

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

2020 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。

**問題 1** 周期表に関する以下の問 1～問 2 に答えよ。

問 1. 西暦 2019 年は周期表考案 150 周年とされ、各地でこれを記念した催しが行われている。以下の問(1)～(3)に答えよ。

- (1) 周期表の考案者メンデレーエフはどここの国の化学者か。現代の国名で答えよ。
- (2) メンデレーエフが予言した元素が発見されたため、彼の考案した周期表は受け入れられるようになった。以下の文の空欄 、、 に当てはまる元素記号を入れ文章を完成させよ。

「彼の予言通り発見された元素は、第 4 周期 13 族の  と 14 族の  がその代表であり、それぞれ 1875 年と 1886 年に発見された。これらの元素はいずれも半導体の構成元素である。このうち  は現行の Si より前に単体（添加物を含む）で半導体として用いられた実績があり、 は As と化合して高性能半導体、 と化合して青色発光ダイオードとして用いられている。」

- (3) Md（メンデレビウム）はメンデレーエフの業績をたたえて命名された。この元素に関連した以下の説明文中の 、 に当てはまる語句を入れ、文章を完成させよ。

「Md は周期表本体の下に配置される二つの行の元素群に属する。これら二つの行は遷移元素のうちでも特に  と呼ばれる。一方がランタノイドと呼ばれるのに対し Md が属するのは  と呼ばれる。」

問 2. 西暦 2019 年は日本では元号が平成から令和に改められた年である。周期表中 H または R で始まる元素について以下の問(1)～(5)に答えよ。

- (1) 18 族は希ガスと呼ばれるが、希ガスのうち H または R で始まる元素をすべて挙げ、元素記号で答えよ。ただし第 7 周期の希ガスは Og であり該当しない。
- (2) H または R で始まる元素のうち、常温・常圧で液体である金属元素を 1 つ挙げ、元素記号で答えよ。

(次ページに続く)

- (3)  ${}_{67}\text{Ho}$  および  ${}_{37}\text{Rb}$  の基底状態の電子配置を書け。両者は構成原理に従うものとする。また、 ${}_{50}\text{Sn}:[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$  のように、希ガスの電子配置は[ ]にまとめ、その後主量子数の順に軌道を並べ、そこに収容される電子数を記すこと。
- (4) Hf は第 6 周期 4 族の元素であるが、同じ 4 族で第 5 周期の Zr とほぼ同じ原子半径であることが知られている。この現象に関連した以下の文の (カ)、(キ) に当てはまる語を入れ、{ } 内の選択肢から最もふさわしい語を選べ。
- 「第 6 周期の元素の原子半径が予想より小さい現象は (カ) と呼ばれている。この原因は f 軌道の (キ) が他の軌道に比べて小さいため、有効核電荷の増加がより {大きく, 小さく, 滑らかに} なるためである。」
- (5) 周期表で同一族のうち周期が大きくなる時、H から R と並ぶのは Hf から Rf (ラザホージウム) である。Rf は、20 世紀当初原子構造の解明に貢献したラザフォードにちなんでいる。ラザフォードは金箔に  $\alpha$  線を照射したときに大きな角度で散乱することから、原子構造についての重要な結論を導いた。それまでは電子と正の電荷を有する素粒子が原子中に均一に分布していると考えられていたが、ラザフォードはどのような原子構造を持つと結論付けたか簡単に述べよ。

## 問題 2 以下の問 1～問 4 に答えよ。

もっとも単純なイオン固体である、塩化ナトリウム (NaCl) 型構造を考えよう。

NaCl 型構造において、カチオンとアニオンの配位数はともに①であり、単位格子に含まれる化学式単位の個数  $Z$  は②である。大きなアニオンが③ (立方最密充填 ccp, 六方最密充填 hcp) 構造をとり、④ (八面体, 四面体) 間隙に小さなカチオンが配置されているのがわかる。各イオンは⑤ (体心立方格子 bcc, 面心立方格子 fcc) で配置されていることがわかる。

NaCl 以外に塩化物イオンで構成されるイオン結晶は、例えば CsCl がある。NaCl と CsCl のイオン性の違いについて考えてみる。NaCl の Na に比べて、CsCl の Cs のイオン半径は⑥ (大きい, 小さい) ことから、⑦ 水への溶解度や融点の違い についても傾向は理解できるはずである。またイオン結晶の安定性については、⑧ 格子エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  の値から定量的に理解することが可能である。

なお NaCl 型構造は、一部の酸化物においても存在する。化学式 MO (M: 金属原子, O: 酸素原子) をもつ以下の酸化物は、第 4 周期の金属元素の酸化物であり、金属イオンが④ (八面体, 四面体) 構造で酸化物イオンと結合している。この場合、格子エンタルピー  $\Delta_f H^\circ$  の大きさは、カチオンとアニオンのイオン半径の和に加えて、⑨ 金属イオンの d 電子数にも依存することが知られている。



問 1. ①, ②に入る数字を答えよ。③～⑥については、続く括弧内の選択肢から正しいものを選択せよ。

問 2. 下線部⑦に関して、NaCl と CsCl の両者について、水への溶解度や融点の違いを比較、説明せよ。

(次ページに続く)

問3. 下線部⑧について、NaCl と CsCl の  $\Delta_L H^\circ$  をボルン・ハーバーサイクルから求めよ。必要な情報は以下の通りである。なお計算結果だけでなくボルン・ハーバーサイクルもあわせて図示すること。

Na (s) の標準昇華エンタルピー	+108	Cs (s) の標準昇華エンタルピー	+76.5
Na (g) のイオン化エンタルピー	+496	Cs (g) のイオン化エンタルピー	+376
NaCl (s) の 標準生成エンタルピー	-411	CsCl (s) の 標準生成エンタルピー	-433
Cl (g) への電子付加エンタルピー	-348	Cl <sub>2</sub> (g) の標準解離エンタルピー	+244

注： 数値はすべて  $\text{kJ mol}^{-1}$

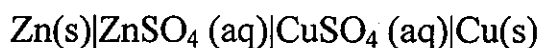
問4. 下線部⑨について、配位子場安定化エネルギー (LFSE) の視点から考えてみる。

- (a) d 電子における、LFSE と  $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のエネルギー差である配位子場分裂パラメーター  $\Delta_o$  の比  $\text{LFSE}/\Delta_o$  を、以下の各酸化物について求めよ。

CaO    TiO    VO    MnO

- (b) 各酸化物の  $\Delta_L H^\circ$  は、イオン半径の和や LFSE とどのような関係を持つか。これら酸化物の  $\Delta_L H^\circ$  の傾向について説明せよ。

**問題 3** 次のダニエル電池について問 1～問 5 に答えよ。



また、必要に応じて下記の標準電極電位  $E^0(\text{V})$  を用いよ。

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.337, \quad E^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.153$$

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763, \quad E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = +0.158$$

- 問 1. 各電極における半反応を還元反応の形で示せ。
- 問 2. カソードは、上記電池式で左右どちらの電極となるか。理由とともに記せ。
- 問 3. この電池の標準状態下での電池電位（起電力）を求めよ。
- 問 4. この電池における全反応式およびネルンスト式を書け。
- 問 5. 10C の電気量を放電させたとき、Zn 電極の質量変化を求めよ。増加する場合は +、減少する場合は - の符号を、解答の数字に付けること。ファラデー定数は  $9.65 \times 10^4 \text{C/mol}$ 、Zn の原子量は 65.4 とする。

問題4 モノボラン  $\text{BH}_3$  分子は、正三角形型の構造を持つ。問1～問3に答えよ。



$\text{BH}_3$  分子の構造

問1. 表1は、 $\text{BH}_3$  が属する点群の指標表である。

表1  $\text{BH}_3$  が属する点群の指標表

	$E$	$2C_3$	$3C_2$	(イ)	2(ロ)	3(ハ)	$h = 12$
$A_1'$	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_2'$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E'$	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y)$ $(x^2-y^2, xy)$
$A_1''$	1	1	1	-1	-1	-1	
$A_2''$	1	1	-1	-1	-1	1	$z$
$E''$	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y)$ $(zx, yz)$

(a) 表1の(イ)～(ハ)に入る対称操作の記号をそれぞれ記せ。

(b)  $\text{BH}_3$  が属する点群を記せ。

問2.  $\text{BH}_3$  の  $\text{H } 1s$  軌道からつくられる SALC は、以下の3種類である。

$$\phi_1 = \phi_{\text{HA}} + \phi_{\text{HB}} + \phi_{\text{HC}}$$

$$\phi_2 = 2\phi_{\text{HA}} - \phi_{\text{HB}} - \phi_{\text{HC}}$$

$$\phi_3 = \phi_{\text{HB}} - \phi_{\text{HC}}$$

(a) 各 SALC の波動関数を規格化して記せ。重なり積分は、全てゼロとする。

(b) 各 SALC の対称種を、それぞれ決定せよ。

(c) 上記 SALC の中で、 $\text{B } 2p$  軌道と分子軌道を形成するものを全て記せ。

問3.  $\text{BH}_3$  の分子振動を考える。

(a)  $\text{BH}_3$  分子が持つ振動モードの総数を計算せよ。

(b)  $\text{BH}_3$  分子の伸縮振動モードの対称種は、 $A_1'$  と  $E'$  であることを説明せよ。

(c) 上記(b)の伸縮振動モードにおいて、赤外活性な対称種を全て記せ。