

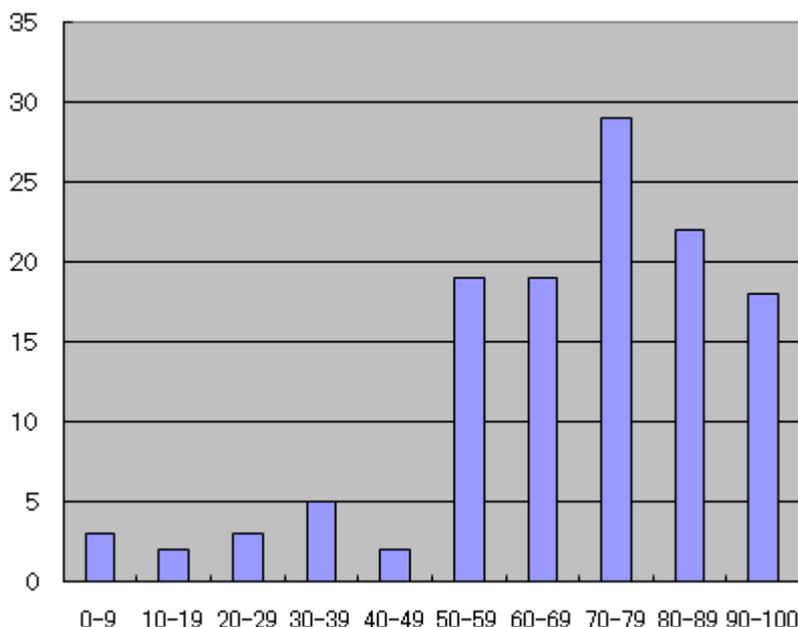
- 問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。

参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	問 10	問 11	問 12
平均得点	10.1	13.8	12.7	12.6	9.9	10.3	3.5	10.5	15.8	10.9	9.9	9.3
選択者数	93	56	78	91	66	75	8	29	97	50	24	72

- 12 題全て解答した人が複数いますが、A 群の最大得点、最少得点から 2 題ずつ、B 群の最大得点、最少得点から 1 題ずつ消去し、残りを最終的な得点としました。(例：~~0, 0, 10, 10, 10, 10, 15, 15~~/~~0, 15, 15, 20~~ → 70 点)。また、A 群 5 題、B 群 1 題を解いた人がいますが、A 群の合計点を 4/5 倍し、B 群 1 題分と合算しました。いずれにしても講義中に出題形式を伝えていますし、問題文にもどのように解答すべきか書いてあります。問題をよく読んで下さい(全問解いた(解こうとした)人は頑張ったと思いますが)。
- ちなみに問題 7 は重箱の隅をつついた場合に、どこまで付いてこられる人がいるのか見てみたかったため出題したものです。無機化学 2 の単位を取得する上では枝葉末節と言えましょう。問 8 は差し替え問題だったため避けた人が多かったのかもしれませんが、問題難易度の割には選択されませんでした。

- 出席を全く加味しない場合の得点別頻度分布は図の通りです。現状 3 割弱が不可になる見込みで、2 回以上の履修者に限れば、このままだと 7 割弱が不可になる予定です。自分の得点を知りたい場合はメールで問い合わせを受け付けますが、学籍番号の確認できるアドレスから問い合わせしてください(他人の成績問い合わせを避けるため)。直接教員室に来て構いませんが、事前にメールで知らせてください(この場合どのアカウントからでも構わないですが、きちんと名乗って下さい)。



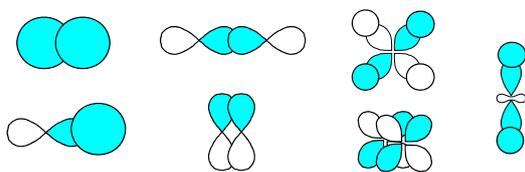
問題群 A (各 15 点)

- (1) 軌道の貫入の概念を説明せよ。また同じ主量子数を持つ s, p, d, f 軌道のエネルギーを低い (安定な) 順に並べ、そのようになる理由を述べよ。

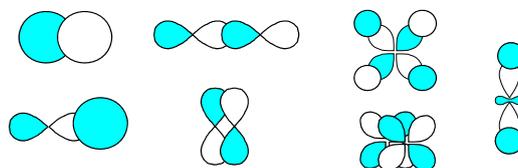
軌道の貫入とは、ある軌道における電子の存在確率が、別の軌道における電子の存在確率よりも原子核に近い位置で大きい値を持つことを言う。同じ主量子数を持つ軌道では、s, p, d, f の順に貫入の効果が大きいことから、この順に他の軌道による電子の遮蔽効果が小さくなり、その結果有効核電荷が大きくなるため、強く原子核にひきつけられて安定化する。よって安定な順に s, p, d, fとなる。

- (2) s 軌道、p 軌道、d 軌道を用いて、(a)結合性軌道、(b)反結合性軌道、(c)非結合性軌道となるような軌道の重なるの例を各々2種類以上図示せよ。

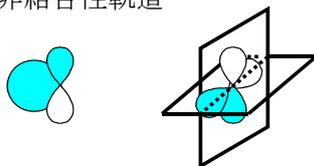
(a) 結合性軌道



(b) 反結合性軌道



(c) 非結合性軌道



など。

- (3) 以下の 3 種類の組み合わせは、イオン化異性、結合異性、配位異性のいずれに該当するか述べよ。(a) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NO}]^{2+}$ (ニトロ : N で配位) と $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{ONO}]^{2+}$ (ニトリト : O で配位), (b) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ と $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ と $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$

今回の出題では解答だけ書けばよいが、できればその異性体がどのような異性体なのか説明を加える方が望ましい。

- ・イオン化異性 : 組成は同じだが、配位子と対イオンが異なる場合→(b)
- ・結合異性 : 組成は同じだが、同じ配位子が金属イオンと異なる部位で結合した場合→(a)
- ・配位異性 : 組成は同じだが、陽イオンと陰イオン双方が錯体で、結合している配位子が異なる場合→(c)

- (4) 硫酸を溶媒として酢酸を溶解させたときの酸塩基反応を書き、どの分子種が酸/塩基およびその共役酸/塩基であるか指摘せよ。

ブレンステッド酸の定義を拡張すると、溶媒の自己解離による陽イオン性化学種を増大させる溶質として定義され



では溶媒の陰イオン性化学種を増大させている酢酸は塩基となる。

この場合も化学式と分子種の種別を書けばよいが、説明があった方が望ましい

- (5) アルカリ金属の反応性は Li から Cs にかけてどのように変化するかを述べ、その理由を説明せよ。

周期表におけるアルカリ金属の族を上から下にたどると、原子価殻が大きくなるにつれて価電子と原子核間の距離が増加すると同時に、内殻電子の寄与が増加することで遮蔽による有効核電荷の減少が起こる。このことから、クーロン引力によるエネルギーが減少し、最外殻の電子を取り去るためのイオン化エンタルピーが減少する傾向が現れ、化学反応を起こして陽イオン化しやすくなる。そのため Li から Cs にかけて、反応性は増大する

- (6) 一般に Mg を含むアルカリ土類金属がアルカリ金属よりも高融点、高沸点、高密度となる傾向があるのはなぜか。理由を説明せよ。

アルカリ土類金属では同じ周期のアルカリ金属に比べて、原子核の電荷が増大することから原子半径が減少する。また、金属結合に寄与する電子の数が、原子1つあたりアルカリ金属1に対し、アルカリ土類金属では2となり、金属結合をより安定化させる。これらのことからアルカリ土類金属はアルカリ金属と比較して高融点、高沸点、高密度となる。

- (7) $Tl^{III}I_3$ が $Tl^I I_3$ に比べて不安定であるのに対し、Al, Ga, In では逆傾向となる理由を述べよ。

最外殻の $(ns)^2(np)^1$ 電子配置に対して、不活性電子対効果が族の下の原子ほど大きく影響し、 Tl^I を安定化させることに加え、M-X 結合の結合エネルギーが族の下に行くほど小さくなる傾向があること、Tl の異常に大きな酸化還元電位より、還元性の強い I イオンにより容易に Tl^{III} から Tl^I へと還元されてしまうことから、Tl では Al, Ga, In とは異なる振る舞いが見られる。

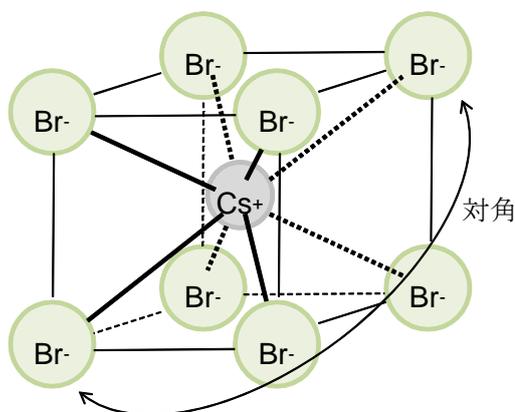
- (8) CsBr における Cs^+ と Br^- のイオン間距離は 3.72 \AA である。この物質は CsCl 型構造を取るが、原子配列も含めて結晶構造を簡単に図示した上で、CsBr の単位格子の稜長を求めよ。

下図の CsCl 型構造において単位格子の長さを a とすると、対角の長さは $\sqrt{3}a$ 。CsBr ではこの対角に Cs と Br の直径が1つずつ含まれるので、各々の半径を r_{Cs} , r_{Br} として対角の長さは $2r_{Cs} + 2r_{Br}$ と書ける。よって

$$2r_{Cs} + 2r_{Br} = \sqrt{3}a$$

ここで $r_{Cs} + r_{Br} = 3.72 \text{ \AA}$ 。ゆえに $a = 4.30 \text{ \AA}$ 。

(本来は限界半径比を考えて、Cs が異常に小さいわけではないことにも触れた方が望ましいが、今回の出題範囲ではそこまでは要求しない)



問題群 B (各 20 点)

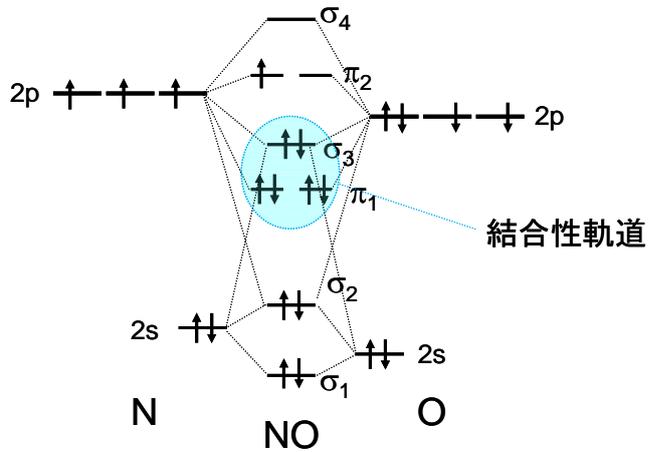
(9) 異核 2 原子分子 NO の分子軌道エネルギー準位図を描け。図を元に (準位は変化しないとして) NO^+ , NO , NO^- の結合次数を求め、結合強度がどのように変化するか説明せよ。

NO のエネルギー準位図は右の通り。このとき、結合次数は結合性軌道 ($\sigma_1, \sigma_3, \pi_1$) に 4、反結合性軌道 (σ_2, π_2) に 1.5 で合計 2.5 となる。

NO^+ は π_2 から電子が抜けるので同様にして $4 - 1 = 3$ 。

NO^- ではフント則に従って π_2 に平行に電子が入るので、別々の軌道になるが、 π_2 の反結合性軌道に 0.5 ずつ 2 つの軌道に入り合計 1 となり、結局 $4 - 2 = 2$ となる。

結合次数が大きくなると結合強度は大きくなるため、結合強度は強い順に $\text{NO}^+ > \text{NO} > \text{NO}^-$ となる。



(10) Na^+ と Cl^- が一次元的に等間隔 r_0 で並んでいる仮想的な結晶があった場合、最近接から 6 項までで計算した場合のマーデルング定数を求めよ。ただし、距離 r だけ離れた二つの電荷 e の間に働くクーロン力によるエネルギー E は、 $E = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$ (ϵ_0 : 真空の誘電率) と表される (もし可能ならマーデルング定数そのものを求めても良い)。

一価の電荷を持つ一次元結晶において、注目した原子に距離 r_0 で隣接する原子は 2 個で引力項になるから、

$$E_1 = -2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0}$$

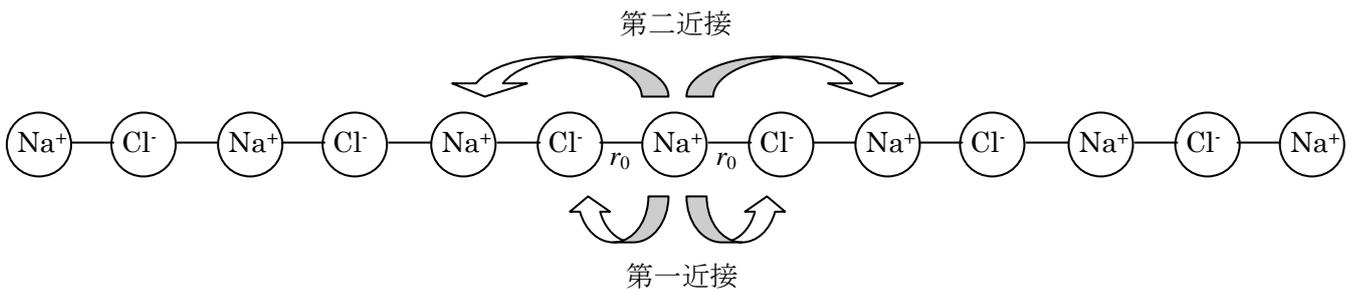
同様に 2~6 項目を求めると、注目した原子から等距離にある原子数は常に 2 個である点に注意して、合計では

$$E_{1-6} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} - \frac{2}{6} \right)$$

となる。このとき () の中がマーデルング定数と定義されるので、結局

$$M_{1-6} = \frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} - \frac{2}{6} \sim 1.23$$

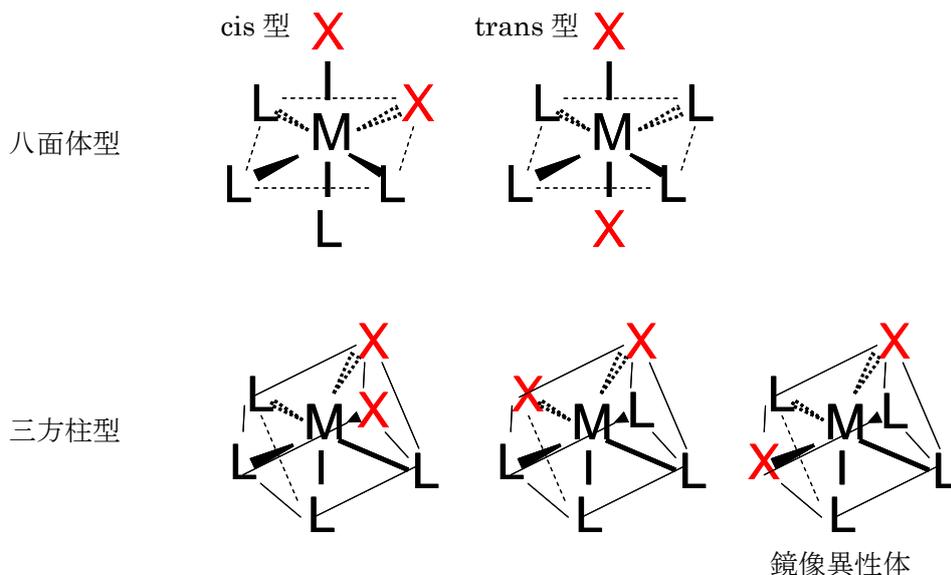
ちなみにこの数列は、各項の分子の 2 をくくりだすと、 $\ln(1+x)$ をマクローリン展開したときの $x = 1$ の場合に相当するので、 $2\ln 2 \sim 1.386294 \dots$ に収束する。



(11) $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ の異性体の数を実験的に決定したとき、2種類の異性体を得られた。このことからこの錯イオンの配位形式は八面体型と三方柱型のいずれであるか決定する方法を述べよ。

2置換型6配位の錯体の場合、八面体型配置であればcis型、trans型の2種類しか異性体を形成しないが、三方柱型であれば以下に示す3種類（光学異性体も合わせると4種類）の錯体を生じうる。このことから、本問題の錯イオンは八面体型であると決定できる。

※「配位子置換速度を測る」「NMRを取る」「構造解析を行う」などは、なぜその方法で区別が付くのかを述べないと意味がありません（構造解析は構造そのものが出てくるので構いませんが）。問題の前提条件を使用してほしいですが、これらの場合多少の配点をしています。



(12) 軌道の遮蔽の概念を説明せよ。また以下のSlaterの規則を用い、V (電子配置： $[\text{Ar}](3d)^3(4s)^2$)の4s電子、3d電子に対する有効核電荷を各々計算せよ。

1. $(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)\dots$ を考えた時、以下の遮蔽成分を与える
2. 注目している電子より高エネルギー軌道の電子は遮蔽に寄与しない
3. ns, np では、(a)同じグループ内は $s=0.35$ 、ただし、1s だけ 0.30、(b) n-1 軌道は 0.85、(c) n-2 軌道は 1.00
4. nd, nf では、(a)同じグループ内は 0.35、(b)それより低エネルギー軌道は全部 1.00

古典的なクーロン力を考えたときに、ある軌道の電子が感じる核の正電荷の影響は、該当の軌道より内側に位置する電子の負電荷によって打ち消され、本来原子核が持つ正電荷より小さくなる。このように原子核の見かけの正電荷が減少する作用を遮蔽と言う（また、この見かけの正電荷の大きさを有効核電荷と言う）。

また、バナジウムは原子番号 23 であり、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^3(4s)^2$ の電子配置を取ることから、

- 4s については、(3a) 4s に他に 1 個： 0.35×1 、(3b) n-1 の 3s, 3p, 3d に 11 個： 0.85×11 、(3c) それ以下は 10 個： 1.00×10 なので、

$$Z_{\text{eff}} = 23 - 0.35 \times 1 - 0.85 \times 11 - 1.00 \times 10 = 3.30$$

- 3d については、(2) 4s は関係しない、(4a) 3d に他に 2 個： 0.35×2 、(4b) それより低エネルギーのグループ ((1)のルールを参照) に 18 個： 1.00×18 なので、

$$Z_{\text{eff}} = 23 - 0.35 \times 2 - 1.00 \times 18 = 4.30$$