

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

2023 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 フッ素原子、単体および、フッ素の化合物 HF と CaF_2 に関する以下の間に答えよ。

- (1) フッ素原子の基底状態での電子配置を、次の Li の例に倣って書け。
Li: $[\text{He}]2s^1$
- (2) フッ素の等核二原子分子 F_2 の電子配置を、次の H_2 の例に倣って書け。
 H_2 : $1\sigma_g^2$
- (3) F の原子価殻つまり最外殻の原子軌道は $2s$ 軌道を含め 4 つある。これをすべて答えよ。
- (4) HF の分子軌道は H の $1s$ および上記(3)の軌道からなる。H の $1s$ は(3)の軌道よりはるかにエネルギー準位が高い。HF の σ 軌道はエネルギー準位の低い方から 1σ 、 2σ 、 3σ とする。 3σ は (3)のうち 1 つの軌道の寄与が優勢である。それは何軌道と考えられるか。理由とともに述べよ。
- (5) HF の π 軌道には、H からの寄与がほとんどなく、(3)の二つの軌道からなる。この二つの原子軌道を答えよ。
- (6) 1π 軌道が 2σ と 3σ の間に位置するとしたときの、HF の電子配置を(2)に準じた形で答えよ。
- (7) CaF_2 結晶は、Ca イオンが面心立方格子を作りその 4 配位位置に F イオンが入る。4 配位位置のうち、F イオンが占める割合は 1、 $1/2$ 、 $1/4$ 、 $1/8$ のうちいずれか。
- (8) Ca イオンを囲んでいる F イオンの数 (配位数) はいくつか。
- (9) CaF_2 結晶の密度を求めよ。ただし結晶の格子定数 $a = 0.50 \text{ nm}$ 、Ca、F の原子量をそれぞれ 40、19 とする。またアボドガロ数を 6.0×10^{23} として、有効数字二桁で計算し、 g/cm^3 の単位で答えよ。

第2問 酸と塩基の存在がはじめて認識されたのは、味や手触りによるものだったが、これら2種類の物質の性質を、化学的に理解できるようになったのは19世紀末のことである。酸と塩基に関する以下の問(1)~(6)に答えよ。

(1) 以下の文中の(ア)~(ク)に、あてはまる適切な語句を記せ。

酸を(ア)として、塩基を(イ)とする、ブレンステッド・(ウ)の定義では、酸としての強さを(エ)を用いて定量的に論ずることができる。この酸が水と反応すると、(オ)が生成する。一方、水は塩基とも反応するので、水は(カ)の一例である。この定義と同じ年に、より一般的な酸塩基の概念がルイスにより導入された。ルイス酸とは(キ)として作用する物質であり、ルイス塩基とは(ク)として作用する物質である。

(2) リン化合物の多塩基酸である H_3PO_4 と H_3PO_3 の構造式を描け。

(3) 上記(2)の2つの化合物は、酸としての性質には大きな差は認められない。この理由を述べよ。

(4) オルトリン酸イオン(PO_4^{3-})は、 H_3PO_4 の逐次プロトン移動平衡によって段階的に生成する。オルトリン酸イオンを出発物質とし、ポリオキソアニオンが生成物となる、もっとも簡単な縮合反応を化学反応式で記せ。なお、生成物は構造式を示すこと。

(5) リンを含むポリオキソアニオンで構成される、生体内のエネルギー代謝に関わる分子の名称をひとつ記せ。

(6) 五フッ化リン(PF_5)は強いルイス酸性を示す。 PF_5 と PMe_3 、あるいは PPh_3 が反応する場合、新たに生成する化学結合の結合長が短いほうの構造式を、VSEPRモデルを用いて記せ。その化学結合の結合長が他方に比べて短くなる理由を述べよ。

第3問

問1. KCl水溶液中に浸漬させた Ag/AgCl 電極と、AgNO₃水溶液中に浸漬させた Ag 電極で構成された電気化学電池について、以下の問に答えよ。

また必要に応じて、以下の標準還元電位を用いよ。

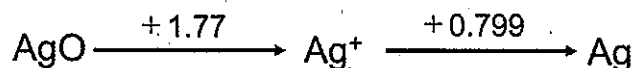
$$E^0(\text{Ag}/\text{AgCl}) = +0.222\text{V} \quad E^0(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = +1.36\text{V} \quad E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799\text{V}$$

(a) この電池の反応が自発的に進行するとき、各電極における半反応式、および全電池反応式を示せ。

(b) この電池の標準電池電位 E_{cell}^0 を求めよ。また、標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^0$ をファラデー定数 F を用いて表せ。

(c) AgNO₃水溶液の濃度が 0.50M のとき、25°Cにおいてこの電池の起電力は E_{cell}^0 と全く同じであった。このとき、KCl水溶液の濃度(M)を有効数字2桁で求めよ。ただし、各化学種の活量係数は1とする。また、必要に応じて $\frac{RT}{F} = 0.0257\text{V}$ を用いること。

問2. 酸性溶液における銀のラチマー図の一部を下に示す。酸性溶液中に Ag(s)、Ag⁺、Ag²⁺を共存させたときに、安定して存在する化学種を全て記せ。またその理由を簡潔に述べよ。



問3. Ag⁺と Na⁺は近いイオン半径をもつ。これらのアグア酸の pKa を比べたとき、値が小さい方はどちらか。またその理由を説明せよ。

第4問 第10族の2価金属イオンの塩化物錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ および $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ に関して、以下の問に答えよ。

問1. NiおよびPtイオンの最外殻に存在するd電子数をそれぞれ答えよ。

問2. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 錯体は正四面体型構造をとるのに対し、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 錯体は平面四角形型構造をとる。

- $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ および $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 錯体の点群の記号をそれぞれ記せ。
- 結晶場理論に基づき、各錯体の価電子帯を構成するd軌道のエネルギー準位図を、それぞれ描き、電子を $\uparrow\downarrow$ で配置せよ。エネルギー準位図中には、対応するd軌道の名称(d_{xy} など)を添えること。
- 同じ塩化物錯体にもかかわらず $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ と $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ で構造が異なる理由を、配位子場の強さに基づき説明せよ。
- 各錯体の磁性について、空欄A~Cにあてはまる適切な語句を記せ。

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は 電子を持つため 磁性を示すが、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ は 電子を持たず 磁性となる。

問3. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ および $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ の配位子の半分をBrで置換した $[\text{NiBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ および $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ 錯体について考える。

- $[\text{NiBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ および $[\text{PtBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ 錯体について、考えられる錯体の構造をすべて図示せよ。同じ構造のものを重複して記した場合は不正解とする。
- a)で答えた錯体の中で、もっとも対称性が高い(位数hが大きい)錯体はどれか。位数hの値とともに記せ。
- a)で答えた錯体の中で、赤外活性かつラマン活性な基準振動を持つ錯体を、すべて答えよ。