

令和元年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

1 分子の立体構造に関する以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) 原子価殻電子対反発モデル (Valence shell electron pair repulsion model; VSEPR モデル) とは何か説明せよ。
- (2) VSEPR モデルにおいて、「孤立電子対同士」、「孤立電子対と結合電子対」、「結合電子対同士」の反発はどの順に大きいと考えるか。反発が大きい順に答えよ。
- (3) VSEPR モデルに基づき、 PCl_3 及び SiCl_4 分子の立体構造を描け。図には孤立電子対も含めること。
- (4) VSEPR モデルに基づき、 PCl_3 における結合角 $\angle\text{Cl-P-Cl}$ 及び PH_3 における結合角 $\angle\text{H-P-H}$ の大小を答えよ。その理由についても簡潔に述べよ。

2 酸・塩基に関する以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) 以下の現象を反応式で表せ。また、それぞれの反応におけるルイス酸を記せ。
- (a) 鉄が水中の溶存酸素と反応し、水酸化鉄(II)が生成した。
- (b) 金属カルシウムを空気と接触させると、金属カルシウムの表面に酸化カルシウムが生成した。
- (c) 硫酸銅(II)の水溶液に亜鉛板を浸すと、亜鉛板の表面に銅が生成した。
- (2) 酸・塩基の硬さと軟らかさの概念は、"Hard and soft acids and bases"の頭文字をとって HSAB 則と呼ばれる。分極しにくく、電気陰性度が大きいルイス塩基は硬い塩基である。分極しやすく、電気陰性度が小さい塩基は軟らかい塩基である。酸と塩基の間で生じる結合について、硬い酸・塩基同士と軟らかい酸・塩基同士の違いを説明せよ。
- (3) HSAB 則の考えに基づいて以下の現象を説明せよ。
- AlF_3 は NaF 水溶液に溶解する。この溶液に BF_3 を加えると、 AlF_3 が沈殿する。

3 遷移金属に関する以下の問いに答えよ。

【40点】

(1) 以下の化合物に含まれる遷移金属の酸化数を記せ。

(a) V_2O_3 (b) SrTiO_3 (c) KMnO_4 (d) $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ (e) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

(2) d 軌道は5重に縮退しているが、金属イオンの周りの配位子場（結晶場）によって分裂する。正八面体、正四面体の配位子場（結晶場）に置かれた遷移金属イオンの d 軌道に対応するエネルギー準位図をそれぞれ模式的に描け。

(3) 遷移金属イオンは、配位子場によって分裂した d 軌道間の電子遷移(d-d 遷移)により色を呈するものが多い。 Cr_2O_3 及びルビー ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 結晶の Al^{3+} のごく一部が Cr^{3+} に置換された物質) は、共に Cr^{3+} の d-d 遷移により色を示すが、それぞれ吸収する光の波長が異なり、 Cr_2O_3 が緑色であるのに対し、ルビーは赤色である。遷移金属イオンの種類と価数が同じであっても、吸収する光の波長が異なる理由を説明せよ。

(4) CN^- を配位子とする $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ は低スピン錯体となる。一方、 H_2O を配位子とする $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は高スピン錯体となる。両者の Fe^{2+} の電子配置を示せ。

(5) CuF_2 結晶中で Cu^{2+} には6個のフッ化物イオンが配位しているが、六つの Cu-F の結合距離は等価ではなく、四つの結合距離が二つの結合距離より短くなっている。d 軌道の電子配置を示し、結合距離の違いが生じる理由を説明せよ。