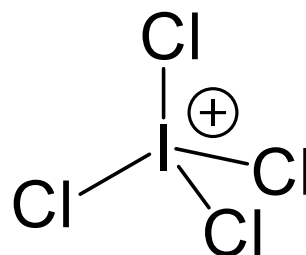


2022 年度 無機化学 2 期末試験

(1 枚目 22 点, 2 枚目 20 点, 3 枚目 21 点, 4 枚目 18 点, 合計 81 点満点)

1. +1 価のヨウ素原子に 4 つの塩素原子が結合したイオン ICl_4^+

(右図. 分子全体で +1 価の電荷をもつ) を考える. このイオンに関し, 以下の問いに答えよ. ただし右図の四面体型の形状は, 実際の分子形状とは異なる可能性がある. (計 10 点)



(1) この分子に適切な非共有電子対や多重結合を追加し, ルイス構造を完成させよ (※非共有電子対や多重結合が無い場合には, それらを書く必要はない). ただし中央のヨウ素に関しては 8 電子則を満たさなくても良い. 非共有電子対は省略せずにすべて書き込むこと! (3 点)

(2) このイオンの立体構造を VSEPR により予想し, 説明せよ. なお, VSEPR の基本として以下の知識を用いてよい. (7 点)

・原子から n 個のものが伸びているとき, 互いを最も遠くに配置する形状

$n=2$: 直線状

$n=3$: 平面三角形

$n=4$: 四面体型

$n=5$: 三方両錐

$n=6$: 八面体型

2. 貴ガス元素に関する以下の問いに答えよ. ただし, 「閉殻だから」とか「閉殻で安定だから」いうのは何の説明にもなっておらず解答として不適当である. (各 4 点, 計 12 点) ※さらに言うと, He と Ne 以外の貴ガスは閉殻ではない.

(1) 貴ガス元素は同周期の他元素より陽イオンになりにくい. この原因を説明せよ.

(2) 貴ガス元素は陰イオンになりにくい. この原因を説明せよ.

(3) 貴ガス元素の Ar と, その 1 価の陽イオン Ar^+ があったとする. これらが別々に存在している場合 (「Ar と Ar^+ の場合」) と, 「 Ar_2^+ という 2 原子分子 (の 1 価のカチオン) になっている場合」のどちらの方が低エネルギーか, 分子軌道法にもとづき説明せよ.

3. 考古学では、遺物中の ^{14}C と ^{12}C の存在比を用いて年代を推定する ^{14}C 年代測定法がよく用いられている。これに関し、次の(a)~(c)の3つの問いの中から一つを選び解答せよ。どれを選んだのかわかるようにすること。(8点)

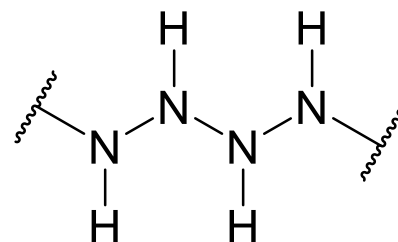
※複数回答しても良い。その場合、2つ正解で合計12点(通常点8点+4点)、3つ正解で合計16点(通常点8点+8点)を与える。

(a) ^{14}C は徐々に崩壊し減っていくはずだが、自然界における $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の存在比はかなり過去から現在に至るまで(多少の変動はあるものの)ほぼ一定値を保っている。 ^{14}C の量がほぼ一定で減らない理由を説明せよ。

(b) ^{14}C 年代測定法は、数万年前程度までの年代決定には使用できるが、あまりにも古いもの(例えば恐竜がいた数千万年前など)には使用できない。これはなぜか。

(c) 遺跡から出土した種子の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比(^{14}C 原子の数を、 ^{12}C 原子の数で割った値)を測定したところ、 3.90×10^{-13} であった。この種子のもともとの $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比が 1.30×10^{-12} だったとすると、この種子はおよそ何年前のものだと推定できるか?有効数字3桁で答えよ。ただし ^{14}C の半減期は5730年とする。

4. 水素分子 (H_2) と窒素分子 (N_2) が 1 mol ずつある状態と、それらがすべて結合して右図のような鎖状分子になった状態のどちらが安定かを比較したい。以下の問いに答えよ。ただし、物質の安定性は結合エネルギーのみで決まるとし、結合エネルギーは $\text{N} \equiv \text{N} : 946$, $\text{H}-\text{H} : 436$, $\text{N}-\text{H} : 388$, $\text{N}-\text{N} : 163 \text{ kJ/mol}$ とする。(計12点)



(1) $\text{N}-\text{N}$ の結合エネルギーは、 $\text{H}-\text{H}$ よりだいぶ小さい。この理由を説明せよ。(3点)

(1) 「 H_2 分子と N_2 分子」の時、 $\text{H}-\text{H}$ 結合と $\text{N} \equiv \text{N}$ 結合はそれぞれ何本あるか。(1点)

(2) 「鎖状分子」の時、 $\text{N}-\text{H}$ 結合と $\text{N}-\text{N}$ 結合はそれぞれ何本あるか。(2点)

(3) それぞれの状態の結合エネルギーを計算し、「どちらの状態の方がどれだけ安定なのか」を答えよ。(6点)

5. 次の表は中性のアルカリ金属 M とハロゲン分子 X₂ から MX が 1 mol できる反応 (M + 1/2X₂ → MX) の反応熱である。下の問いに答えよ。(計 10 点)

※フッ化物はちょっと話が面倒になるので省略してある。

	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Li	409 kJ	351 kJ	272 kJ
Na	411 kJ	361 kJ	288 kJ
K	436 kJ	394 kJ	327 kJ
Rb	435 kJ	390 kJ	328 kJ
Cs	443 kJ	395 kJ	337 kJ

- (1) 大まかには、周期表の上下方向のどちらのハロゲンを用いたほうが反応は激しくなるか？ (1 点)
- (2) ハロゲンの違いによりそのような差が生まれる原因を説明せよ。(4 点)
- (3) 大まかには、周期表の上下方向のどちらのアルカリ金属を用いたほうが反応は激しくなるか？ (1 点)
- (4) アルカリ金属の違いによりそのような差が生まれる原因を説明せよ。(4 点)

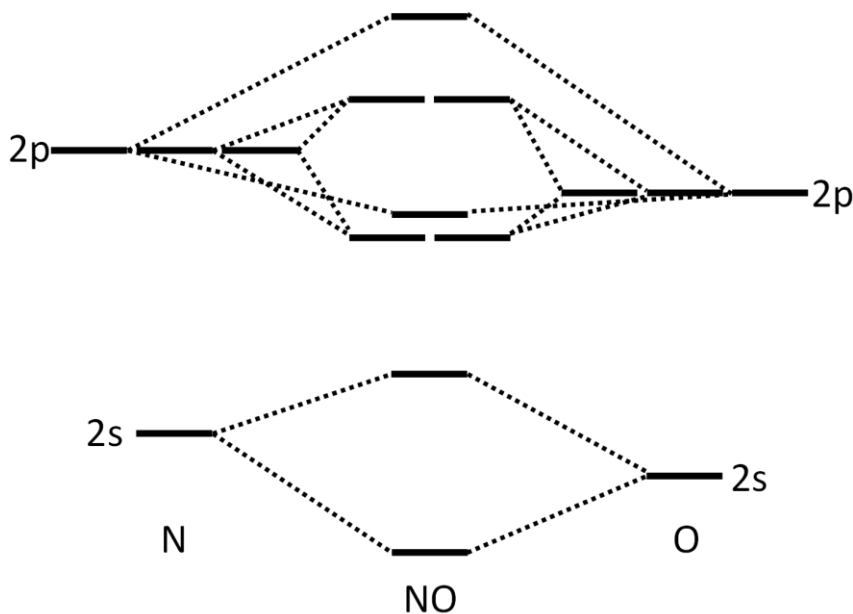
6. 硫酸バリウム (BaSO₄) は、レントゲン撮影における造影剤として良く用いられている。これに関し、以下の問いに答えよ。(計 11 点)

- (1) BaSO₄ が造影剤に適している理由の一つは、重原子である Ba を含んでいることである。なぜ重原子であることが重要なのか説明せよ。(4 点)
- (2) BaSO₄ が造影剤に適している理由のもう一つは、BaSO₄ の溶解度が非常に低いことにある。なぜ溶解度が低いことが重要なのかを説明せよ。(4 点)
- (3) BaSO₄ の溶解度はかなり低いですが、一方で同じく二価の陰イオンでもより小さな硫化物イオン (S²⁻) との塩である硫化バリウム (BaS) はある程度は水に溶ける。このような違いが出る理由を簡単に説明せよ (1~2 行程度の単純な説明でよい)。(3 点)

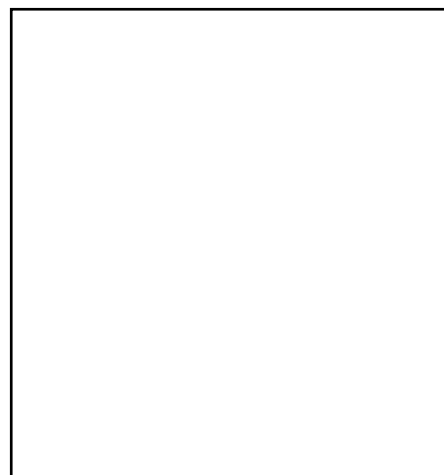
※このページは，問題用紙をそのまま解答用紙として提出

(上の余白に，学籍番号と名前を記載してください)

7. 下図は，N原子とO原子からNOラジカル分子ができる際の軌道のダイヤグラム（どの軌道とどの軌道が組み合わさってどんな軌道ができるかを書いた図）である。これをもとに，下の問いに答えよ。（計18点）



問7(3) 解答枠



- (1) 図中の「NO分子の軌道」すべてについて，結合性軌道であれば「○」，反結合性軌道であれば「×」，非結合性軌道であれば「△」を軌道の横に記せ．ただしN原子やO原子の時の軌道には何も書かないこと．（4点）
- (2) 上図の「NO分子の軌道」に電子を書き込み，NO分子の電子配置を完成させよ．ただしN原子やO原子の時の軌道には電子を書き込まないこと．（3点）
- (3) NO分子において，「最もエネルギーの高い電子」の入っている軌道の形を，位相の変化もわかるように図で描け．※右上の解答枠内に描いてください．（5点）
- (4) NOの結合の次数はいくつか．（2点）
- (5) NOから電子を一つ抜き取ったNO⁺分子の結合の次数はいくつか．（2点）
- (6) NOに電子を一つ追加したNO⁻分子の結合の次数はいくつか．（2点）