

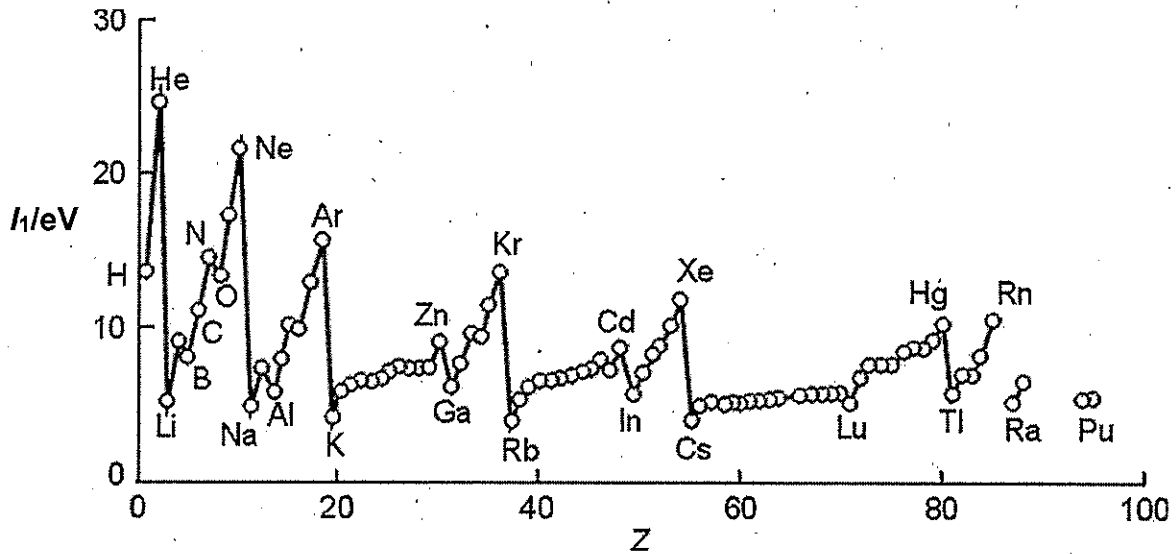
岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
応用化学専攻

2022 年度入学学力試験問題
専門科目 無機化学

(注意)

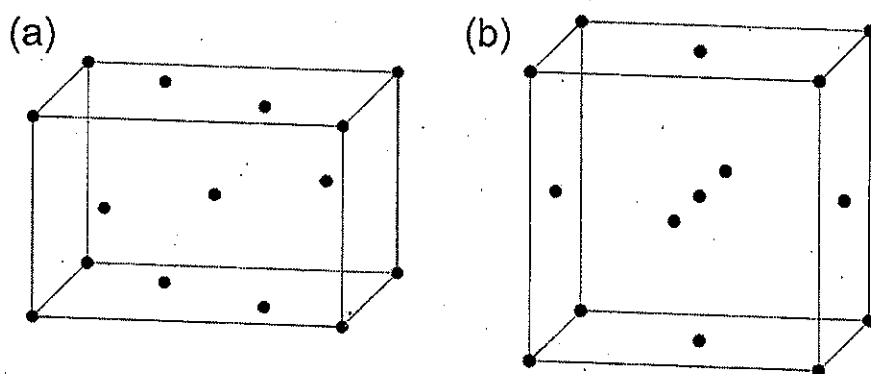
- 解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。
- 解答用紙は各問題 1 枚である。問題番号が指定された解答用紙に解答すること。
用紙が足りなくなった場合には、指定された解答用紙の裏面を使用すること。
裏面を使用する際には、表面の解答記入欄に相当する範囲内に解答すること。

問題 1 下図は第一イオン化エネルギー I_1 を原子番号 Z に対して表したものである。以下の問 1～問 6 に答えよ。



- 問 1. イオン化エネルギーとイオン化エンタルピーの違いを一つ挙げよ。
- 問 2. ${}_{20}\text{Ca}$ 原子の電子配置を $[\text{Ar}] 4s^2$ のように書くとき、 ${}_{28}\text{Ni}$ 、 ${}_{29}\text{Cu}$ 原子、およびそれぞれが 1 価のカチオンになったときの電子配置を記せ。希ガス配置をまとめて原子価殻については主量子数の小さなものから順に書くこと。
- 問 3. 同一族で He、Ne、Ar の順に I_1 は減少し、同一周期で O、F、Ne の順に I_1 は増加する。この両者の増減の傾向とは逆に変化する原子パラメーターを一つ挙げよ。
- 問 4. Be の I_1 が B の I_1 よりも大きい理由を簡単に説明せよ。
- 問 5. P の I_1 が S の I_1 よりも大きい理由を簡単に説明せよ。
- 問 6. 同一元素について I_1 と第二イオン化エネルギー I_2 、第三イオン化エネルギー I_3 の大小関係を示せ。

問題 2 イオン固体のうち、酸素八面体を有する酸化物として、ルチル型とペロブスカイト型がよく知られている。前者は①ルチル（金紅石）と呼ばれる鉱物に由来する。後者は、ペロブスカイト型構造をもつ②灰チタン石の発見者が、ロシア人鉱物学者ペロブスキーであることに由来する。参考までに、図(a)と(b)にそれぞれ、ルチル型とペロブスカイト型の単位格子の結晶構造を示した。ただし、すべてのイオンを区別せず同じ大きさの点で表現している。以下の問1～問5に答えよ。



問 1. 下線部①と下線部②に示す鉱物の化学式を、それぞれ下から選べ。

TiO_2 , Fe_2O_3 , Li_2O , ZnO , Ga_2O_3 , BiFeO_3 , FeTiO_3 , CaTiO_3 , MgAl_2O_4

問 2. 解答用紙の図に、酸素八面体がわかるようにルチルと灰チタン石の結晶構造を描け。その際には、イオン種の違いがわかるように球のサイズを変えて図示せよ。あるいは化学式に含まれる元素名でラベルしても良い。

問 3. 図(a)と(b)、および問 2 の解答を参考にし、各結晶構造の ab 面への投影図を描け。問 2 と同様に投影図においても、イオン種の違いがわかるように図示すること。加えて、各イオンの c 軸方向の分率座標を記入すること。

問 4. ルチル型とペロブスカイト型構造について、それぞれの構造の特徴（最密充填、間隙、配位数など）を説明せよ。

問 5. ペロブスカイト型構造について、酸素八面体の中心に配置されたカチオンの最大半径を計算せよ。ただし、酸素イオン同士は互いに接しているものとし、酸素イオンのイオン半径を r とする。

問題 3 化合物の反応性を大きく左右する要因のひとつは化学結合であり、共有結合や配位結合などに分類される。その反応性は、実験条件によっても大きく変化する。以下の問 1～問 2 に答えよ。

問 1. 13 族化合物の性質に関する以下の(1)～(5)の問題に答えよ。

- (1) ボラン(BH_3)は気相中では単量体として確認されているが、通常は二量体として存在する。二量体の構造式を記し、単量体が二量化する理由を述べよ。
- (2) ボラン(BH_3)が一酸化炭素と反応するときの化学反応式を記せ。この反応により生成する新たな化学結合について、反応に関与する原料分子の分子軌道の観点から説明せよ。
- (3) $\text{B}(\text{OH})_3$ は、ボランに水を加えることにより生成する。 $\text{B}(\text{OH})_3$ の水中におけるプロトン移動平衡式を記せ。
- (4) ホウ素は酸性酸化物をつくることが知られている。一方で、アルミナは両性酸化物である。アルミナが両性酸化物であることを、化学反応式をかいて説明せよ。
- (5) アルミニウム金属は酸や塩基で侵されやすいが、水と酸素の存在下では長期に渡って安定に存在する。この理由を、金属表面で起きる現象に着目して文章で説明せよ。

問 2. 水中における 3 価のマンガンイオンの化学的な性質について、以下の(1)～(3)の問題に答えよ。なお、 $E^\circ(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V}$ とする。

- (1) 3 価のマンガンイオンの反応式を下記に示す。この反応式を 2 つの還元半反応式に分割せよ。還元半反応式の標準電位も記すこと。pH は 0(ゼロ)とする。
$$2\text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \quad E^\circ = +0.56 \text{ V}$$
- (2) 上記(1)の反応で pH 値を上げると、どのような現象が起こるか説明せよ。
- (3) 3 価のマンガンイオンの性質を調べたい。実際の実験における pH 値と操作の時間に関する注意点を説明せよ。

問題 4 3 種類のコバルトアンミン錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ について、以下の問 1 ~ 問 4 に答えよ。

問 1. 錯体中の Co イオンの 3d 電子数をそれぞれ答えよ。

問 2. 錯体の磁気モーメントは、それぞれ $3.7\mu_B$ 、 $3.9\mu_B$ 、 $0.0\mu_B$ 、であった。結晶場理論に基づき、各錯体の Co イオンの 3d 軌道のエネルギー準位図を描け。作図にあたっては、錯体の結晶場分裂の大きさの大小関係を反映させるとともに、準位図上に、対応する 3d 軌道の名称を記入すること。

問 3. 各錯体の配位場安定化エネルギー(LFSE)を、それぞれ記せ。なお、LFSE の計算に必要なパラメーターは、各自で定義した上で答えること。

問 4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位子の一部を Cl で置換した錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ について考える。

- 錯体 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ に幾何異性体は何個あるか。幾何異性体の構造をすべて図示し、答えよ。
- a) で答えた幾何異性体が属する点群の記号を記せ。ただし、配位子の分子構造は無視し、球として考えること。
- a) で求めた幾何異性体を実験的に見分ける方法を説明せよ。