

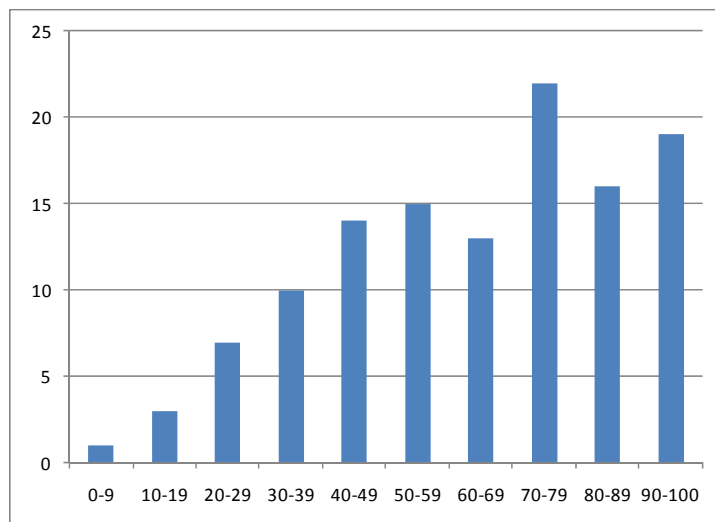
- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	9.3	8.7	9.2	5.7	8.4	10.3	15.1	7.1	11.9	64.2
回答者数	66	107	114	80	107	101	109	93	86	

- ・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。4 割強が 60 点未満となりますので、全体的に見てやや難しかったようです。解答した問題の上位 6 問の得点を採用するというのが理解してもらえたのか、前回はあまり 7 問以上解答する人がいなかったのですが、今回は積極的に解答してもらえたようです。

質問はメール／直接いずれも受け付けていますので、遠慮なくどうぞ。



試験に対するコメント

- (1) ひとつの反応において解離／会合過程が段階的に起こるとした解答がいくつかありました。これらは別々の反応モデルの両極限ですので、(モデル的には) 同時に起こるわけではありません (現実的には単一モデルで記述できる反応は少ないので、理想的な場合の話になっていますが)。各々の違いを把握して下さい。
- (3) 究極的にはルイスの定義はかなり万能ですが、解答例に挙げた酸塩基の特徴を把握しておいてもらいたいと思います。
- (5) 「電荷」や「電子」が増えるから原子半径が小さくなるという解答がかなりありましたが、電子の側が増えるだけでは半径の減少は説明できません。「有効核電荷」など、原子核の電荷が増えることにより電子に及ぼすクーロン力が大きくなって半径が縮むということを明確に意識して下さい。
- (7) 当初 20 点問題に該当するように、配位子が 4 種類の場合の Pt 錯体異性体の合成法を問う予定だったのですが、難しいかと思い 3 種類でやろうか、いや授業のままの 2 種類でいいやと簡単にした上に、それなら配点は 20 点ではなくてよいところを 20 点問題のままにしまいました。難易度の割に配点の高い問題ですので、多くの人が解答して平均点も高い問題でした。
- (8) (I) に関しては出題意図としては $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NC}-\text{Co}(\text{CN})_5]$ と $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{CN}-\text{Co}(\text{CN})_5]$ が結合異性になりうるというものだったが、結合の線を書き忘れているので「該当なし」にした人が多数いました。これは問題の不備なので、「該当なし」も正解とします。また、(III) の SCN の結合部位が S 側と N 側の 2 種類と考えている人もいましたが、こちらは対イオンなので錯体の異性体とは関係しません。
- (9) NaCl 型がわからない人がかなりいた様子ですが、NaCl 型や CsCl 型など基本的な結晶格子の形は覚えておくとうまいかと思います。

- (1) 配位化合物における置換反応、 $[L_5MX] + Y \rightarrow [L_5MY] + X$ が進行する時、主に解離機構と会合機構が考えられる。各反応ステップの律速について明示しつつ、両機構の違いを簡潔に説明せよ。

解離機構は、置換される配位子 X が遅い反応によって錯体から解離し、その後置換配位子 Y が速い反応によって付加することによって、 $[L_5MX] \rightarrow X + [L_5M] \rightarrow [L_5MY]$ のように進行する過程であり、最初の解離過程が律速段階になる。

一方の会合機構は、まず置換される配位子 X と共に、遅い反応によって置換配位子 Y が同時に金属中心に結合を形成し、中間状態として 7 配位の過程を経由しながら、速い脱離反応によって X が抜ける、 $[L_5MX] + Y \rightarrow [L_5M \cdot \overset{X}{\underset{Y}{\text{---}}}] \rightarrow [L_5MY] + X$ のように進行する過程であり、最初に 7 配位を形成する会合機構が律速段階になる反応である。

- (2) 酸と塩基に関する硬さと柔らかさを分極の大小および共有結合性とイオン結合性の観点から説明し、 Li^+ , Cu^+ , O^{2-} , S^{2-} の各々が、硬い／柔らかい－酸／塩基のいずれであるかを分類し、「硬い酸：X」のように書け。

HSAB 則における硬さ、柔らかさとは、原子あるいはイオンの分極の大きさと関係しており、分極が大きく電子雲が変形しやすいものを「柔らかい」、分極が小さく変形しにくいものを「硬い」と表現する。「柔らかい」原子あるいはイオンは電子雲がひずんで他の原子などと結合を形成しやすく、共有結合性を示す傾向があるのに対し、「硬い」場合は電子雲を引き付けてイオン結合性を示しやすい。また酸、塩基の概念として Lewis の定義を用いると、電子対を受け取るのが酸、与えるのが塩基であるので、陽イオンは酸として、陰イオンは塩基として振る舞う。これらのことを考えると、より小さく、有効核電荷の大きな Li^+ , O^{2-} は各々硬い酸と塩基であり、電子雲が広がりを持つ Cu^+ , S^{2-} は柔らかい酸と塩基であると言える。

よって、硬い酸： Li^+ / 硬い塩基： O^{2-} / 柔らかい酸： Cu^+ / 柔らかい塩基： S^{2-}

- (3) (a) $SiO_2 + Na_2O = Na_2SiO_3$, (b) $2HF + PF_5 = H_2F^+ + PF_6^-$, (c) $Al_2Cl_6 + 2PF_3 = 2Cl_3Al:PF_3$ の反応の左辺で酸に当たる化学種を Brønsted–Lowry / Lux–Flood / Lewis の定義を使って分類し、「(a) Brønsted–Lowry 酸： AX_2 , (b) Lux–Flood 酸： BY_4 , (c) ……」のように書け。ただし、同じ定義を 2 度以上用いても構わない。

Brønsted–Lowry の定義：プロトン授受を基本とした酸塩基の定義。プロトンを与えるものが酸。これを非水溶媒系に拡張して、溶媒の陽イオン性化学種を増加させる溶質が酸。

Lux–Flood の定義：酸化物イオン授受を基本とした定義。酸化物イオンを受け取る側が酸。

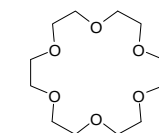
Lewis の定義：電子授受を基本とした定義。電子対を受け取る側が酸。

以上の定義より、

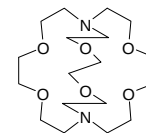
(a) Lux–Flood 酸： SiO_2 , (b) Brønsted–Lowry 酸： PF_5 , (c) Lewis 酸： Al_2Cl_6

(b)を補足すると、HF を溶媒とすると、溶媒の自己解離から生じる陽イオン種の H_2F^+ が増加しているので、それを増加させる結果をもたらした PF_5 が酸として振る舞っていることになる。

- (4) 右図のシクロヘキシル-18-クラウン-6、あるいは 2,2,2-crypt のいずれの配位子が K^+ との錯体をつくるのにより都合がよいか、理由を 2 点挙げて説明せよ。



18-crown-6



2,2,2-crypt

2,2,2-crypt の方が

- ・ O に加え電子供与性のある N 原子が 2 個多い
- ・ 多環式でキレート効果大きい (より自由度が制限される)

ことから、安定な錯体を形成する。

自由度の制限については、エントロピーの概念がわからないと難しいが、例えば 18-クラウン-6 では環が歪みやすいので酸素同士の配置にいくつかのやり方があるが、2,2,2-crypt は多環構造同士で自由な配置を取れないため自由度が低くなる。

- (5) 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。

2010 年度の前期期末試験の問題と全く同じ。

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。

- (6) アルカリ土類元素の (a) 水酸化物、(b) 塩化物、(c) 硫酸塩の溶解度は、周期表の上から下に向けてどのように変化するかを述べよ。

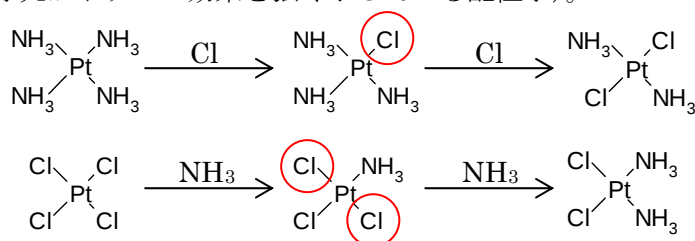
塩化物と硫酸塩の溶解度については、格子エネルギーはクーロン力から成るためイオン半径の増加に伴い減少するので、周期表の下に向かうにつれて引き離すのに必要なエネルギーが小さくなる (ばらばらになりやすくなる) はずだが、イオン半径の増加はそれほど急激には起こらないので、イオン半径が増加するにつれて急激に減少する水和エネルギーの影響の方が大きく、溶解度は減少する。

一方水酸化物では周期表の上の方では共有結合性が大きく影響し、周期表を下に向かうほどイオン性が強くなることから、極性溶媒 (ここでは水) による溶媒和安定化がイオンに対してより有効であることを考えると、溶解度は増加する。

(7) 平面四配位型錯体 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]^{2-}$ の 2 つの異性体を描き、それぞれトランス効果を利用して選択的に合成する手順をトランス効果の説明と共に示せ。必要があればトランス効果の系列 $\text{NH}_3 < \text{Cl}^-$ を用いても良い。

トランス効果の系列の中で上位の配位子の方が、強くそのトランス位の置換速度をシス位よりも速める傾向があることをトランス効果と呼ぶ（そのようなことが起こる理由はコットン・ウィルキンソン・ガウスの教科書には書いていないので、本試験の解答はこれで構わないが、その背景にある原理については例えばヒューイの「無機化学（上）」に数ページに渡って書いてあるので、興味のある人は読んでみて下さい。理由のひとつとしてトランス効果の系列上位の配位子は、中心金属に分極を生じさせ、トランス位の配位子を脱離させやすくする等が説明されています）。

また、該当の 2 種類の異性体は、以下の合成法によって一番右側の 2 種類の錯体として作り分けることができる（赤丸がトランス効果を強く示している配位子）。

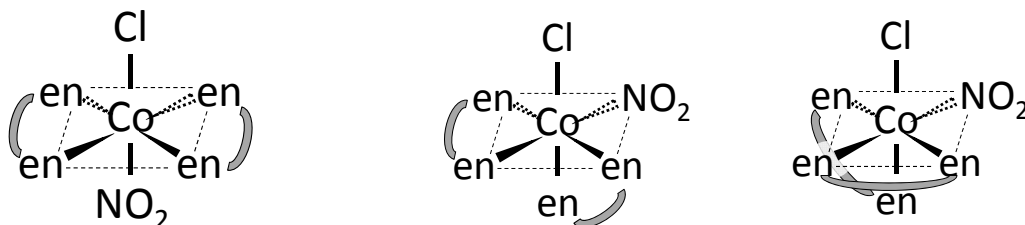


(8) (I) $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NC}-\text{Co}(\text{CN})_5]$ 、(II) $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ 、(III) $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{en})_2]\text{SCN}$ 、(IV) $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ 、(V) $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ （ただし、en: ethylenediamine、2 座配位子）の 5 つの配位化合物を、(a) 幾何異性、(b) 結合異性、(c) 光学異性を生じうる各化合物に分類し、「(I)-(a)」 「(II)-(a,b)」 などのように書け（2 種類以上の異性体に該当する場合がある）。いずれにも該当しない場合は「(III)-該当無し」と書け。さらに、(I)-(V)の配位化合物のうち、最も多くの異性体を生じうるものについて、全ての異性体の構造図を描け。

(I)-(b) or 該当なし / (II)-(c) / (III)-(a,b,c) / (IV)-該当なし / (V)-(a)

結果的に幾何異性体、結合異性体、光学異性体の全てを生じる(III)が最も多くの異性体を生じうる（en は cis 配置の 2 座配位子として働くことに注意。trans 位を en で架橋することはできない）。

結果として、Cl, NO_2 が trans 位に配置するもの 1 種類、cis 位に配置するものは互いに鏡像体で 2 種類となり、各々に対して NO_2 が N で配位するニトロと O で配位するニトリトの場合があるので、合計 6 種類生じる（ NO_2 部分の異性体の図は省略。実際の解答には $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}$ などと区別して書く必要がある）。



(9) 水素化リチウムは NaCl 型の構造をとるが、その単位格子の稜は $5.36 \text{ \AA}$ である。一方で、Pauling によるイオン半径の定義より、同じ希ガス配置のイオン同士では、イオン半径の比は有効核電荷の比に逆比例する。Slater の規則を用い Li^+ , H^- の有効核電荷を求め、 Li^+ と H^- の Pauling によるイオン半径を決定せよ。ただし、Slater 則は原子（イオン）の軌道、 $(1s)(2s,2p)\cdots$ を考えた時、 ns , np における遮蔽定数は、(a) 同じグループ内は遮蔽定数 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 であることを利用してよい。

有効核電荷は各々

$$Z^*_{\text{Li}^+} : 3 - 0.30 \times 1 = 2.7$$

$$Z^*_{\text{H}^-} : 1 - 0.30 \times 1 = 0.7$$

なので、 $r_{\text{Li}^+} / r_{\text{H}^-} = Z^*_{\text{H}^-} / Z^*_{\text{Li}^+} = 0.7 / 2.7$ 。

一方、図より、 $r_{\text{Li}^+} + r_{\text{H}^-} = 5.36 / 2$ (r は半径であることに注意)。

この式を解いて、

$$r_{\text{Li}^+} = 0.5517\ldots = 0.55 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{H}^-} = 2.128\ldots = 2.13 \text{ \AA}$$

(注：実際の LiH の単位格子の稜は $4.08 \text{ \AA}$ であるが、教科書の問題設定通りに出題した。

ここでは議論の本質がわかっているだけでよい)

