

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21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)

以下の問いに答えよ。

- (1) 水素様原子の 2s 軌道および 2p 軌道の動径分布関数を図示せよ。
- (2) O 原子の 2s 電子の有効核電荷は 4.49 であるのに対し、2p 電子の有効核電荷は 4.45 である。この違いを説明せよ。
- (3) 2 個の価電子をもつ  $\text{Li}_2$  の電子配置は、 $\text{Li}_2:(1\sigma_g)^2$  となる。これにならい、 $\text{O}_2^-$  (超酸化物イオン) の電子配置を示せ。
- (4)  $\text{O}_2^-$  (超酸化物イオン) の分子軌道エネルギー準位図を図示せよ。
- (5)  $\text{O}_2^-$  (超酸化物イオン) の結合次数はいくらか。
- (6)  $\text{O}_2$  (酸素分子)、 $\text{O}_2^-$  (超酸化物イオン)、 $\text{O}_2^{2-}$  (過酸化物イオン) の結合長の順序を予測せよ。

## 無機化学

### 問題 2

(50点)

二種類の原子からなる分子の構造に関連した以下の問題に答えよ。

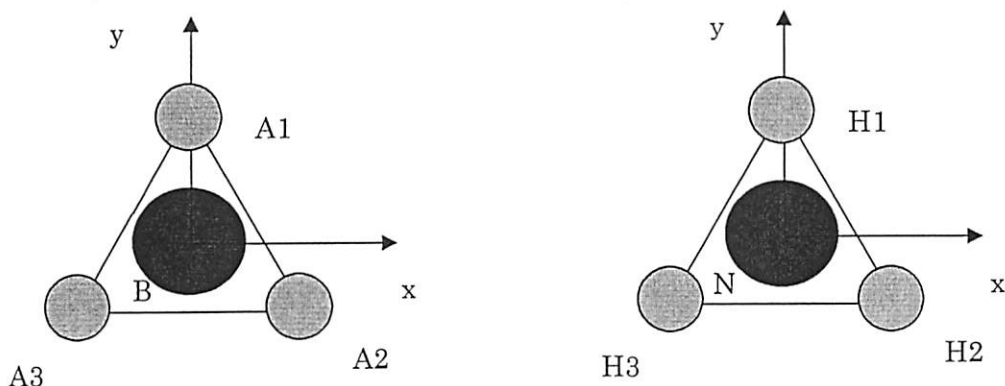


図1  $D_{3h}$ 、 $C_{3v}$ 群に属する分子の投影図。 図2  $\text{NH}_3$ 分子の投影図。

- (1) 2つの分子はA原子3個、B原子1個から構成されており、A原子、A1、A2、A3は正三角形を形づくるとする。図1のようにこの正三角形をx y平面におき、その重心をz軸の原点、A1をy軸上におくと、二つの分子のB原子はともにz軸上にあった。これらの分子の点群は、 $D_{3h}$ と $C_{3v}$ に帰属された。それぞれの分子のB原子の位置を区別して述べよ。
- (2) (1)で $D_{3h}$ 群に属する分子の振動の自由度をx y平面内と面外に分けて考えた。「面外では4個の原子についてz軸方向にのみ移動が許されるので、原子変位の自由度は4個であるが、x軸、y軸回りの回転の自由度2個とz方向の並進の自由度1個を差し引き1個が面外の振動の自由度である。」これにならって面内の振動の自由度を求めよ。
- (3) アンモニア分子  $\text{NH}_3$ の属する点群の指標表の一部を以下に示す。アンモニア分子の属する点群は何か。

?	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$
$A_1$	1	1	1	$z$ $x^2+y^2$ $z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$
$E$	2	-1	0	$(x, y)$ 、 $(R_x, R_y)$ $(x^2-y^2, xy)$ $(zx, yz)$

- (4)  $\text{NH}_3$ 分子の3つの水素を図2のようにそれぞれH1、H2、H3とするとそれらの1s軌道の線形結合は、  
 $\phi_1 = \phi_{H1s} + \phi_{H2s} + \phi_{H3s}$      $\phi_2 = 2\phi_{H1s} - \phi_{H2s} - \phi_{H3s}$      $\phi_3 = \phi_{H2s} - \phi_{H3s}$   
 で表される。 $\phi_1$ に $E$ 、 $C_3$ 、 $\sigma_v$ の対称操作を行ったときの符合変化(1:変化無し、-1:逆符合)を示し、対称型を決定せよ。
- (5)  $\phi_1$ 、 $\phi_2$ 、 $\phi_3$ のうち窒素の $2p_y$ 軌道と結合し分子軌道に寄与するものを全て示せ。



## 無機化学

### 問題 4

(50点)

塩化クロム(III)のアンモニア錯体には、色の異なる4種類の化合物A~Dが存在し、それら化合物の水溶液に硝酸銀を加えると、異なった量の塩化銀が沈殿した。また、化合物C、Dには、それぞれ幾何異性体が存在する。

	化学式	色	塩化銀の沈殿量	異性体の数
化合物 A	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	黄	3	0
化合物 B	$\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	赤	2	0
化合物 C	$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	紫	1	1
化合物 D	$\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	青	0	1

- (1) 化合物A~Dにおいて $\text{Cr}^{3+}$ イオンの配位数は全て等しい。化合物A~Dの立体構造をそれぞれ図示せよ。ただし、異性体が存在する場合は、両方の構造を図示すること。
- (2) 化合物Aのクロム(III)イオンについて、化合物中の3d軌道エネルギー準位図を示し、エネルギー準位がそのようになる理由を3d軌道の形に基づき説明せよ。
- (3) 化合物Bの場合、クロム(III)イオンの3d軌道エネルギー準位図はどのようになるか。化合物Aの場合と比較して答えよ。
- (4) 化合物A~Dにおいて、化学式中の $\text{NH}_3$ 数が変化すると、化合物の色は系統的に変化している。化合物の色が変化する理由を定性的に説明せよ。
- (5) 図は、化合物Aの水溶液の可視吸収スペクトルである。(2)の3d軌道エネルギー準位図を用いて、図のスペクトルの形を説明したい。どのように考えれば、スペクトルの形を説明できるか、その考え方を述べよ。

