

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23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。
- 解答用紙は各問題1枚である。用紙が足りなくなった場合には、それぞれの解答用紙の裏面を使用すること。
裏面を使用する際には、おもて面の解答記入欄に相当する範囲内に解答すること。

無機化学

問題 1

(30点)

酸素原子、単体に関し以下の問いに答えよ。

(1) 酸素原子の基底状態電子配置を示せ。希ガスの電子配置を、[Ar]のようにまとめよ。

(2) 酸素原子の原子半径は窒素原子に比べて小さいにもかかわらず、イオン化エネルギーも酸素が窒素に比べ小さいことを説明せよ。

(3) O_3 (オゾン) 分子のルイス構造を描け。共鳴構造があればそれを示せ。

(4) O_2 (酸素分子) を分子軌道法によって考えるとき、分子軌道はエネルギーの低い方から順に、 $1\sigma_g$ 、 $1\sigma_u$ 、 $2\sigma_g$ 、 $1\pi_u$ 、 $1\pi_g$ 、 $2\sigma_u$ 、と表せる。全ての π 軌道は二重に縮退しているとして基底状態の電子配置を示せ。

(5) O_2 がイオン化して O_2^- となるとき、イオン化の前後で結合長はどのように変化するか。理由とともに述べよ。

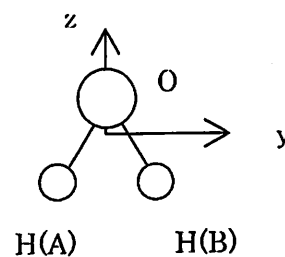
無機化学

問題 2

(30点)

水分子の分子軌道について、点群 C_{2v} の指標表と右下の図を参照して以下の問いに答えよ。図中全ての原子は yz 平面上に描いてある。

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = ?$
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



(1) 指標表中の h は呼ばれるか。この場合その値はいくつか。

(2) z 軸はどの対称型に属するか。ただし、指標表からは省いてある。

(3) H_2O の 2 つの H を図のようそれぞれ A 、 B とする。ある $1s$ の線形結合

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

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、対称型を判定せよ。

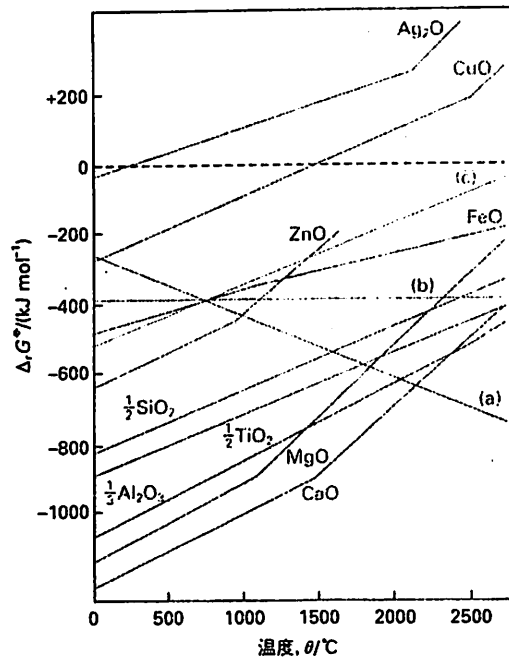
(4) 酸素原子の $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ のうち、 ϕ と結合し分子軌道に寄与するものはどれか。

無機化学

問題 3

(40点)

図は代表的な金属についてのエリンガム図である。この図を参考にして、下記の各問に答えよ。



- (1) 直線(a)および(b)は炭素が酸素で酸化される際の標準反応ギブスエネルギーである。(a)および(b)に対応する反応式を示せ。
- (2) 直線(c)は一酸化炭素の酸素による酸化に対応している。この直線の勾配が右肩上がりである理由を述べよ。
- (3) MgO が炭素で Mg に還元される最低温度は何度か。その時の反応式とともに示せ。
- (4) ZnO の還元に対応する直線は 1000°C 付近で勾配が変化している。その理由を示せ。

無機化学

問題 4

(50点)

無機化合物の構造、反応性と分析方法に関する以下の(1)～(6)の問いに答えよ。

- (1) 3価の鉄イオンを水に溶かしたときに生成する、3価の化合物Aの分子構造を記せ。
- (2) 化合物Aの生成時に形成される化学結合を、ルイス構造を描いて説明し、その化学結合の名称を答えよ。
- (3) 化合物Aは酸として挙動する。その挙動を、反応式を示して説明せよ。
- (4) 2価の鉄イオンを水に溶かしたときは化合物Bが生成し、化合物Bは酸として挙動する。化合物Aと化合物Bの酸性度の傾向を、その理由も含めて説明せよ。
- (5) 未知濃度の化合物Aを含む水溶液Aがある。紫外・可視分光法を用いて、水溶液Aに含まれる化合物Aの濃度を調べることにした。このときの実験手順を簡潔に説明せよ。さらに、この手順で濃度決定ができる理論的背景を数式を用いて説明せよ。
- (6) 上記の(2)で記述した化学結合の、その強さを調べるために適した吸光分光法の名称を2つ挙げ、その方法の特徴を簡潔に説明せよ。なお、吸光分光法の名称は略さずに記すこと。

無機化学

問題5 下の文を読み、以下の問に答えよ。

(50点)

一般にスピネル型酸化物は、 AB_2O_4 の組成をもつ。スピネル型構造は O^{2-} イオンの 配列から構成されている。この配列の中でAカチオンが 間隙の1/8を占め、Bカチオンが 間隙の半分を占める(図1)。スピネル型構造の式は、 $A[B_2]O_4$ のように 間隙に入るカチオンを[]に入れて書くことがある。たとえば、 $ZnAl_2O_4$ ではすべてのAlイオンが 位置を占めていることを示すために $Zn[Al_2]O_4$ と書く。また、カチオンの分布が $B[AB]O_4$ であり、多い方のカチオンが 位置と 位置の両方を占める組成も多く存在しており、逆スピネル型構造とよばれている。

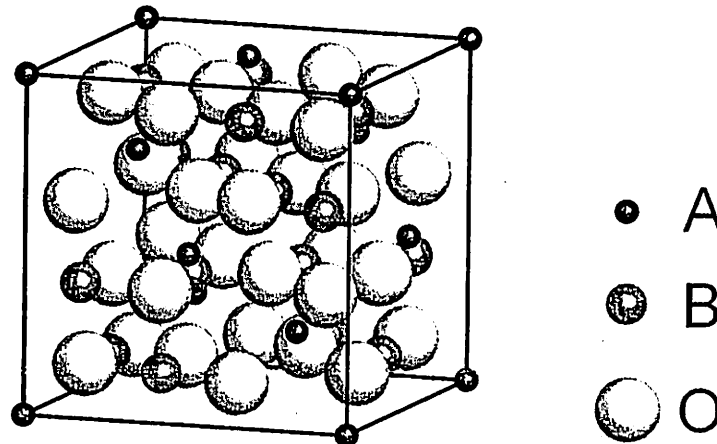


図1 スピネル構造

- (1) 文中の空欄 ~ に入る適切な語句を記せ。
- (2) $ZnMn_2O_4$ 組成の結晶は、スピネル型または逆スピネル型となるいずれかの結晶構造をとることが知られている。
 - (a) ZnイオンとMnイオンの酸化数、および各イオンの3d電子数をそれぞれ記せ。

(次ページに続く)

- (b) Mnイオンが結晶の 間隙または 間隙に入った場合のそれぞれについて、Mnイオンの3d軌道のエネルギー準位図を記し、電子を↑又は↓で配置せよ。
- (c) Mnイオンは、スピネル型または逆スピネル型のいずれの構造をとると考えられるか。そのように考えた理由とともに記せ。
- (3) ZnFe_2O_4 結晶の格子定数は、 $a = b = c = 8.44 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であるのに対して、 ZnMn_2O_4 結晶の格子定数は、 $a = b = 8.09 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.25 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ である。
- (a) ZnFe_2O_4 結晶および ZnMn_2O_4 結晶は、七つの結晶系のどの結晶系に帰属されるか。各結晶が属する結晶系をそれぞれ記せ。
- (b) ZnFe_2O_4 結晶と ZnMn_2O_4 結晶で帰属される結晶系が異なる理由を、FeイオンとMnイオンの3d電子配置の違いに注目して説明せよ。