

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
化学生命工学専攻
物質応用化学系

平成25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

(50点)

酸素分子 O_2 と水分子 H_2O の分子軌道と構造に関する以下の問いに答えよ。

- (1) O_2 の基底状態電子配置を示せ。 N_2 では $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$ のように表わされるものとする。
- (2) O_2 の LUMO において、電子のスピンは反平行ではなく平行 (同じ向き) である。その理由を簡単に説明せよ。
- (3) O_2 分子がイオン化して超酸化物イオン O_2^- になるときの結合長さの変化について、その理由とともに説明せよ。
- (4) H_2O の二つの H (A、B) の $1s$ 軌道は、二つの対称適合線形結合をつくると考えられる。一方を $\phi_- = \phi_{A1s} - \phi_{B1s}$ のように表わす時、もう一方 ϕ_+ はどのように表わされるか。
- (5) (4) の線形結合の対称型を求めるためには、どの点群の指標表を参照すればよいか。
- (6) (5) の指標表を参照して、(4) の線形結合の対称型を求める方法の概略を述べよ。
- (7) H_2O の基準振動を 3 つ挙げ、それぞれが赤外活性か否かを示せ。

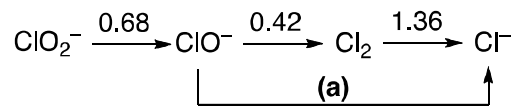
無機化学

問題 2

(50点)

塩素に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 塩素のオキシ酸を2種類挙げ、化学構造式をそれぞれ記せ。
- (2) 上記(1)で挙げた2種類のオキシ酸の pK_a 値を、ポーリングの規則を使い予測せよ。計算式も明記すること。
- (3) 下図は塩基性水溶液中における塩素についてのラチマー図である。空欄 **(a)** の標準電位を小数点以下2桁まで求めよ。計算式も示すこと。



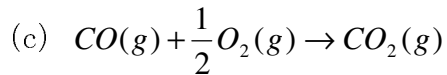
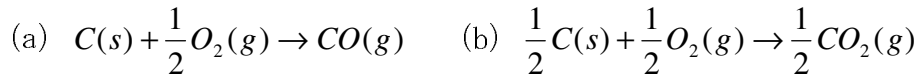
- (4) 上記(3)における ClO^-/Cl_2 系の還元半反応式を記述せよ。また、この還元半反応における標準反応ギブズエネルギーを算出せよ。ファラデー定数は 96500 Cmol^{-1} とする。
- (5) Cl_2/Cl^- 系の標準電位は、酸性水溶液中でも塩基性水溶液中でも同じ値である (+1.36V)。この理由を説明せよ。

無機化学

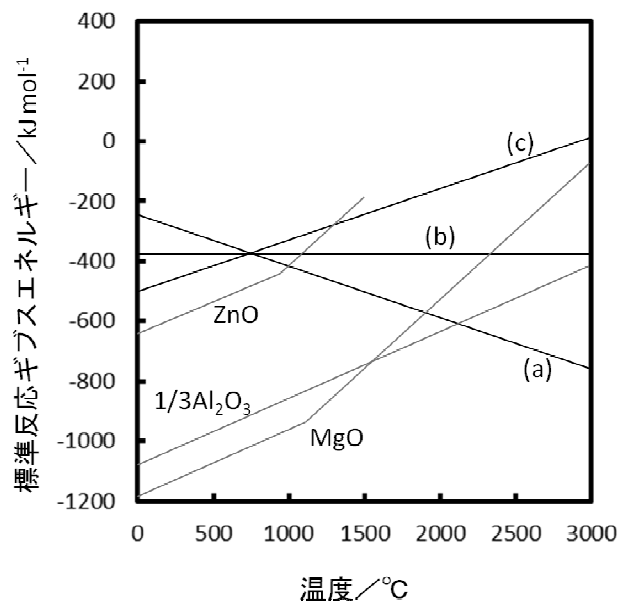
問題 3

(50点)

図は金属酸化物の還元に関するエリンガム図の一部である。直線(a), (b), (c) はそれぞれ次の反応に対応している。



- (1) Mg で Al_2O_3 を還元して金属の Al を得るための条件を示せ。
- (2) $1000^\circ C$ において炭素で Al_2O_3 を還元することは可能かどうか、理由とともに示せ。
- (3) 図において ZnO の線が途中で折れ曲がっている理由を述べよ。
- (4) (b) の反応の標準反応ギブスエネルギーが温度によらず一定である理由を述べよ。
- (5) 工業的に金属 Al を得る方法について反応式を示して説明せよ。



無機化学

問題 4 下の文を読み、以下の問に答えよ。

(50点)

スイス人の化学者である A. Werner は、当時知られていた 4 種類の塩化コバルトのアンモニア錯体の組成と反応性の関係を詳細に検討することで、配位数の概念を初めて提唱し、錯体の正しい構造を導いた。また、錯体はいずれも反磁性であり、原子価結合理論による記述（配位子と金属は d^2sp^3 混成により結合している）からも、錯体の構造と磁性を矛盾なく説明している。A. Werner が検討した 4 種類の塩化コバルト・アンモニア錯体の組成、色ならびに硝酸銀と反応して生じる錯体 1 モルあたりの沈殿の量を表に示す。

組成	色	硝酸銀と反応して生じる沈殿の量
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	黄	3 モル
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	赤紫	2 モル
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	緑	1 モル
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	紫	1 モル

- (1) 上記錯体中の Co イオンの価数および 3d 電子数を記せ。
- (2) 組成 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ の錯体が 2 種類存在することを、錯体の立体構造を踏まえて説明せよ。
- (3) 原子価結合理論に基づき、上記コバルト錯体の電子配置が反磁性となることを説明せよ。
- (4) 結晶場理論に基づき、 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 錯体中の Co イオンの 3d 軌道のエネルギー準位図を描け。図中には基底状態における 3d 電子の配置を \uparrow で記入すること。
- (5) $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 錯体水溶液の可視吸収スペクトル、ならびに対応する d 電子配置の田辺-菅野図をそれぞれ図 1、図 2 に示す。

(問題は次ページに続く)

- (a) 可視吸収スペクトルについて、吸収ピークの波長(λ)とエネルギー(E)の関係を与える式を記せ。
- (b) 田辺-菅野図が $\Delta_o/B = 20$ 付近で大きく折れ曲がっているのはなぜか、その理由を記せ。
- (c) 可視吸収スペクトルに現れた 2 つのピーク①、②について、遷移の基底項と励起項をそれぞれ帰属せよ。そのように考えた理由も記すこと。

[出典：シュライバー/アトキンス「無機化学」]

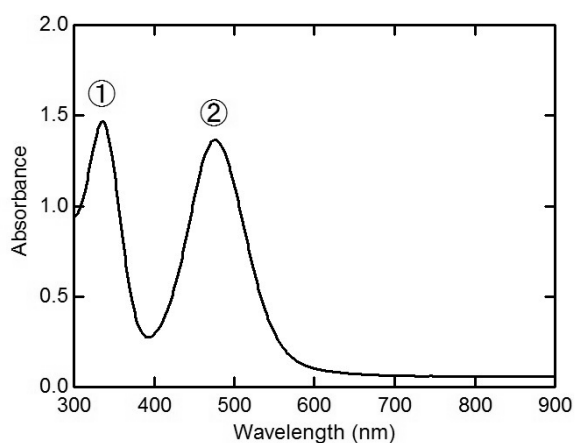


図1 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 錯体の可視吸収スペクトル

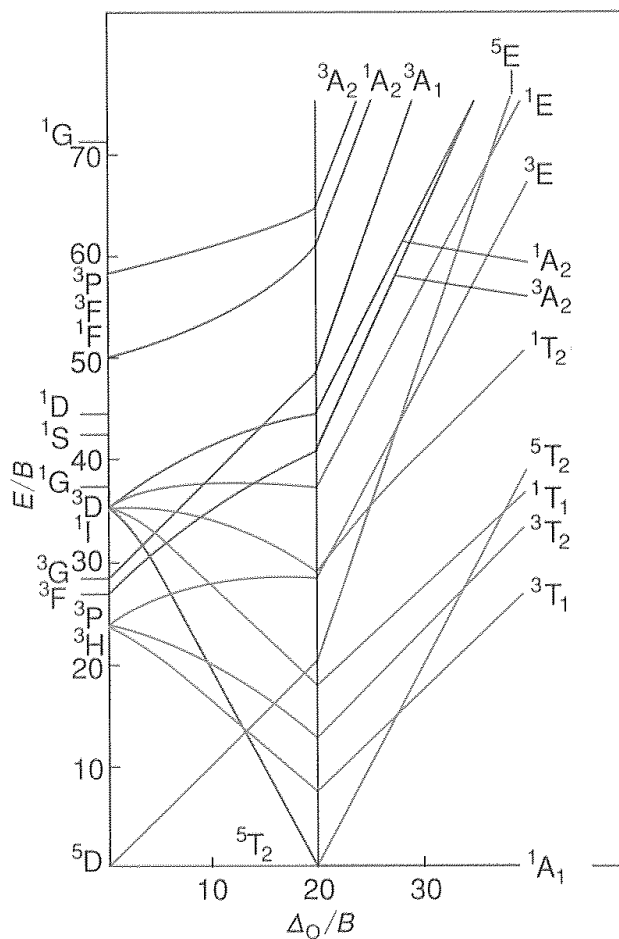


図2 田辺-菅野図