

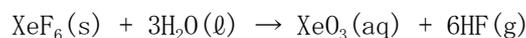
V 次の問題 1, 2 に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。

問題 1 次の問 1~3 に答えよ。

問 1 VSEPR(valence shell electron pair repulsion)理論について簡単に説明し、その理論によって次の化合物の構造を推定せよ。その際、推定した理由も述べよ。

(a) XeF₂, (b) XeF₄, (c) XeF₆, (d) XeO₃, (e) XeO₄

問 2 問 1 で示したように、Xe と反応した化合物が存在することがわかっている。一方、他の希ガスの化合物もわずかに存在するけれども、多くの種類の化合物の存在が明らかになっているわけではない。Xe の場合は、たとえば、



などの反応が知られている。

(a) Xe の反応性が他の希ガスに比べて高い理由を、下表のデータを参考にして、述べよ。

(b) Xe との化合物については、電気陰性度の大きい元素との化合物がほとんどである。その理由を述べよ。アルカリ金属との化合物、たとえば、LiXe のような化合物の存在の可能性について、考えを述べよ。

問 3 希ガス(Ne から Xe)は fcc 構造の固体となる。また、それらの固体の融点や融解熱は下表に与えられているような値である。

(a) 希ガス結晶の形成に寄与する主な相互作用について述べ、各希ガス(Ne から Xe)元素と融点や融解熱の値との関係も論ぜよ。さらに、これらの固体が fcc 構造をとることについて考察せよ。

(b) 希ガスの固体の電子状態を金属結晶のそれと比較して定性的に述べよ。

元素	イオン化エネルギー (/eV)	電子親和力 (/eV)	融点 (/K)	融解熱 (/kJ mol ⁻¹)	分極率 (/Å ³)
He	24.59	-0.5	0.95*	0.021	0.198
Ne	21.56	-1.2	24.57	0.3317	0.396
Ar	15.76	-1.0	83.85	1.188	1.586
Kr	14.00	-1.0	115.95	1.638	2.5
Xe	12.13	-0.8	161.3	2.297	4

* 26 気圧下

元素	イオン化エネルギー (/eV)	電子親和力 (/eV)	分極率 (/Å ³)	元素	イオン化エネルギー (/eV)	電子親和力 (/eV)	分極率 (/Å ³)
O	13.62	1.461	0.793	F	17.42	3.399	0.634
S	10.36	2.077	2.9	Cl	12.97	3.617	2.2
Se	9.75	2.021	3.8	Br	11.81	3.365	3.1
Te	9.01	1.971	5.5	I	10.45	3.059	5

イオン化エネルギーは第一イオン化エネルギーの値

問題2 マンガンには、 -3 から $+7$ までの様々な酸化数の化合物が知られている。次の問1～4に答えよ。(マンガンは原子番号25で7族に属する元素である。)

問1 金属の酸化物は、通常、塩基性酸化物であるが、高酸化状態のマンガンの酸化物(Mn_2O_7 など)は酸性酸化物に分類される。その理由を説明せよ。

問2 KMnO_4 はd電子をもたないがその水溶液は濃い紫色を示す(530 nmにおけるモル吸光係数は $2,500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)。発色の原因は何か。

問3 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ 水溶液は、ほとんど無色である(可視領域のモル吸光係数は $0.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 以下)。その理由を説明せよ。

問4 6配位のマンガン(III)錯体がとり得る2種類のd電子配置(高スピン型、低スピン型)を図示せよ。いずれがJahn-Teller歪みをおこしやすいか。