

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22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)

以下の文章を読んで、各問に答えよ。

イオン結晶は点電荷が規則正しく三次元的に配列したものとみなせる。0 K、常圧の条件でイオンが無限に離れた状態から集まって結晶を作るときに放出されるエネルギーは、(イ)と呼ばれ、結晶内の静電引力と反発力のすべてを合計することで求められる。このうち、イオン間の静電的相互作用に関する項 E_e は、次式のように、イオンの持つ電荷 Z や最近接イオン間の距離 r や定数 A を用いて表される。

$$E_e = -\frac{N_A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A$$

一方、反発力エネルギー E_r はイオンの電子雲同士の反発に起因するものであり、Mayer はイオンの電子配置に依存するパラメーター n を用いて次のように表されると考えた。ここで、 B は定数である。

$$E_r = \frac{B}{r^n}$$

(イ) は E_e と E_r の和であるので、適切な静電モデルを用いれば算出することは可能であるが、これを直接測定することは難しい。ここで、反応のエンタルピーはその経路によらないという Hess の法則を適用すると、(ロ) とよばれる過程を構成することができ、(イ) を間接的に求めることができる。

- (1) (イ) (ロ) に適切な用語を当てはめよ。
- (2) NaCl の構造を図示せよ。
- (3) 定数 A のことをなんと呼ぶか
- (4) 定数 A はイオン結晶の構造に依存する。NaCl を例に取り、幾何学的に A を算出するための手順を述べよ。なお、 A の数値を示す必要はない。
- (5) NaCl についての (ロ) を図示せよ。
- (6) 以下に示すデータを用いて、NaCl の (イ) を算出せよ。

| | $\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|------------------------|---------------------------------------|
| Na(s)の昇華 | +108.4 |
| Na(g)のイオン化 | +495.4 |
| Cl ₂ (g)の解離 | +241.8 |
| Cl(g)への電子の付加 | -348.5 |
| NaCl(s)の生成 | -410.9 |

無機化学

問題 2

(50点)

下の図は酸素原子を○、亜鉛原子を●として酸化亜鉛の単位格子を描いたものである。以下の問いに答えよ。

必要であれば、アボガドロ数： A 、Zn の原子量 65、O の原子量 16 を用いよ。また $\sqrt{3}$ 、 $\sqrt{2}$ はそのまま用いること。

- (1) 酸化亜鉛がとる図のような構造はなんと呼ばれるか？
- (2) 酸素原子のみからなる構造はなんと呼ばれるか？
- (3) 亜鉛原子の配位数を答えよ。
- (4) 単位格子中に酸素原子および亜鉛原子はそれぞれ何個含まれるか。
- (5) 単位格子の底面の一辺の長さを a 、高さを c として、単位格子の体積 V を表せ。
- (6) 酸化亜鉛の密度を V 、 A および与えられた数値を用いて表せ。
- (7) 酸化亜鉛の亜鉛位置を、アルミニウムで置換したとき導電性が向上し半導体となった。電荷担体は何であると推定されるか。またバンド中にアルミニウムが作る不純物準位はなんと呼ばれるか。

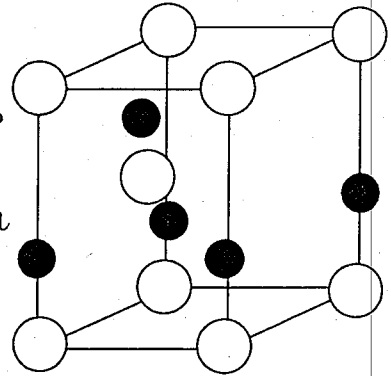


図 酸化亜鉛の単位格子の模式図

無機化学

問題 3

(50点)

酸化と還元に関する以下の問題に答えよ。

- (1) 右図の Frost 図は、どの元素の情報を表しているか、その元素名を漢字あるいは英語で答えよ。
- (2) 右図の Frost 図中の、2 点を結ぶ正の傾斜をもつ直線①と②の傾斜の度合いに着目し、それぞれ酸化還元の起こりやすさなどを比較せよ。さらに、その理由も述べよ。

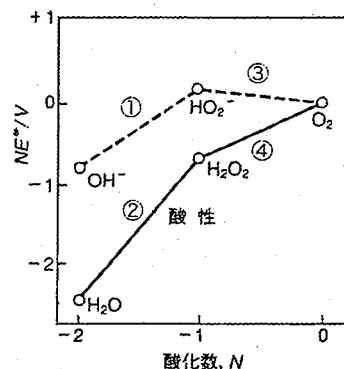


図 酸性溶液中(実線)および塩基性溶液中(破線)における Frost 図

- (3) 右図の Frost 図から、酸性溶液中における過酸化水素の挙動を説明せよ。
- (4) 上記の(3)で答えた酸性溶液中における過酸化水素の挙動が起こる理由を、標準反応ギブスエネルギーの観点から説明せよ。
- (5) 酸性条件下における酸素から過酸化水素への変化の標準電位は+0.70Vであり、同条件下で過酸化水素から水への変化の標準電位は+1.76Vである。この条件下における、酸素から水への変化の還元半反応式を記述し、その標準電位を算出せよ。なお、標準電位算出の際の計算過程も記述すること。
- (6) 上記の(5)で記述した、酸素から水への変化の Nernst 式を pH を用いて記せ。なお、酸素の分圧は 100kPa とし、25°Cにおける $RT/F = 0.0257$ 、 $\ln A = 2.303 \log A$ とする。

無機化学

問題 4

(50点)

3d 系列の 2 価金属イオンについて、その水和エンタルピーを金属イオンの原子番号の順番に並べたものを図 1 に示す。

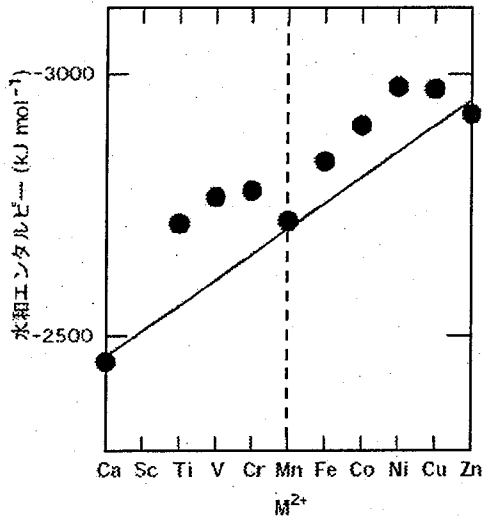


図 1 3d 系列の 2 価金属イオンの水和エンタルピー

- (1) 2 価金属イオンを M^{2+} とし、その水和反応の化学反応式を記せ。
- (2) Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} の水和エンタルピーは、原子番号の順番にほぼ直線的に増加している。その理由を詳しく説明せよ。
- (3) Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 以外のイオンの水和エンタルピーは直線からずれており、ずれの値は V^{2+} と Ni^{2+} で極大を示している。水和エンタルピーが直線からずれる理由、および V^{2+} と Ni^{2+} で極大を示す理由を詳しく述べよ。
- (4) 水溶液中の Ti^{2+} イオンの光吸収スペクトルを図 2 に示す。図 1 のデータから、 Ti^{2+} イオンの吸収バンドの波長を予測せよ。なお、必要があれば次の物理定数を使用すること。プランク定数： 6.6×10^{-34} Js、ボルツマン定数： 1.4×10^{-23} JK⁻¹、光速： 3.0×10^8 ms⁻¹、アボガドロ数： 6.0×10^{23} mol⁻¹

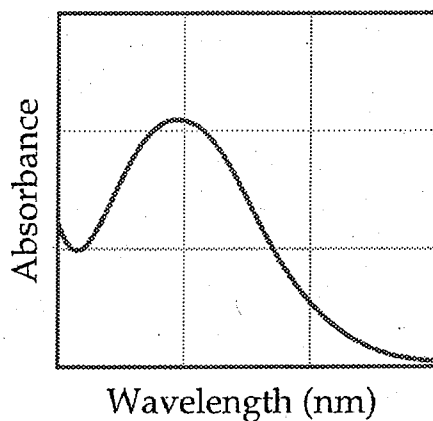


図 2 Ti^{2+} 水溶液の光吸収スペクトル