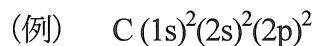


# 無機化学 I

I - a 以下の問いに答えなさい。

(1) 次の(i)~(iii)に挙げる原子またはイオンが基底状態にあるとき、それぞれの電子配置を例にならって示しなさい。



- (i) N
- (ii)  $Mg^{2+}$
- (iii) Ga

(2) 次の (i), (ii) にそれぞれ示す 5 つの原子の電気陰性度を比べた場合、電気陰性度が最も大きいものと最も小さいものを、(i) および (ii) についてそれぞれ答えなさい。

- (i) F, O, Si, P, S
- (ii) Be, B, C, Ca, Ge

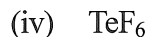
(3) 次の (i)~(iii) にそれぞれ示す 3 つの分子またはイオンについて、最も強い酸と最も弱い酸をそれぞれ答えなさい。

- (i)  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$
- (ii)  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$
- (iii)  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HClO_4$

(4)  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $H_2^-$  の分子軌道準位図をそれぞれ図示しなさい。その際、各分子軌道に電子が入っているかどうか分かるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。また、それぞれの結合次数についても簡潔に説明しなさい。

I - b 第 16 族元素を含む分子およびイオンに関する以下の問いに答えなさい。

(1) 以下に挙げる(i)~(iv)の分子またはイオンの構造を VSEPR (valence-shell electron pair repulsion) モデルに基づいて考え、それぞれの分子またはイオンの構造を各原子の空間配置がわかるように図で示しなさい。中心原子に非共有電子対がある場合は、その向きも示しなさい。



(2) 過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) は、酸化剤としても還元剤としても働く。酸化剤として働く場合と還元剤として働く場合の半反応式をそれぞれ答えなさい。

(3)  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  について、酸素原子間距離が最も長いものと最も短いものをそれぞれ答えなさい。また、不対電子をそれぞれいくつ持っているか答えなさい。不対電子がない場合は、なしと答えなさい。

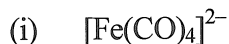
(4) 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、セレン化水素 ( $\text{H}_2\text{Se}$ )、テルル化水素 ( $\text{H}_2\text{Te}$ ) の沸点を比較すると、 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$  となる。このような傾向が生じる要因について簡潔に説明しなさい。

(5) 発煙硫酸とはどのようなものか答えなさい。また、その化学用途について、簡潔に説明しなさい。

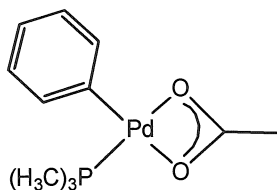
## 無機化学Ⅱ

### Ⅱ - a

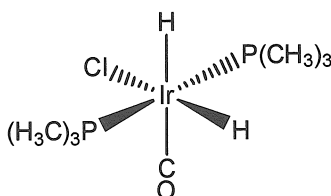
次の(i)~(v)に示す錯体について、中心金属の形式酸化数を答えなさい。また、18 電子則で用いる電子数のカウント方法に基づいてそれぞれの錯体の電子数を数えて答えなさい(どのようにカウントしたかについても示しなさい)。



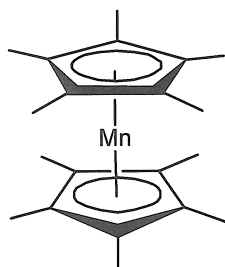
(iii)



(iv)



(v)



### Ⅱ - b

(1)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ は、いずれも  $(3d)^4$  の  $\text{Cr}^{2+}$  イオンに6つの配位子が結合した八面体構造を持つ。これらの2つの錯イオンの磁性は大きく異なり、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は4つの不対電子を持っているのに対して、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ は2つの不対電子を持っている。 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ について以下の問いに答えなさい。

(i)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ のそれぞれについて、 $\text{Cr}^{2+}$  イオンの d 軌道準位図を図示しなさい。その際、各軌道に電子が入っているかどうかわかるように電子を「↑」や「↓」で示しなさい。

(ii)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ で磁性が異なる理由を簡潔に説明しなさい。その際、「分光化学系列」、「配位子場分裂」、「電子対生成エネルギー」の3つの言葉を含めなさい。

(iii)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の吸収スペクトルは、690 nm 付近に吸収を示す。この吸収が生じる要因について、定性的に説明しなさい。

(iv) 吸収スペクトルは波長 (nm)だけでなく波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )でも表示される。500 nm と 1000 nm をそれぞれ波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )へ変換しなさい。

(2)  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ は、1つのオキソ配位子 ( $\text{O}^{2-}$ ) と5つのアクア配位子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) が、 $(3d)^1$  の  $\text{V}^{4+}$  イオンに配位した構造をとっている (図1)。  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  について以下の問いに答えなさい。

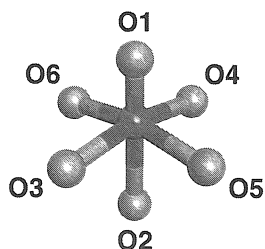


図1.  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  の立体構造 (水素原子は省略。O1 がオキソ配位子の酸素原子。O2~O6 はアクア配位子の酸素原子)。

- (i)  $\text{V}^{4+}$  イオンとオキソ配位子との間の軌道相互作用を図示し、 $\text{V}^{4+}$  イオンとオキソ配位子のそれぞれについて、この軌道相互作用に関与している軌道を説明しなさい。ただし O1-V-O2 を z 軸とする。
- (ii)  $\text{V}^{4+}$  イオンの d 電子は、5つの d 軌道のうちのどれに収容されているか答えなさい。
- (iii) 一般に、金属イオンとオキソ配位子との間の結合距離は、d 電子数が増えると長くなる傾向を示す。その理由について、電子が収容される d 軌道に注目して簡潔に説明しなさい。