

[無機・分析化学基礎]

以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。

(1) s-ブロック元素に関して、以下の問(a)~(c)に答えよ。

(a) ①リチウムは分子状窒素と直接反応して窒化リチウムを生成し、②窒化リチウムは高温・高圧下で分子状水素と反応してリチウムアミドと水素化リチウムを生成する。下線部①、②の化学反応式をそれぞれ記せ。

(b) 以下の標準エンタルピーの値から必要なものを用いて、塩化カリウム KCl (s) の格子エンタルピーを求めよ。計算過程も示せ。ただし、s, g はそれぞれ固体、気体状態を示す。

	$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
K (s)の昇華	+89	Cl ₂ (g)の解離	+244
K (s)の融解	+2	Cl (g)への電子の付加	-355
K (g)のイオン化	+425	KCl (s)の生成	-438

(c) 炭酸カルシウム CaCO₃ の結晶には多形が存在し、③六方晶系の方解石、④直方晶(斜方晶)系のあられ石などが知られている。下線部③、④の結晶系の格子定数(格子の長さ a, b, c , 角度 α, β, γ) の関係について、以下の例にならってそれぞれ記せ。

(例) 単斜晶系 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

(2) p-ブロック元素に関して、以下の問(d), (e)に答えよ。

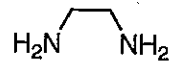
(d) チオ硫酸ナトリウム Na₂S₂O₃ は酸化還元滴定によく用いられ、ヨウ素 I₂ と反応してテトラチオン酸ナトリウム Na₂S₄O₆ を生成する。この酸化還元反応を参考にして、テトラチオン酸イオンの構造を描け。

(e) ヨウ化水素 HI と臭化水素 HBr の水中での酸性度の違いを評価することは困難である。その理由を簡潔に述べよ。また、どのような溶媒がこれらの酸性度の違いを評価するのに適切か説明せよ。

(3) d-ブロック元素に関して、以下の問(f)~(h)に答えよ。

(f) 八面体錯体 [CoCl₂(en)₂]⁺ について、考えられる幾何異性体、鏡像異性体の三次元構造をすべて描け。また鏡像異性体については、いずれが Δ, Λ であるか示せ。

ただし, en (エチレンジアミン = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) は必ず五員環キレート構造を形成するとする. en は以下のように簡略に示してもよい.



- (g) Pd^{2+} や Pt^{2+} などの d^8 配置の金属錯体が平面四角形錯体を形成しやすい理由について, 平面四角形錯体の結晶場中での d 軌道の分裂図を描いて簡潔に説明せよ.
- (h) 金属錯体の分析について以下の三つの測定手法から一つを選び, その測定原理およびその測定結果から金属錯体のどのような情報が得られるかについて, 例にならって簡潔に説明せよ.

- サイクリックボルタンメトリー
- 紫外可視分光
- 単結晶 X 線回折

(例) CHN 元素分析: 金属錯体試料を分解して生じる二酸化炭素, 水, 窒素を定量することにより, その金属錯体試料の配位子や結晶溶媒に含まれる炭素, 水素, 窒素の量を求めることができる.

[Inorganic and Analytical Chemistry: Basic]

Answer the problems (1) through (3).

(1) Answer the following problems (a) through (c) concerning s-block elements.

- (a) ① Lithium directly reacts with molecular nitrogen to form lithium nitride, and ② lithium nitride reacts with molecular hydrogen under high temperature and high pressure conditions to form lithium amide and lithium hydride. Write equations for the reactions of underlines ① and ②, respectively.
- (b) Calculate the lattice enthalpy of potassium chloride KCl (s) using only what is necessary in the standard enthalpy data shown below. Show the calculation process. Here s and g mean solid and gas states, respectively.

	$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$		$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
Sublimation of K (s)	+89	Dissociation of Cl_2 (g)	+244
Melting of K (s)	+2	Attachment of an electron to Cl (g)	-355
Ionization of K (g)	+425	Formation of KCl (s)	-438

- (c) Calcium carbonate CaCO_3 forms crystal polymorphs such as calcite (③ hexagonal crystal system) and aragonite (④ orthorhombic crystal system). Show the relationship of lattice constants (lengths; a, b, c , angles; α, β, γ) in each crystal system of underlines ③ and ④, respectively, as in the following example.

(Example) Monoclinic crystal system: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

(2) Answer the following problems (d) and (e) concerning p-block elements.

- (d) Sodium thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, which is often used for redox titration, reacts with iodine I_2 to form sodium tetrathionate $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$. Draw the structure of the tetrathionate ion referring to this redox reaction.
- (e) It is difficult to compare a difference in the acidity of hydrogen iodide HI and hydrogen bromide HBr in water. Briefly explain the reason why it is so difficult. In addition, explain what kind of solvent is appropriate to evaluate the difference.

(3) Answer the following problems (f) through (h) concerning d-block elements.

- (f) Draw the three-dimensional structures of all possible geometric isomers and enantiomers of an octahedral $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$ complex. In addition, assign Δ and Λ to the enantiomers. Note that en (ethylenediamine = $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) is sure to form a five-membered chelate ring. You may show the structure of ethylenediamine as below.



- (g) Metal complexes with d^8 configurations such as Pd^{2+} and Pt^{2+} generally prefer to form square planar structures. Briefly explain the reason by drawing a crystal field splitting diagram for a square planar field.
- (h) Choose one analytical method from the following three methods, and briefly explain the measurement principle and what kind of information on metal complexes can be obtained from the measurement results, as in the example shown below.

- Cyclic voltammetry
- UV-visible spectroscopy
- Single-crystal X-ray diffraction

(Example) CHN elemental analysis: The sample of a metal complex is decomposed and converted into CO_2 , H_2O , and N_2 to quantify them, and we can estimate the amounts of C, H, and N atoms included in the ligands and crystal solvents of the sample.