

平成 24 年度 無機化学 2 期末試験 (8/1 実施) 解答例

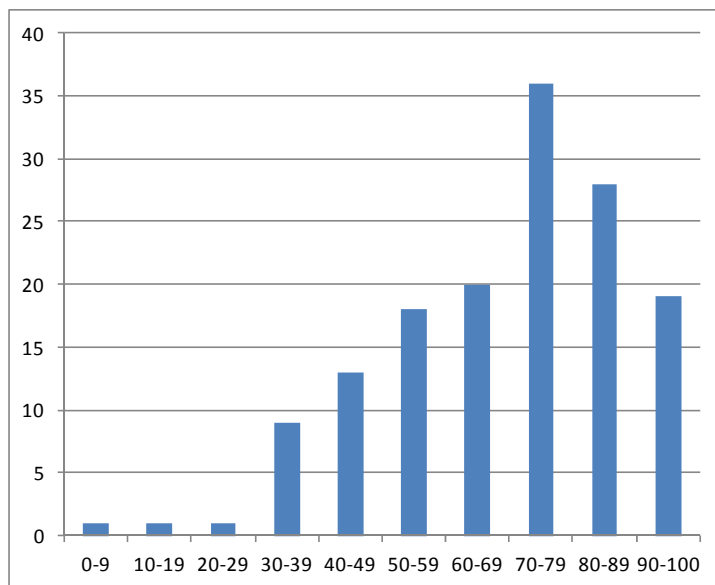
担当 榎本真哉

- ・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	13.9	6.7	4.6	9.3	6.5	11.1	12.5	8.2	12.8	69.3
回答者数	142	111	90	142	124	133	132	93	140	

- ・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。前期よりも 60 点未満の人が増えた一方で、平均点には差が出ていません。また 80 点以上の人も相変わらず 1/3 程度いますので、できなかった人はしっかり復習してください。



試験に対するコメント

- (1) とても良くできました。皆さんが過去問をきちんとやってきていることがわかりましたので、また色々考えます。
- (3) 酸一塩基の結合が強くなるのは、いくつかの要因があります。異なる部分に注目して、その違いを見いだせるようにしてください。
- (5) 有効核電荷で説明している人がかなりいましたが、いずれも一価の陽イオンと水のクーロン力の問題ですので、有効核電荷や遮蔽の概念は関係ありません。
- (7) 錯体の異性体の基本的な部分を大体含んでいる問題ですので、錯体の異性体が苦手な人は考え方を整理してください。とりあえず 1 つの配位子を固定し（この場合は NO_2 か Cl がいいと思います）もう一つをそれに対して軸方向か、隣接方向かで 2 通りに分岐、残りを二座配位子でどう埋めていくかといった感じでステップを踏んで考えをまとめてください。
- (8) 構造異性体の重ね合わせで F_{axial} と $F_{\text{equatorial}}$ の比が 2 : 1 となるという答えがいくつか見られました。そのような場合は、構造異性体間の生成エネルギーに応じて存在比が決まるため、異性体同士の割合が一定ではなくなるはずです。最安定構造は 1 通りですので、最安定構造に応じて F_{axial} と $F_{\text{equatorial}}$ の比が 2 : 1 となります。

- (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。

昨年度の期末試験と全く同じ問題。

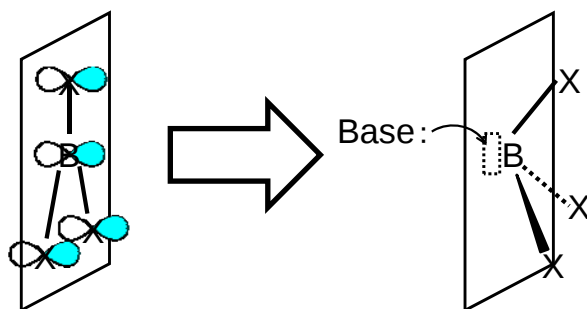
解離機構は、置換される配位子 X が遅い反応によって錯体から解離し、その後置換配位子 Y が速い反応によって付加することによって、 $[L_5MX] \rightarrow X + [L_5M] \rightarrow [L_5MY]$ のように進行する過程であり、最初の解離過程が律速段階になる。

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、 $[L_5MX] + Y \rightarrow [L_5M \leftarrow \overset{X}{Y}] \rightarrow [L_5MY] + X$ 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) 電気陰性度は F の方が Br より大きいため、F の方が B から電子を引き付けて B の酸性度を上げるように思われる。しかし実際には BBr_3 の方が BF_3 よりも強い酸である。図を用いて理由を説明せよ。

一般的に電気陰性度の高い置換基が存在すると、中心原子の電子密度が低下して、より電子対を受け入れやすくなる。つまり酸性度が上がることになる。

しかし、B-F 結合の場合は、図左のように結合全体に対する π 結合の寄与が大きいため、 π 共役の平面構造が安定であり、酸として塩基を受け入れることによる図右のような四面体構造を形成するためのエネルギーが大きくなってしまう。そのため、 BF_3 は BBr_3 よりも酸性度が弱くなる。



- (3) 次の各組ではどちらがより安定であると考えられるか。理由を付けて選択せよ。(a) $(CH_3)_3B:PCl_3$ と $(CH_3)_3B:P(CH_3)_3$ / (b) と $Fe(PH_3)_6^{3+}$ / (c) $F_3B:THF$ と $Cl_3B:THF$ (「:」は配位結合の電子対)

(a) : PX_3 というルイス塩基において、 $X = CH_3$ は電子供与性、 Cl は電子吸引性である。そのため、 $X = CH_3$ の方が中心元素に電子を与えて電子供与能を増すことから、酸-塩基反応がより安定化される。

(b) : Fe^{3+} は硬い酸なので、硬い塩基と結びつきやすい。 H_2O は硬い塩基、 PH_3 は軟らかい塩基なので、 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ の方が安定である。

(c) : B-F 結合の π 共役安定化の効果から、四面体構造を取りルイス酸として働くためのエネルギーが大きく、酸性度が比較的低くなる。そのため、 $Cl_3B:THF$ の方がより安定である (問(2)を参照)。

- (4) アルカリ金属の半径が増加すると共に(a) イオン化エネルギー／(b) 水との反応性／(c) 密度／(d) 標準電極電位／(e) 融点はどのように変化するか。「(1) 増加／(2) 減少／(3) 系統的な変化はしない」の中から選び、「(a)-(1)」のように解答せよ。

試験解答の上で理由は無くても構わないが、把握はしておくこと。

- (a)-(2)：原子半径の増加に対して、①最外殻電子に対する内殻電子の遮蔽効果が比較的大きく、それほど有効核電荷が増えないことと、②軌道半径が大きくなり、クーロン力が有効に働かないことから、イオン化エネルギーは減少する。(講義では「原子半径の増加に対して有効核電荷が減少する」と言いましたが、やや増加していきます。訂正すると共に採点時には考慮します)
- (b)-(1)：原子半径の増加に対して、最外殻電子を失いやすいため(要はイオン化エネルギーが低くなるから)、反応性は増加する。
- (c)-(1)：結晶構造は全て同じであることを前提として、原子半径はLiの1.52 ÅからCsの2.62 Åと1.72倍(体積で5倍程度。ただし、本来この議論に用いるべき値は金属結合半径)にしかならないのに、原子量はLiの6.9からCsの132.9まで19倍になることから、密度は増加する。
- (d)-(3)：原子半径の増加に対して、イオン化エンタルピーと昇華エンタルピーは減少して酸化に有利になるのに対して、水和エンタルピーは減少して酸化に不利になる。アルカリ金属では、酸化しやすさを示す酸化還元電位は両方の効果を取り入れるとほぼ一定になり、系統的な変化をしない。
- (e)-(2)：原子半径の増加に対して、核間距離が増加することで自由電子を介した金属結合が弱くなり、融点は減少する。

- (5) アルカリ金属イオンは水中で、金属に水が直接結合する第一水和圏と、さらにその周囲でクーロン力により水分子が影響を受ける第二水和圏を形成する。このとき、各水和圏の大きさ(影響を受ける水の分子数)は、Li→Csのようにイオン半径が大きくなるにつれてどのように変化するか、理由と共に述べよ。

第一水和圏：イオン半径が増加すれば(表面積が増加するので)、直接配位可能な水分子は増加する。そのため第一水和圏の大きさは、イオン半径増加に伴い増加する。

第二水和圏：クーロン力は電荷間の距離のみに依存するので、1価のアルカリ金属が影響を及ぼすことのできる範囲はイオンの種類によってそれほど変わらない。すると小さいイオンでは、イオン自身の体積が小さいために影響範囲に含まれる水分子の体積を大きくすることができ、影響を受ける水分子数は増加する。そのため、第二水和圏はイオン半径増加に伴い減少する。

- (6) Be, Mg, Ca, Sr, Baの水酸化物 $M(OH)_2$ は各々、「酸性／塩基性／両性」のいずれに該当するか、「Be:酸性」のように解答せよ。また原子番号が大きくなるにつれて、水への溶解度がどのように変化するか述べよ。

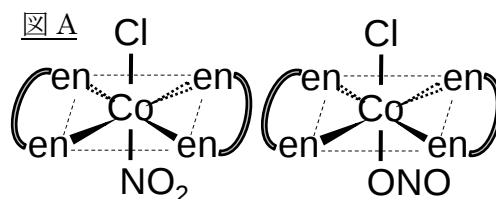
Be：両性、Mg～Ba：塩基性(族の下の方に行くほど塩基性が強くなる)

水への溶解度は族の下の方に行くほど増加する。

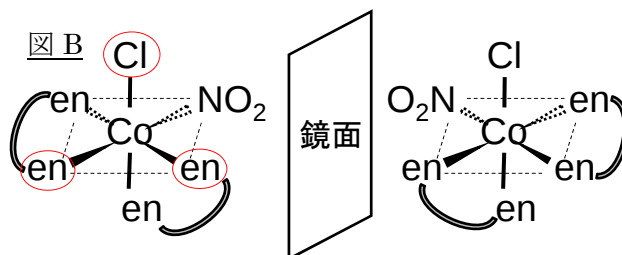
- (7) $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]^+$ のすべての可能な結合異性体、幾何異性体、光学異性体の構造を描け (en は二座配位子の ethylenediamine であり、axial には配位しないとする)。また、光学異性体については、「 Δ 」/「 Λ 」のいずれか、構造に対応する記号を記せ。

昨年度の期末試験とほとんど同じ問題。まず Cl, NO_2 の位置に注目して整理すると考えやすいでしょう。

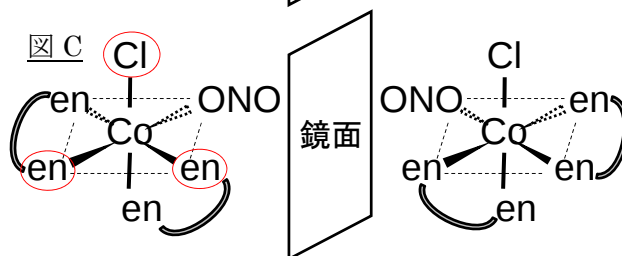
Cl, NO_2 を trans 位に配置させると、en の置き方は 1 通りに決まってしまうため、配置の組み合わせは 1 種類のみ。この配置には光学異性体は存在しない。ただし、 NO_2 は $-\text{NO}_2$ と $-\text{ONO}$ の 2 種類の配位が可能なので、結合異性体が発生する。以上から図 A の 2 種類が存在する。



Cl, NO_2 を cis 位に配置させた場合、en の配置は 2 種類考えられ、互いに光学異性体になる。赤い丸を付けた部位を手前に見立てると、2 座配位子の結合が奥に向かって時計回りに回転するので、図 B の左側が Δ 体、右側が Λ 体となる。



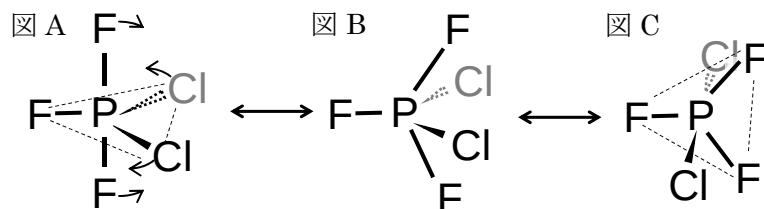
同様の配置で $-\text{ONO}$ 配位の場合があり得るため、こちらも光学異性体を持ち、この場合も図 C の左側が Δ 体、右側が Λ 体となる。



以上、全部で 6 種類の異性体が存在する。

- (8) PCl_2F_3 は三方両錐構造を取る錯体だが、 -22°C では柔軟性があり、すべてのフッ素原子は NMR スペクトルによって区別することはできない。しかし -143°C の NMR スペクトルは、二つのタイプのフッ素原子が存在し、 F_{axial} と $F_{\text{equatorial}}$ の比が 2 : 1 であることをはっきりと示している。このことを図を用いて説明せよ。

5 配位の場合、中間体のエネルギーがそれほど高くないため、条件によって図 B の正方錐型中間体を経由して図 A と図 C の配置が入れ替わる (コットン・ウィルキンソン・ガウス「基礎無機化学」p204、図 6-14)。 -22°C ではこのような形で相互に F の位置が入れ替わっているため NMR によって区別がつかないが、 -143°C では比較的安定な図 A の配置を取り、axial にある 2 つの F と Cl と同じ平面上にある equatorial の F とが異なる環境にあるため、これらが NMR で区別され、 F_{axial} と $F_{\text{equatorial}}$ の比が 2 : 1 で現れる。



- (9) 拡張された Brønsted–Lowry の定義では、酸は「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」と言える。以下の(a)～(e)の中で、下線部の化学種が Brønsted–Lowry の定義による酸であるものを全て選べ。
(a) $\text{XeO}_3 + \text{OH}^- = \text{HXeO}_4^-$, (b) $2\text{HF} + \text{PF}_5 = \text{H}_2\text{F}^+ + \text{PF}_6^-$, (c) $\text{Li}_3\text{N} + 2\text{NH}_3 = 3\text{Li}^+ + 3\text{NH}_2^-$, (d) $\text{B}(\text{OR})_3 + \text{NaH} = \text{Na}[\text{HB}(\text{OR})_3]$, (e) $\text{BF}_3 + 2\text{ClF} = \text{Cl}_2\text{F}^+ + \text{BF}_4^-$ 。また、選択した反応の下線部の化学種は、Lux–Flood あるいは Lewis の定義を用いても酸と定義することができるか。各々、可否を理由と共に説明せよ。

後半の「選択した反応の下線部の化学種」は、前半で間違えた反応を選択していても、選んだ反応に基づいて正しく解答していれば正解とする。逆に、選んだ反応に対して説明が間違っていた場合、不正解として扱う。

(a) OH^- の自己解離で生じる化学種が右辺に存在しないので不適。

XeO_3 は酸化物イオン受容体として働いているので、Lux–Flood 酸として定義できる。また、 OH^- の電子対受容体としても機能しているので、Lewis 酸としても定義できる。

(b) HF を溶媒として、 $2\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$ と自己解離すると考えると、陽イオン性化学種が増加しているので PF_5 は酸として働く。

PF_5 は酸化物イオンの授受をしていないので Lux–Flood 酸として定義できない。一方で F^- の電子対受容体として働いているので、Lewis 酸として定義できる。

(c) 少々回りくどい説明になるが、 NH_3 は $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{NH}_3^+$ と自己解離するため、 Li_3N から見て陰イオン性化学種を増加させている。よって Li_3N は液体アンモニア中で塩基であり、逆に NH_3 は酸として働いている。

NH_3 は酸化物イオンの授受をしていないので Lux–Flood 酸として定義できない。また、 N^3 に対して NH_3 が、 H^+ を供与することで電子対受容体として働くので、Lewis 酸と言える。

(d) $\text{B}(\text{OR})_3$ の自己解離によって生じる化学種が右辺に存在しないので不適。

NaH は酸化物イオンの授受をしていないので Lux–Flood 酸として定義できない。また、反応自体は Lewis 酸／塩基反応だが、 NaH は H^- により電子対を供与し塩基として振る舞うので、Lewis 酸と定義できない。

(e) ClF を溶媒として、 $2\text{ClF} \rightarrow \text{Cl}_2\text{F}^+ + \text{F}^-$ と自己解離すると考えると、陽イオン性化学種が増加しているので BF_3 は酸として働く。この反応は酸化物イオンの授受では説明できないので、Lux–Flood 酸ではない。

- (10) ①非結合性軌道／②吸収スペクトル／③分子の酸性度／④オクテット則／⑤ルイス式の5つの要素は、各々
(a)局在化結合近似／(b)非局在化結合近似のどちらで説明するのが妥当か、①-(a)のように解答せよ。

①-(b)／②-(b)／③-(a)／④-(a)／⑤-(a)

- (11) 2次元正方格子は、正方形を敷き詰めた2次元平面の格子点上に、陽イオン M^+ と陰イオン X^- が交互に整列しているものとする。第六項までのマーデルング定数を求めよ。必要ならば距離 r だけ離れた二つの電荷 e_1 、 e_2 の間に働くクーロン力によるエネルギー $E_C = (e_1 \cdot e_2) / (4\pi\epsilon_0 r)$ (ϵ_0 : 真空の誘電率) の式、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いても良い。

正方格子

$$E = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \times 4 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\sqrt{2}r_0)} \times 4 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2r_0)} \times 4 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\sqrt{5}r_0)} \times 8 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2\sqrt{2}r_0)} \times 4 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(3r_0)} \times 4 \right)$$

$$E = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{2\sqrt{2}} + \frac{4}{3} \right)$$

カッコ内がマーデルング定数 M なので、

$$M = \frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{2\sqrt{2}} + \frac{4}{3} = 2.67$$