

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
応用化学専攻

2021 年度入学学力試験問題
専門科目 無機化学

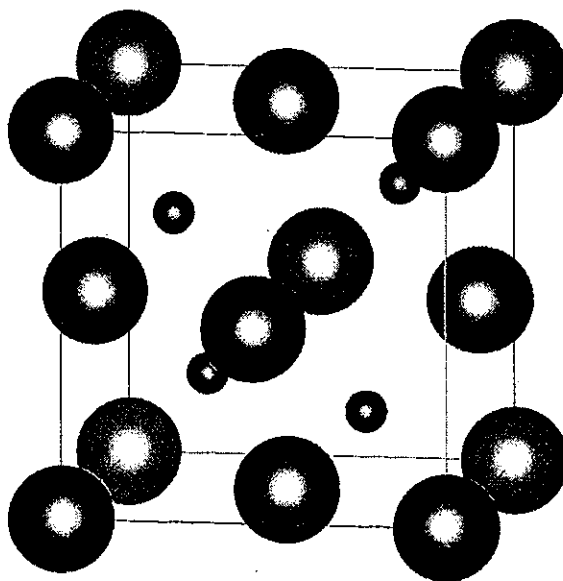
(注意)

- 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。

第1問 ホウ素中性子線捕捉法 (BNCT) は脳腫瘍の治療法として知られている。またフッ素化合物は虫歯予防効果があることが知られている。ホウ素やハロゲンを含む物質、および関連する物質に関する以下の(1)~(7)に答えよ。

- (1) BNCT はあらかじめがん細胞に取り込ませておいたホウ素化合物に中性子線を照射し、核反応の際に発生する二つの粒子線により、がん細胞のみを選択的に攻撃する治療法である。一方の粒子線は質量数4のヘリウム原子核である。この粒子線は一般になんと呼ばれているか。
- (2) ^{10}B と中性子1つから二つの粒子線がそれぞれ一つずつ発生するとして、核反応式を完成させよ。核反応式にはすべての原子番号と質量数を記入せよ。
- (3) 二原子分子 B_2 と F_2 の基底状態電子配置を示せ。分子軌道には g または u の区別を行い、軌道の右肩に収容される電子数を記せ。
- (4) 二原子分子 B_2 と F_2 の磁性についてふさわしいものを以下の(a)~(d)から選べ。
(a) 両者とも常磁性 (b) 両者とも反磁性 (c) B_2 は常磁性 F_2 は反磁性 (d) B_2 は反磁性 F_2 は常磁性
- (5) BF_3 と NH_3 の分子構造をルイス構造によって示し、それぞれの立体構造が直線型、平面三角形、三方錐体、正四面体、三方両錐のいずれであることを答えよ。
- (6) BF_3 は NH_3 と結合を作り、化合物を形成する。このような結合様式を何と呼ぶか。
- (7) ホウ素化合物として BF_3 の代わりに BBr_3 を用いた場合に、ホウ素-窒素間の結合の強さは、 BF_3 と比べてどちらが強いかを述べよ。またその理由も説明せよ。

第2問 以下の図は、閃亜鉛鉱型 ZnS の結晶構造である。単位格子中の原子はイオン半径を反映させた大きさで表現されている。(1)から(4)の間に答えよ。



(1) 単位格子中に含まれる化学式単位の数 Z 、および Zn 、 S イオンの配位数をそれぞれ答えよ。その上で、 Zn イオンの配位状態がわかるように解答用紙の図中でイオン同士を線で結べ。その際には、どのイオンが Zn 、 S かわかるように示せ。

(2) 閃亜鉛鉱型 ZnS の最密充填について、カチオン、アニオンの立場からそれぞれ説明せよ。

(3) 閃亜鉛鉱型 ZnS の結晶系は立方晶であるが、 ZnS は同組成で別の結晶構造をとる多形があることが知られている。

(a) ZnS の多形の名称とその結晶系、および Z と各イオンの配位数を答えよ。

(b) 多形の最密充填について、カチオン、アニオンの立場からそれぞれ説明せよ。

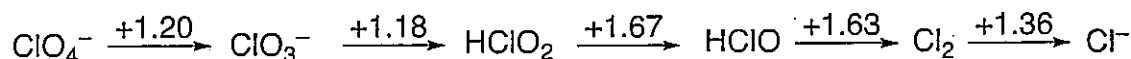
(4) ここでは ZnS をイオン結晶として扱ってきたが、イオン性よりは共有結合性の強い II-VI 族半導体化合物として取り扱われる。閃亜鉛鉱型の結晶構造を持つ III-V 族半導体化合物を挙げ、実際に主幹材料として使われている応用例を紹介せよ。なお、II-VI 族半導体化合物とは、周期表において第 12 族と第 16 族に属する元素を用いた半導体である。

無機化学

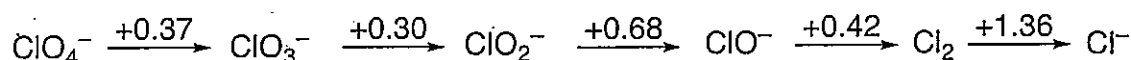
その 3 / 4

第3問 塩素を含む化合物は、新型コロナウイルス対策等を含む公衆衛生上の観点からも非常に重要な物質群であり、化学的な知見に基づく適切な使用が強く求められている。下図を参考にして、以下の問1～問2に答えよ。

問1. 酸性水溶液中において酸化数+1の次亜塩素酸は、塩素ガスを発生しながら酸性水溶液



塩基性水溶液



ClO_3^- を生成する。この現象に関する以下の(1)～(4)の問題に答えよ。

- (1) この現象に関連する二つの還元半反応式を標準電位を含めて記述せよ。なお、記述した標準電位を計算で求めた場合は、その計算式も明記すること。
- (2) この現象の化学反応式を記述せよ。
- (3) この現象が起こる理由を、熱力学的な平衡定数の観点から数式を用いて説明せよ。なお、平衡定数の値を求める必要はない。
- (4) 次亜塩素酸は酸性水溶液中よりも塩基性水溶液中で安定に存在する。この理由を上図に基づき説明せよ。

問2. 塩素の酸化物としての性質に関する、以下の(1)～(4)の問題に答えよ。

- (1) 塩素のヒドロキシ酸の化学構造式を記述せよ。
- (2) 酸化数+7の酸のpKa値を計算式を示して算出せよ。
- (3) 過塩素酸イオンがルイス酸と作用するときは、一般に硬い塩基としてふるまうことが知られている。この理由を簡潔に述べよ。
- (4) 手指消毒剤としては、市販漂白剤を100倍に希釈して使用することが推奨されている。希釈した後の水溶液中の次亜塩素酸ナトリウムのモル濃度(mol/L)を求め有効数字二桁で答えよ。ただし、市販漂白剤の次亜塩素酸ナトリウム濃度は水溶液に対する質量濃度で5.0%とせよ。また、必要に応じて次の数値を用いよ。
溶液の比重；市販原液：1.1、希釈後の水溶液：1.0、希釈に用いる純水：1.0。原子量；Na:23、H:1.0、O:16、Cl:35.5

第4問 深青色の $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 錯体について、以下の問1～問4に答えよ。

問1. 表1は、 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ が属する点群の指標表である。

表1 点群の指標表

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, yz, zx)

(a) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ が属する点群の記号を記せ。

(b) 錯体の構造を図示し、錯体を持つ対称要素 S_4 を図中に全て記入せよ。

問2. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 錯体の分子振動を考える

(a) 錯体を持つ振動モードの総数を計算せよ。

(b) すべての振動モードの対称種を決定せよ。

(c) 上記(b)の中に赤外活性な振動モードは存在するか。理由とともに答えよ。

問3. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 錯体の Co 3d 軌道のエネルギー準位について考える。

(a) 錯体中の 3d 軌道エネルギー準位図を描き、3d 電子を $\uparrow$, $\downarrow$ で配置せよ。

(b) (a)の電子配置に基づき、錯体の磁性について考察せよ。

問4. $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ 錯体に水を加えると深青色が失われ、淡いピンク色の $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ に変化する。錯体の色が濃い青色から薄いピンク色に変化する理由を、ラポルテ選択律と配位子場分裂パラメーターの2つの観点から説明せよ。