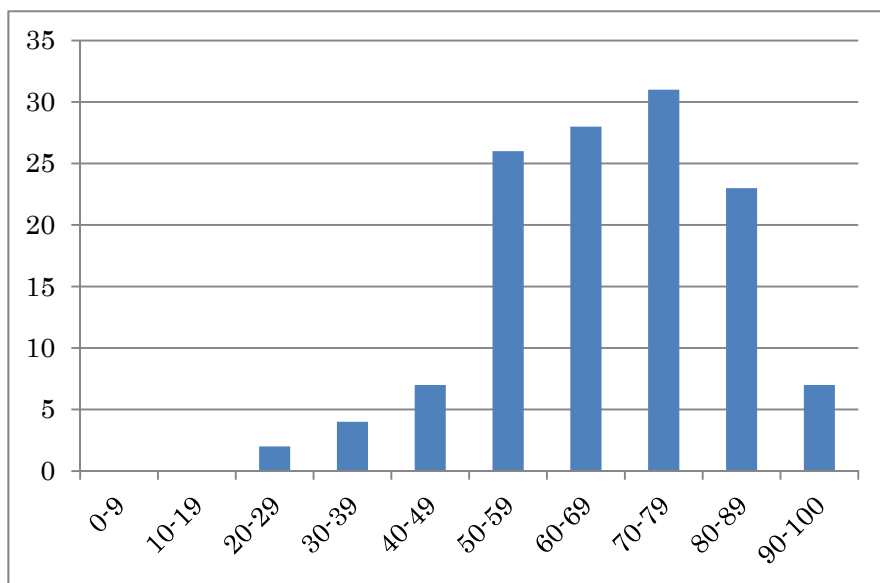


- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。解答者数、平均点は、問題番号だけ書いて解答しなかった人も含んでいますので、解答した人の平均点はもう少し高いはずです。

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	8.5	8.2	9.5	7.7	8.0	11.3	16.4	8.7	2.8	67.4
解答者数	121	116	109	123	101	123	123	107	57	

- ・課題、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 3 割でした。ただ、50-59 点に 2 割くらいの分布があるので、後期の試験の C 問題次第で挽回可能かと思えます。それ以下の点の人も、毎週の課題を考慮しますので、諦めないようにしてください。



試験に対するコメント

- (2) マーデルング定数は、構造 (のみ) に由来します。電荷の大きさやイオン間距離がマーデルング定数に含まれるとした解答が目立ったように思います。

- (4) Lux-Flood, Lux-Flood, Lewis の定義では、Lewis の定義が他の 2 種類の概念を包含しつつ、より一般性のある定義となる旨紹介しました。その本質が理解できていれば、「(A) 該当なし」「(B) 該当なし」はただちに解答可能だったのですが、ひっかけ問題のつもりはなかったものの、そういう見方ができた人はほとんどいませんでした (配点には配慮しています)。

- (6) 平均点は高いですが、Mg の鉱石として「鉄鉱石」を選択した人があまりにも多かったです。

- (9) 例年出題している異性体の問題ですが、問題難易度の割にそもそもの解答者数が極端に少なかったです (平均点が低いのは、問題番号だけ書いて空欄にしていた人を 0 点にしていることが主因)。おそらく昨年の複核錯体 13 種類で恐れをなして、捨て問題としたのだと思いますが、考えれば解ける問題には取り組んでもらいたいところではあります。

- (1) 2 原子分子を考えたとき、F₂ の分子軌道エネルギー準位図では 2s-2p の混合がない。一方で、Li₂ では 2s-2p の混合がある。この違いが何に由来するか、図を用いて説明せよ。

s 軌道は、貫入により中心原子近傍の分布が大きいため、p 軌道よりも原子核の影響を受けやすい。一方で、F 原子と Li 原子では、F の方が有効核電荷が大きく、電子を強く引きつける。これらの結果、Li では 2s-2p 間のエネルギー準位が十分近く、準位間の混合がある一方、F 原子では p 軌道の電子も引きつけて安定化するが、貫入効果のある s 軌道をより一層原子核側に引きつけ安定化するため、s 軌道と p 軌道のエネルギー差が拡大し、軌道間の混合がなくなる（図は「06_結合論 1_講義用.pdf」の「典型的な等核二原子分子」の F₂, Li₂ の部分を参照のこと）。

- (2) マーデルング定数とは、どのような化合物のどのような性質に関する値か、クーロン力によるエネルギー、 $E_C = (e_1 \cdot e_2) / (4\pi\epsilon_0 r)$ (e_1, e_2 : 電荷の大きさ、 r : 2 つの荷電粒子間距離、 ϵ_0 : 真空の誘電率) の式を用いて説明せよ。またその値は、化合物のどのような性質によって決まるかを述べよ。

マーデルング定数は、イオン性結晶の凝集エネルギーに関する値である。イオン性結晶では、構成要素となる陽イオンと陰イオンがある周期的な構造を持って整列している。この時、構成要素のイオンガスがクーロン力でまとまることで安定化して形成されると考えるならば、その安定化エネルギーは、クーロン力によるエネルギーの式を用いて表すことができる。例えば一価の陽イオンと陰イオンが、等距離で交互に一次的に整列した仮想的なイオン性結晶を考えると、注目した原子に距離 r_0 で隣接する原子は 2 個で、電荷の符号が異なるので、

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

同様に距離 $2r_0$ にある 2 つのイオンとは、電荷の符号が同じであることを考え、

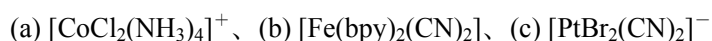
$$E_2 = 2 \times \frac{e \times e}{4\pi\epsilon_0 (2r_0)} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r_0)}$$

さらに同様に考えて、無限級数を取ると、

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

となる。このとき () の中がマーデルング定数と定義され、距離 r_1 に存在するイオンの個数は構造によって決まるため、マーデルング定数も構造によって決まる値となる。

- (3) 錯体の命名規則（の一部）を裏面に記載しておく。以下の錯体の日本語名を書け。



- (a) テトラアンミンジクロロコバルト(III)イオン
(b) ビス (2,2'-ビピリジン) ジシアノ鉄(II) (錯体)
(c) ジブロモジシアノ白金(III)酸イオン

(4) 酸塩基反応の定義の内、Brønsted-Lowry の定義、Lux-Flood の定義、Lewis の定義の 3 種類を考えるものとする。以下の酸塩基反応における反応系の化学種で、(A) Brønsted-Lowry の定義でのみ塩基と考えられるもの、(B) Lux-Flood の定義でのみ塩基と考えられるもの、(C) Lewis の定義でのみ塩基と考えられるものを全て選び、「(A) H_2O , NH_3 、(B)……」のように書け。該当するものが無ければ「(A) 該当なし」とせよ。

- $\text{AlCl}_3 + \text{PF}_3 = \text{Cl}_3\text{Al}:\text{PF}_3$
- $\text{BF}_3 + \text{NC}_5\text{H}_5 = \text{F}_3\text{B}:\text{NC}_5\text{H}_5$ (NC_5H_5 : ピリジン)
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+ + \text{HSO}_4^-$
- $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$
- $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}_2 + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}^- + \text{NH}_4^+$

まず、「反応系の化学種で」と書いてあるので、反応式中、左辺の化学種のみが対象となる（右辺の共役塩基等は今回の問題には関係ない）。

Lewis の定義は酸塩基の定義として普遍性が高いため非常に汎用性が高く、塩基は「電子対供与体」とされる。5 つの反応中、電子対供与体としては、上から「 PF_3 (P が非共有電子対を持ち、 AlCl_3 の空軌道に供与される)」「 NC_5H_5 (N が非共有電子対を持ち、 BF_3 の空軌道に供与される)」「 CH_3COOH (末端の O の非共有電子対が H^+ に供与される)」「 CaO (陰イオン性の O^{2-} の非共有電子対が CO_2 の炭素に供与される)」「 NH_3 (N が非共有電子対を持ち、 H^+ に供与される)」が該当するため、この 5 つの化学種は、いずれも Lewis の定義による塩基であると言える。

Brønsted-Lowry の定義「プロトン受容体」を考えると（今回の問題では、狭い定義の「プロトンの授受」だけでも判定可能なため、「溶媒の自己解離性」を判定しなければならない化合物が無い）、「 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2^+ + \text{HSO}_4^-$ 」では、「 CH_3COOH 」が H^+ を受け取っているので塩基である。同様に「 $\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}_2 + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}^- + \text{NH}_4^+$ 」も、「 NH_3 」が H^+ を受け取っているので塩基であり、これらは Brønsted-Lowry の定義でも塩基である。

Lux-Flood の定義の「酸化物イオン供与体」を検討すると、 O_2^{2-} を与えているのは「 $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ 」の反応中の「 CaO 」だけであり、これは Lux-Flood の定義の塩基に該当する。

まとめると、

- Brønsted-Lowry : CH_3COOH , NH_3
- Lux-Flood : CaO
- Lewis : PF_3 , NC_5H_5 , CH_3COOH , CaO , NH_3

となり、全て Lewis の定義には該当するので、「Brønsted-Lowry の定義でのみ」「Lux-Flood の定義でのみ」塩基と考えられるものは存在しない。よって「(A) 該当なし」「(B) 該当なし」となる。これらを除いて、Lewis の定義でのみ塩基だといえるのは、「(C) PF_3 , NC_5H_5 」となる。

(5) クラウンエーテルの一種である 14-crown-4 が、有機溶媒中で LiCH_3 の反応を促進する理由を説明せよ。

14-crown-4 の空孔サイズは、 Li^+ イオンを補足して錯イオンを形成するのに調度良い大きさであり、錯生成定数が高い。そのため、有機溶媒中で CH_3^- 化学種を安定に存在させることができ、この CH_3^- が求核試薬として働くために、反応を促進する。あるいは、キレート効果（クラウンの O 原子の電子供与性による安定化と、自由度の低い配位子が自由度の高い配位子と交換するエントロピー効果）の説明をしている場合も OK とする。

(6) 2 族元素の単体は鉱物を原料として得ることができる。Be, Mg, Ca の元素名を挙げた上で、原料となる鉱物を以下の選択肢から選び、「Si : ケイ素、珪石」のような形式で解答せよ。

選択肢：石灰岩／鉄鉱石／ドロマイト／ボーキサイト／緑柱石

3 つの元素に対して選択肢が 3 つだと寂しいので、ダミー選択肢として Fe (鉄) の原料の「鉄鉱石」、Al (アルミニウム) の原料の「ボーキサイト」を入れた。これらは高校の教科書でも必ず紹介されている鉱石であり、これらを選ぶことが無いようにして欲しい (3 つのうちのどこかで選択している人が結構居た)。

解答は「Be : ベリリウム、緑柱石」「Mg : マグネシウム、ドロマイト」「Ca : カルシウム (石灰岩)」。

(7) Allred-Rochow による電気陰性度 χ は、有効核電荷 Z^* 、電子の平均半径 r を用いて

$$\chi = 0.36 \frac{Z^*}{r^2} + 0.75$$

と表せるものとする。K, Ca, Ga, Ge の電気陰性度と電子半径が、各々

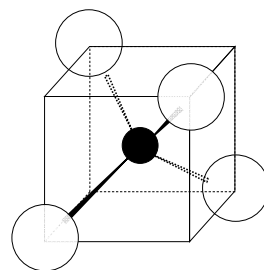
K: (0.90, 2.0 Å) / Ca: (1.0, 1.8 Å) / Ga: (1.8, 1.3 Å) / Ge: (2.0, 1.2 Å)

と書けるならば、有効核電荷は各々いくつになるか計算せよ。またこの結果から、同周期で原子番号が大きくなるにつれて、有効核電荷がどのように変化するか述べ、そのような結果になる理由を説明せよ。

χ と r を代入して、 Z^* について解くだけの単純な計算なので、K : 1.7, Ca : 2.3, Ga : 4.9, Ge : 5.0。

同じ周期で周期表を右に行くに連れて原子核中の陽子増加により、有効核電荷そのものは増加していくが、遮蔽に関与する電子も同時に増えていくため、原子番号が 1 増加しても、有効核電荷は 1 増加しない。

(8) 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。配位数 4 の ZnS 型構造について、立方体の 4 つの頂点に陰イオンが、立方体の中心に陽イオンが配置している右図を参考にしながら、限界半径比を計算せよ。またその他の配位数における限界半径比は、NaCl 型では 2.41、CsCl 型では 1.37 である。この事実から、LiH、LiF、CsI、CsBr のうち、どれが ZnS 型になると期待されるか、理由を述べて、あてはまるものを全て選べ。該当するものがない場合は、理由とともに「該当なし」と書け。ただし、各イオンの半径を、 H^- : 2.08, F^- : 1.35, Br^- : 1.95, I^- : 2.16, Li^+ : 0.60, Cs^+ : 1.69 (単位は Å) とする。



ZnS 型構造 (正四面体)

黒丸：陽イオン

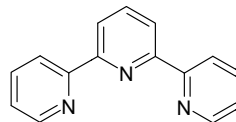
白丸：陰イオン

立方体の辺の長さを a とした場合、図のように書けば、各面の対角線上に、互いに接する形で陰イオンが、また、立方体の中心と頂点を結ぶ線上に互いに接する形で陽イオンと陰イオンが配置していることがわかる。前者から $2r^- = \sqrt{2}a$ が、後者から $r^- + r^+ = (\sqrt{3}/2)a$ が得られるので、

$$\frac{r^-}{r^+} = \frac{2}{(\sqrt{6} - 2)} = 4.45$$

他の構造と合わせて考えると、八配位になるのは ~ 1.37 (この比率から r^+ が少しでも小さくなる、すなわち r^-/r^+ が少しでも大きくなると、配位数が下がることに注意すること)、六配位になるのは $1.37 \sim 2.41$ 、四配位になるのは $2.41 \sim 4.45$ なので、 $r^-/r^+(\text{LiH}) = 3.47$ 、 $r^-/r^+(\text{LiF}) = 2.25$ 、 $r^-/r^+(\text{CsI}) = 1.28$ 、 $r^-/r^+(\text{CsBr}) = 1.15$ であることを考慮すると、LiH だけが ZnS 型になると期待される (ただし、実際には LiH は NaCl 型構造を取る)。

(9) terpy、en は、各々右図のような 3 座配位子と 2 座配位子であり、特に terpy は 3 つの N 原子が金属を含めて平面を成すように配位する。このとき、いずれも八面体配位の $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{3+}$ 、 $[\text{Co}(\text{en})(\text{terpy})\text{Br}]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{terpy})\text{BrClF}]$ では、結合異性、幾何異性、光学異性の観点から、どれがより多くの異性体を持つか述べ、一番異性体の多い錯体について、異性体を全て描け。ただし配位子は、「N N N」や「N N」のように略記してよい。

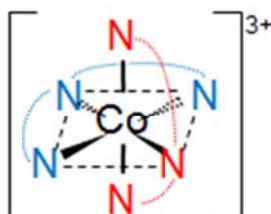


terpy (ターピリジン (図左)) と en (エチレンジアミン (図右)) の構造

問題文から、terpy は mer-配置しかないことを読み取って欲しい (fac 配置にすると、3 つの N が作る平面内に金属が来ない)。問題を簡単にしようとしてそのような配位子を選んだのだが……。

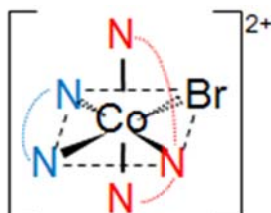
・ $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{3+}$ の場合

terpy の配置は、fac-が禁止されるので、事実上 1 種類しかない。残りの 3 配座にもう一つの terpy を入れる方法も他に選択肢がない。よって以下の一種類。



・ $[\text{Co}(\text{en})(\text{terpy})\text{Br}]^{2+}$ の場合

terpy の配置は、先程と同様 fac-が禁止されるので、事実上 1 種類しかない。次に en を当てはめると、残りは 1 か所しか空きがないので Br の位置は決まる (幾何異性の配置がこれのみ)。結合異性を示す配位子は無い。また光学異性もない。よって以下の一種類。



・ $[\text{Co}(\text{terpy})\text{BrClF}]$ の場合

同様に terpy の配置は 1 種類。残り 3 つの配座は X, Y, Z, 3 箇所に Cl, Br, I のどれを入れるかの 6 パターンがあるが、右図のように、terpy の中心の N と Y を結ぶ線で 180° ひっくり返すと同じ錯体になるので、実際には Y にどれを入れるかだけの話になり、幾何異性として以下の 3 通りとなる。各々、結合異性、光学異性は存在しない。

