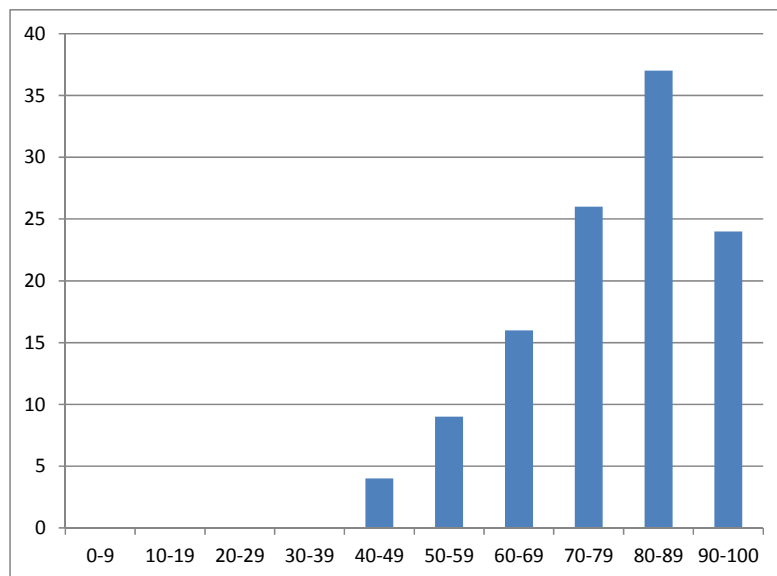


- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

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  | 12.3 | 13.3 | 13.6 | 5.3 | 2.8 | 11.3 | 10.4 | 9.6 | 12.0 | 78.5 |
| 回答者数 | 112  | 113  | 116  | 110 | 98  | 109  | 103  | 106 | 108  |      |

- ・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。60 点未満は約 1 割でした。分布もずいぶんきれいな形になり、平均点もよかったかと思います。問題によって出来具合に差がかなりあり、難しかった問題もあったかと思いますが、しっかり復習してください。



#### 試験に対するコメント

- (2) 80 番元素、Hg を挙げている人が多かったです。ちょっと右にもう少しイオン化エネルギーの大きな元素があるので、注意が必要です。

- (4) 「窒素が半閉殻になるから」という解答が

非常に多かったのですが、軌道準位は電子の有無とは別に決まりますので（例えば LUMO（最低空軌道）は電子がいませんが、エネルギー準位は計算可能です）、混同しないようにしてください。また、「窒素の方が電気陰性度が高く、電子を引きつけやすいから安定」という解答もかなりありましたが、単独の原子に対して電気陰性度は意味がありません。電気陰性度は、2 原子以上の結合があるときにどのように電荷が偏るかの目安になる量です。

- (5) オクテット則を無視した解答が目立ちました。s, p 軌道ではオクテット則を満たすように分子を構成することが大事です。

- (6) 「核電荷」という解答がありましたが、実際に電子をどの程度引きつけるのかは、電子の遮蔽効果を考慮した「有効核電荷」が重要です。また、「 $Z_{\text{eff}}$ 」という解答もありましたが、基本的に定義されていない略号や記号は解答に使用できませんので、日本語（あるいは英語なり）で書く必要があります。

- (8)  $\text{H}_2\text{O}$  について解答している人が結構いました。問題は「 $\text{H}_2\text{O}$  の図を参考にして  $\text{SF}_4$  に VSEPR を適用しなさい」という意味なので、問題に沿った解答をしてください。

- (1) 原子軌道は、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, ……などの軌道から成るが、フントの規則を考慮する必要があるのはどの軌道以上の電子配置について考える場合か、該当する軌道を解答せよ。また、第二周期の Li から Ne までの元素の内、フントの規則を適用すべき最も原子番号の小さい元素を挙げ、水素原子の例を参考に、スピンの向きを明示しつつその電子配置を描け。

例) H:1s  $\uparrow$

フントの規則は「軌道が縮重しているときはスピン多重度が最大になるように電子が入る」と表現されるので、最初の縮重軌道が現れる 2p 軌道 以上で考慮する必要が出てくる。

またフントの規則は、縮重軌道に複数の電子が入る際の軌道の選択に関する規則なので、2p 軌道に 2 個電子が入る場合、すなわち炭素の場合に初めてフントの規則を適用することになる。

炭素([He](2s)<sup>2</sup>(2p)<sup>2</sup>)

2p  $\uparrow$   $\uparrow$  —  
2s  $\uparrow\downarrow$   
1s  $\uparrow\downarrow$

~~2p  $\uparrow\downarrow$  —  
2s  $\uparrow\downarrow$   
1s  $\uparrow\downarrow$~~

- (2) 右図を参考に、希ガスの原子番号を 6 つ挙げよ。また、グラフに現れる希ガスの特徴（極大、極小、変曲点などに該当とか、系統性は見られないとか）を説明し、原子軌道に対する電子配置の観点からそのようなグラフの特徴が現れる理由を述べよ。

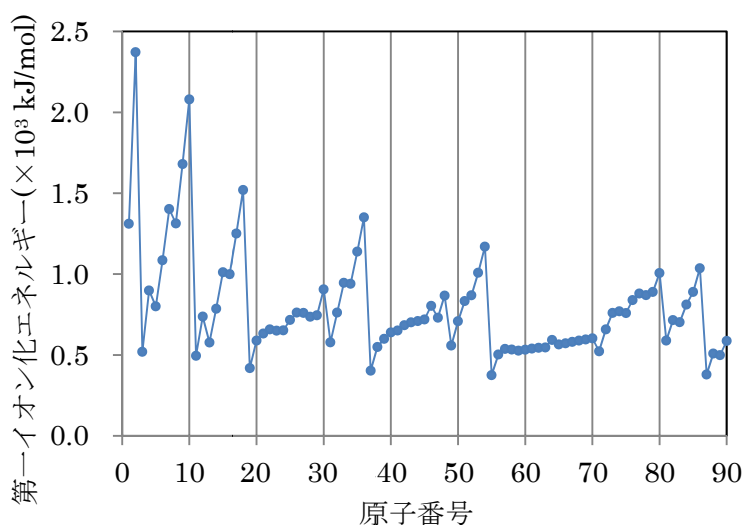
希ガスの原子番号を覚えていても良い。覚えていない場合、第一イオン化エネルギーを参考に推測すると、右図の極大値になっている部分に注目することができる。これは、希ガスの場合には一般に価電子の軌道が満たされていて、

その前後の原子番号の元素よりも極めて大きな第一イオン化エネルギーを持つことに由来する。

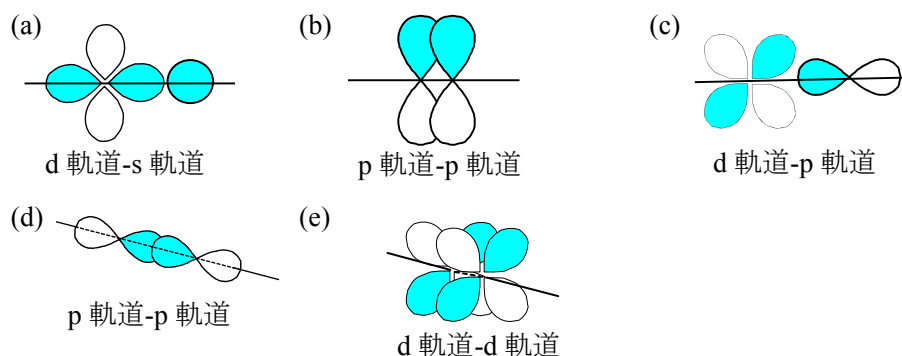
${}_2\text{He} \rightarrow (2s)^2(2p)^8$  増えて  $\rightarrow {}_{10}\text{Ne} \rightarrow (3s)^2(3p)^8$  増えて  $\rightarrow {}_{18}\text{Ar} \rightarrow (3d)^{10}(4s)^2(4p)^8$  増えて  $\rightarrow {}_{36}\text{Kr}$   
 $\rightarrow (4d)^{10}(5s)^2(5p)^8$  増えて  $\rightarrow {}_{54}\text{Xe} \rightarrow (4f)^{14}(5d)^{10}(6s)^2(6p)^8$  増えて  $\rightarrow {}_{86}\text{Rn}$

なので、6 つの原子番号は 2, 10, 18, 36, 54, 86。

ここで一点注意すべきなのは 80 番元素で、これは水銀なので希ガスではない。12 族特有の  $d^{10}s^2$  の価電子軌道を満たして安定化している上に、原子核が十分重く電子を引きつけやすいことから、電子に対する相対論効果が現れて、電子を引き抜くのに大きなエネルギーを必要とする。



- (3) 以下のような 2 原子間の軌道の重なり方をした結合を、 $\sigma$  結合、 $\pi$  結合、 $\delta$  結合、それ以外に分類し、「(a) $\sigma$  結合」のように解答せよ。ただし、色の塗り分けは波動関数の正負の符号を、実線は結合軸の方向を表す。



配布資料「05\_結合論 1\_講義用.pdf」の 2 枚目右上を参照のこと。「それ以外」のものは、重なりが無いことから非結合性軌道となる。

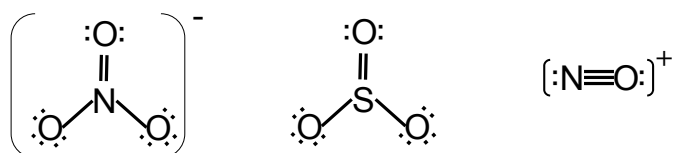
(a)  $\sigma$  結合 / (b)  $\pi$  結合 / (c) それ以外 (非結合) / (d)  $\sigma$  結合 / (e)  $\delta$  結合

- (4) N の原子価殻軌道(2s, 2p)の組は、C の同様の軌道と比較して高エネルギーか低エネルギーかを述べ、その理由を説明せよ。

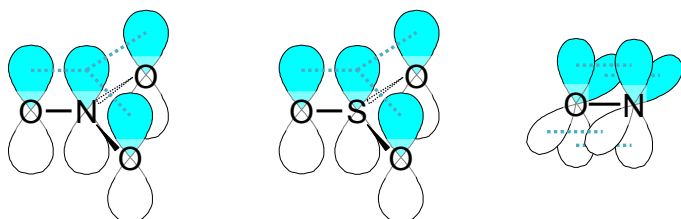
C よりも N の方が有効核電荷が大きいため、電子を引きつける作用が大きく、安定な軌道 (低エネルギー) となる。 2s と 2p を比較すると、2s 軌道の貫入があるために 2s 軌道の方がより一層安定化の度合いは大きい。  
(一応配点上は下線部だけ書いてあれば OK だが、後半部分も把握しておくことは重要)

- (5)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}^+$  のルイス式を、非共有電子対も含めて描け (極限構造式のいずれかを描けばよく、共鳴式は必要ない)。また、これらの  $\pi$  結合を立体的に図示せよ。

ルイス式はオクテット則を満たすように描くこと。 $\text{NO}_3^-$  と  $\text{SO}_3$  は等電子で同じ構造になる。



また、 $\sigma$  結合を直線で描いた場合に  $\pi$  結合を考慮すると、共鳴構造で等価に描かれる結合全体に広がる  $\pi$  電子を描かなくてはならないので、下図のようになる (青い点線は  $\pi$  共役ができていているところの例)。



$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3$  では 1 つの  $\pi$  電子系が 4 つの原子で共有される一方、 $\text{NO}^+$  では 2 つの  $\pi$  共役が 2 原子で共有されることがわかる。

- (6) 以下の「 」内の文章において、Pauling が示したイオン半径比の決め方に対して間違っている部分を抜き出し、正しく訂正せよ。「同じ希ガス配置のイオン同士では、イオン半径の比は陽子数の比に逆比例する」

要求される解答に対して、得点効率の良い問題。（高得点が重要なことであるならば）取りこぼさないように。

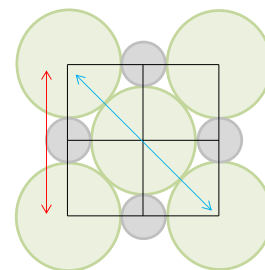
「陽子数」→「有効核電荷」

- (7) 陰イオン同士が接してできる空間に、ちょうど陽イオンが陰イオンに接する形で入る場合のイオン半径比、 $r^-/r^+$ を限界半径比と呼ぶ。NaCl 型の場合の限界半径比を計算せよ。また、CsCl 型, ZnS 型の限界半径比は各々 1.37, 4.44 である。各イオンの半径（単位は Å）を、H<sup>-</sup>: 2.08, F<sup>-</sup>: 1.35, Br<sup>-</sup>: 1.95, I<sup>-</sup>: 2.16, Li<sup>+</sup>: 0.60, Cs<sup>+</sup>: 1.69 とし、LiH、LiF、CsI、CsBr の半径比を計算し、これらの化合物中の陽イオンに対し期待される配位数を推定せよ。

NaCl 型構造で、陰イオン同士が接する条件に対し、隙間に陽イオンをぴったり配置すると、図のようになる。この格子の一边を  $a$ 、陽イオン、陰イオン半径を各々  $r^+$ 、 $r^-$  とすると、

$$\sqrt{2}a = 4r^- \text{ (青い矢印部分)}$$

$$a = 2r^+ + 2r^- \text{ (赤い矢印部分)}$$



この関係式から、限界半径比の定義、 $r^-/r^+$ を求めると、 $r^-/r^+ = 1/(\sqrt{2}-1) = 2.41$

( $\sqrt{2} = 1.41$  でやると 2.44,  $\sqrt{2} = 1.4$  でやると 2.5)

また限界半径比は、これ以上陽イオンが小さくなると（すなわち、限界半径比の値以上になると）陽イオンと陰イオンの接触が維持できなくなる限界の値を示しているため、例えば NaCl 型で 2.41 を超えるとより小さな配位数へと移行する。CsCl 型は 8 配位、NaCl 型は 6 配位、ZnS 型は 4 配位であることを考慮すれば、 $r^-/r^+ < 1.37$  では 8 配位、 $r^-/r^+ = 1.37 \sim 2.41$  では 6 配位、 $r^-/r^+ = 2.41 \sim 4.44$  では 4 配位、 $r^-/r^+ > 4.44$  では不安定な塩になると予想される。

よって、LiH、LiF、CsI、CsBr の半径比から考えると、

$$\text{LiH} : 2.08 / 0.6 = 3.47 \rightarrow 4 \text{ 配位}$$

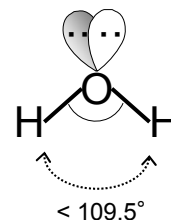
$$\text{LiF} : 1.35 / 0.6 = 2.25 \rightarrow 6 \text{ 配位}$$

$$\text{CsI} : 2.16 / 1.69 = 1.28 \rightarrow 8 \text{ 配位}$$

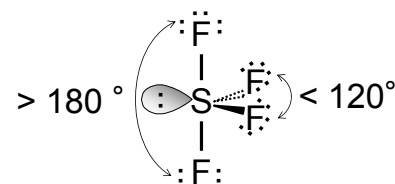
$$\text{CsBr} : 1.95 / 1.69 = 1.15 \rightarrow 8 \text{ 配位}$$

と予想される（実際には LiH は NaCl 型 6 配位である。実際の構造は単なるイオン半径だけではなく、構成イオンの分極率（すなわち、電気陰性度（共有結合性がどれだけ混じってくるか）と関連）に依存すると考えられている。シュライバー・アトキンス「無機化学」p136 や、ヒューイ「無機化学」p185 あたりを参照）。

- (8) 原子価殻電子対反発(VSEPR)法では、孤立電子対や結合電子対同士、あるいはそれらの間の反発の大きさの違いにより、より正確な分子構造を推定する方法である。「孤立電子対」と「結合電子対」という用語を使って、反発の強弱を分類し、なぜそのような強弱が生じると考えられるか、電子の空間分布の観点から説明せよ。また、AB<sub>4</sub>E 型 (A : 中心元素, B : 配位子, E : 非共有電子対) を取る SF<sub>4</sub> 分子について、VSEPR を考慮して、どここの角度が典型的な角度より小さく (あるいは大きく) なるかを、H<sub>2</sub>O の例を参考に図示せよ。



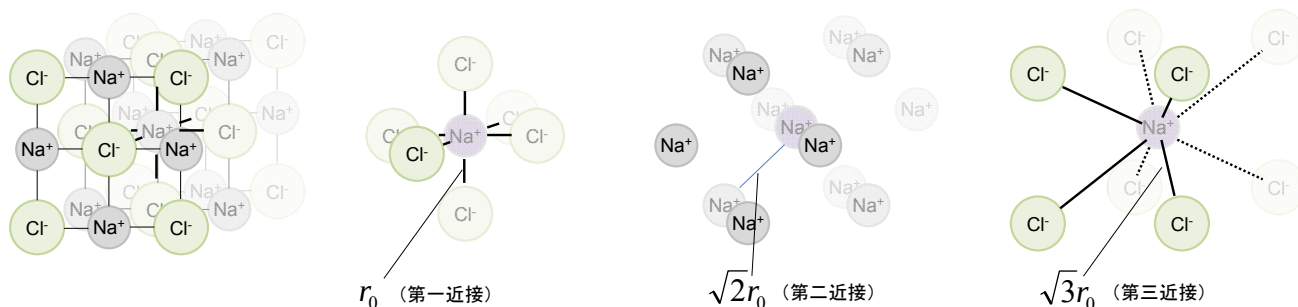
結合電子対は主に 2 つの原子間に分布するために、比較的狭い範囲の空間分布を取るため、結合電子対同士が空間的に重なる可能性が小さくなり、互いの反発は弱い傾向がある。一方、孤立電子対 (非共有電子対) は広い空間に分布するため、孤立電子対同士が接近する可能性が大きく、反発は強くなる傾向にある。孤立電子対と結合電子対の



反発の強さは、それらの間になる。以上のことを踏まえて SF<sub>4</sub> の構造を考えると、AB<sub>4</sub>E 型では E がエクアトリアル位に来やすいことを考慮して、概ね図のような三方両錐構造を取り、図中縦軸のアキシアル位は、エクアトリアル位の孤立電子対による反発の影響を受けて、180°より大きくなると予想され (実際には 181°)、一方エクアトリアル位の二つの S-F 結合間の角度は、同様に孤立電子対からの大きな反発を受けて、正三角形の 120°より小さくなると予想される (実際には 103°)。

- (9) Na<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>間距離を 2.8 Å として、3 次元的な結晶構造を持つ NaCl について、第 3 近接 (近い順に 3 番目まで) 項までのクーロンエネルギーを用いてマーデルング定数を計算せよ。また、2 価のイオンから成る MgO は NaCl 型構造を取り、Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>間距離は 2.1 Å である。このことを踏まえて、MgO のマーデルング定数は、NaCl の場合の何倍になるか解答せよ。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、 $E_C = (e_1 \cdot e_2) / (4\pi\epsilon_0 r)$  ( $\epsilon_0$ : 真空の誘電率 (=8.9 [F/m])) の式を用いても良い。

3 次元結晶のマーデルング定数を計算するのは大変だが、NaCl 型の第 3 近接までであれば、講義で図を用いて説明している。また、マーデルング定数を計算する上で、構成イオンの価数や、イオン間距離の値は必要ないので、計算に当たって問題文中の全ての値を使わなくて構わない。



中心の Na<sup>+</sup>に対して、第一近接の Cl<sup>-</sup>が 6 個、第二近接の Na<sup>+</sup>が 12 個、第三近接の Cl<sup>-</sup>が 8 個なので、クーロン力によるエネルギーは、

$$E = -6 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0} + 12 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{2}r_0} - 8 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\sqrt{3}r_0} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left( \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \right)$$

( ) 内がマーデルング定数に該当するので、計算すると 2.13 ( $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$  でも同じ) となる。

マーデルング定数は近接イオンの個数と、その距離が単位距離の何倍か、つまり構造のみで決定されるため、MgO でも NaCl の場合と同じである。すなわち、NaCl の場合の 1 倍となる。