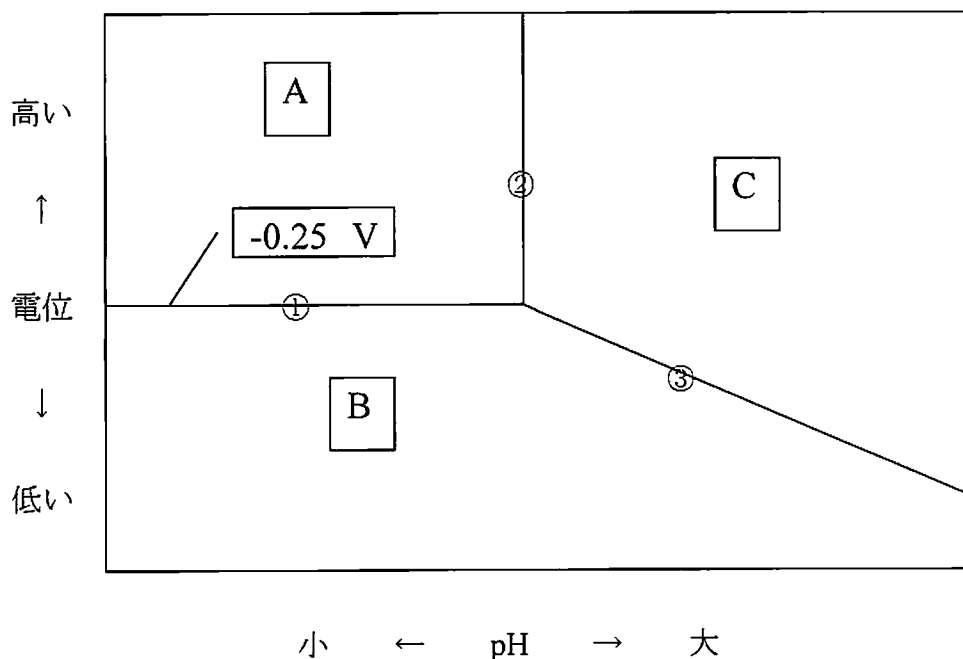
(45点)

図は未完成のニッケルの電位-pH図である. 図を参考にして各問いに答えよ. ただし, ニッケルは, 金属(Ni), 2価イオン( $\text{Ni}^{2+}$ ), 水酸化物( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )の3つのどれかの状態でのみ存在できるとする. なお, 図中の線①, ②, ③は, いずれも金属イオン濃度が  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  のときに対応するものである.

必要ならば, 以下の数値, 変換式を用いよ.

$$\text{水のイオン積 } K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$25^\circ\text{C} \text{において, } (RT/F) \ln A = 0.059 \log A \text{ (V)}$$



- (1) 化学種 A, B, C はそれぞれ何か答えよ.
- (2) 線①に対応する電位は, 図に示すように  $-0.25 \text{ V}$  ( $25^\circ\text{C}$ , 標準水素電極基準) である. この線①に対応する還元半反応を示せ. またその半反応に対する Nernst 式を示せ. なお, 活量の代わりに濃度を用いること.
- (3) 水酸化ニッケルの溶解度積  $K_{sp} (= [\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2)$  を  $10^{-15} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$  とするとき, 線②を pH 軸まで延長したとき交点の pH の値はいくらになるか.
- (4) 線③に対応する還元半反応を示せ.
- (5) ニッケルイオン濃度が  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH が 5 のとき, 黒鉛電極を浸漬して電位を  $-0.35 \text{ V}$  に設定すると電極の表面ではニッケルはどのような状態で存在するか, 理由と共に答えよ.

## 無機化学

問題 3

(45点)

酸と塩基に関する以下の設問に答えよ。

- (1) 酸と塩基の定義としてよく知られているのは、S. A. Arrhenius の定義である。この定義を説明し、その適用限界を述べよ。
- (2) 上記の S. A. Arrhenius の定義を拡張した J. N. Brønsted の定義を、具体的な化合物を挙げて説明せよ。
- (3) 上記の J. N. Brønsted の定義をさらに拡張した定義が、G. N. Lewis により提唱された。この G. N. Lewis の定義を説明せよ。
- (4) J. N. Brønsted の定義では酸塩基反応とは呼べないが、G. N. Lewis の定義では酸塩基反応と呼べる反応を一例挙げ、イオン反応式あるいは化学反応式で答えよ。
- (5) J. N. Brønsted の定義による酸のなかに、単核オキソ酸と呼ばれる化合物群がある。この単核オキソ酸の具体例を一例挙げ、化学式で答えよ。
- (6) 単核オキソ酸の強度は2つの経験則にまとめられている。この2つのうち、逐次酸解離定数に関する経験則を、具体的な単核オキソ酸を挙げて定性的に説明せよ。

## 無機化学

問題 4

(60点)

カリウムと遷移金属(M)の複フッ化物である  $\text{KMf}_3$  の結晶は、 $\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$  の場合、近似的にすべてがペロブスカイト型構造をとることが知られている。 $\text{KMf}_3$  結晶の単位格子を、ペロブスカイト型構造で近似した場合の格子定数ならびに晶系を表に示す。以下の問に答えよ。

単位 Å

M		Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
格子定数	a	4.27	4.19	4.12	4.07	4.01	4.14	4.06
	c	4.00	—	—	—	—	3.92	—
晶系		正方晶	立方晶	立方晶	立方晶	立方晶	正方晶	立方晶

(1) ペロブスカイト型構造中の各原子の分率座標は、次の通りである。ペロブスカイト型構造の単位格子を図示せよ。

K: 0, 0, 0

M: 1/2, 1/2, 1/2

F: 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0

(2) ペロブスカイト型構造において、遷移金属イオンに対するフッ化物イオンの配位数を求めよ。

(3) 立方晶ペロブスカイト構造中の遷移金属イオンの 3d 軌道のエネルギー準位図を示せ。また、3d 軌道のエネルギー準位が、解答した図のようになる理由を説明せよ。

(4)  $\text{KMf}_3$  結晶( $\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ )のそれぞれについて、遷移金属イオンとそれに配位した全てのフッ化物イオンの間の平均原子間距離(平均 M-F 距離)を求め、平均 M-F 距離を遷移金属イオン(M)の 3d 電子数に対してプロットした図を作成せよ。

(5)  $\text{KMf}_3$  結晶の平均 M-F 距離が、3d 電子数に対して(4)で示したような変化を示す理由を説明せよ。

(6) 常磁性状態にある  $\text{KMf}_3$  結晶( $\text{M}=\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ )の中で、もっとも大きな磁気モーメントを持つ化合物はどれか、その理由とともに答えよ。

(7)  $\text{KCrF}_3$  および  $\text{KCuF}_3$  結晶が、正方晶となる理由を説明せよ。