

- 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。

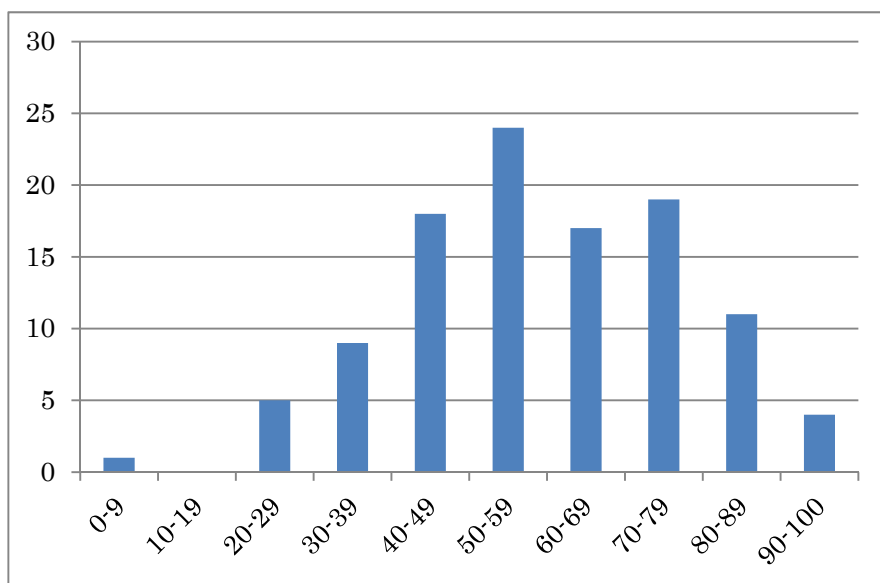
参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	7.8	7.5	6.3	10.0	9.3	13.2	4.7	3.7	6.8	59.7
解答者数	106	101	98	105	106	105	78	88	93	

- 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 5 割でした。問 7-9 がかなり得点につながっていないようです。ともあれ、まだ期末試験の C 問題次第で挽回可能かと思います。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。

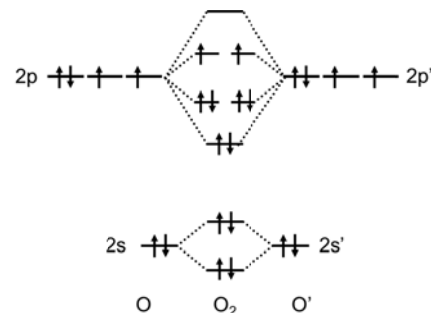
試験に対するコメント

- (3) 「還元されやすい」という回答が結構ありました。標準電極電位云々を描いておいても、1 族の金属元素（問題文で水素を除外していなかったのは申し訳ないです）が酸化されやすいというのはわかっていてもよいかなと思います。

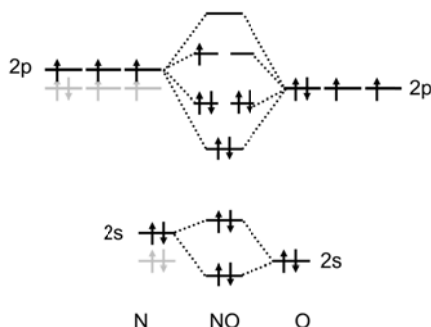


- (8) 章末問題そのままだったのですが、正解者がいませんでした。それ以外にも個別にイオン化エネルギーや電子親和力（今回の問題では使用しない）について、定義が理解されていない例が多々見られました。初見の問題は厳しいようです。復習願います。
- (9) あまり種類が多くななくても、たくさん描く答案が結構あります。同じものを回転させただけのものが多数含まれるので、合同の物を見つけられるよう、色々なパターンで練習してみてください。

- (1) O_2 の軌道相関図は右図の通りである。これを基に NO 分子の軌道相関図を描き、 O_2 と比較してエネルギー準位がどのように変化するか説明せよ。また NO^+ の結合は、 NO の結合に比べて強いかわるかを理由と共に説明せよ。



問 1 O_2 分子の軌道相関図



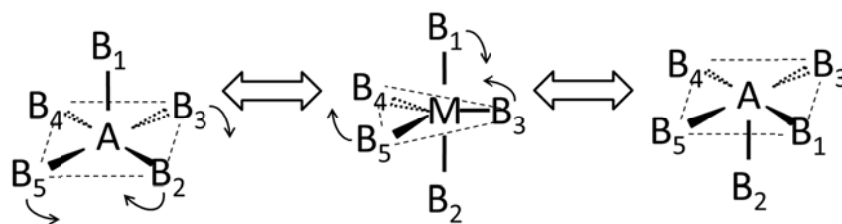
解答例 NO 分子の軌道相関図

NO 分子の軌道相関図は図の通り。灰色の準位が O の準位だとすると、 N は有効核電荷が O に比べて小さいため、 $2p$, $2s$ 共にエネルギー準位は高くなる（逆に有効核電荷が大きくなれば、電子はより一層引きつけられて安定化するために、軌道のエネルギー準位は低くなる）。また、その影響は原子核近くまで電子分布のある $2s$ で大きいため、不安定化の寄与は $2s$ の方が大きい（酸素に比べて、 $2s$ の上昇幅の方が $2p$ の上昇幅より大きい）。

また、 $2p$ 軌道同士から成る結合に注目すると、結合性の軌道に 3 組、反結合性の軌道に 1/2 組（電子 1 個）の電子対が存在するため、 NO の結合次数は $3 - 1/2 = 2.5$ 。一方で NO^+ では、図からさらに電子ひとつを取り去ることになるので、結合性の軌道に 3 組の電子対が存在するだけになる。よって結合次数は 3 となる。以上より、 NO よりも NO^+ の方が、結合が強いと考えられる。

- (2) 正方錐型錯体 AB_5 において、原子 B 各々に B_1, B_2 と番号を振った上で、アキシアル-エクアトリアル交換が起こる様子を、三方両錐構造を中間体として図示せよ。

講義では三方両錐型が正方錐型錯体を経由してアキシアルとエクアトリアルが入れ替わる例だったが、正方錐型が最安定の場合に例えば以下のような過程で配位子が入れ替わると考えられる。



- (3) 1 族元素の標準電極準位は、元素によらず負の値でほぼ一定である。このことから、これらの元素の単体が酸化されやすいかあるいは還元されやすいかを解答し、標準電極電位がほぼ一定になる理由をイオン化エネルギーと水和熱の変化の観点から説明せよ。

標準電極電位は還元反応で定義されるので、その値が負であるということは、逆反応、すなわち酸化反応が進行しやすいことを意味する（標準電極電位の定義がわからなくても、1 族の金属は普通は不安定で、直ちに水と反応して陽イオンになることから酸化しやすいのは明らかだが）。1 族元素の場合には族を下にたどるほど、イオン化エネルギーは小さくなる（イオンになりやすい=酸化しやすくなる）が、水和熱を考慮すると、族を下にたどるほど溶媒和しにくくなり、水和熱は小さくなることからイオンが安定化しなくなる（酸化されにくくなる）。この両者の増減がおおよそ釣り合うことから、1 族元素の標準電極電位は概ね一定となる。

(4) ボーキサイトを原料とする金属の元素記号と名称を解答し、精製する方法を説明せよ。

高校でも頻出なので、さすがに知っておいてほしいところ。元素記号と名称は「Al, アルミニウム」で、精製法としては、ボーキサイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1\sim 3$)) を NaOH に溶かして酸化アルミを精製、氷晶石 (Na_3AlF_6) で融点を低下させ、電気分解。

(5) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, H_3B , H_3N , F_3B , F_3N のうち、ルイス酸として働くものをすべて選択し、ルイス酸性度の高い方から低い方へと順番に並べよ。また、ルイス酸性度がそのような順序になる理由を説明せよ。

ルイス酸は電子対を受け入れる働きをするものと定義されるので、空軌道のある B を含むものはすべてルイス酸として働く。他の元素 (C, H, N, F) は、いずれも再外殻が飽和しているので、電子を受け入れることができない。よって、ルイス酸は $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, H_3B , F_3B 。

また、ルイス酸に対して電子吸引基が付いている場合、酸として働く原子の電子密度が低下することから、電子受容しやすくなり、電子供与基が付いていると電子密度が増加してさらに電子を受容することが妨げられる。よって、ルイス酸としての働きやすさを示すルイス酸性度は $\text{F}_3\text{B} > \text{H}_3\text{B} > (\text{CH}_3)_3\text{B}$ となる。

(6) 「B, M, C, S, B, R」は 2 族の元素記号の最初の一字を取ったものである。これらの元素名 (元素記号ではない) を全て書け。また、6 つの元素のうち、任意の 3 つの元素について、主な用途や身近に見られる含有物・材料を各元素につき 1 つずつ、互いに重複が無いように挙げよ。

意外な用途が出てきて面白いので、最近色々な族や周期で出題しているが、そろそろ一巡かとも思う
元素記号の一字目を書いているので、大きなヒントになるはず。元素は最初から、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムである。ラジウムがやや難しかった模様。用途は講義中で多々触れているので省略。

(7) バルマーの公式は、以下のように書ける。

$$\lambda = \left(\frac{n^2}{n^2 - 2^2} \right) \times 365 \text{ nm}$$

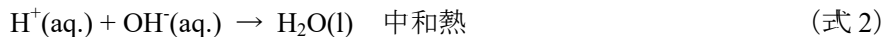
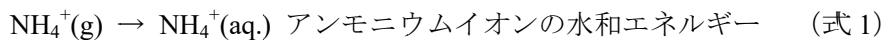
この式から、量子論につながる水素原子の性質について言えることを説明せよ。

問題文があいまいで申し訳ありません。

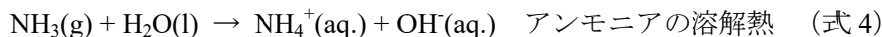
水素原子の可視光中のスペクトルは、バルマーの公式によると $n = 3, 4, 5, 6$ に該当する、657, 487, 434, 410 nm に現れ連続スペクトルにならない。これは、水素原子中の電子が、連続的なエネルギー状態を持つことができず、ある特定の不連続なエネルギー準位に拘束されていることを意味する。

- (8) 反応 “ $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{g})$ ” のエンタルピーを計算するためのボルン–ハーバーサイクルを描き、各ステップに対応する既知の量（イオン化エネルギーや電子親和力など）、あるいは測定可能な量（生成エネルギーなど）がどのようなものであるか説明せよ。

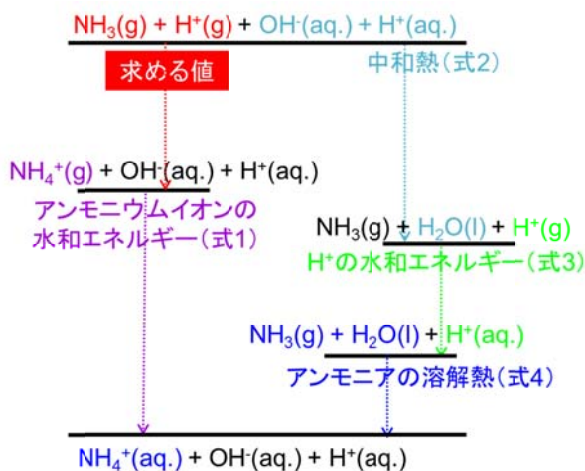
イオンガスが水和するときには発生するエネルギーが水和エネルギーだから、



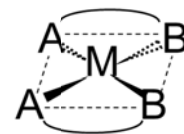
また、アンモニアが水に溶けた時に起こるのは以下の反応である。



(式 2) + (式 3) + (式 4) - (式 1) が “ $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}^+(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{g})$ ” となるので、このエンタルピー変化は図のように描ける。



- (9) 異なる二つの配位部位 A, B を持つ二座配位子 “A-B” があるとする。この配位子が 3 つ、金属 M に正八面体型に配位した場合の異性体を幾何異性体、光学異性体の観点から、右図のような形式ですべて描け。幾何異性体の場合、A の配列のみに注目して、その幾何異性体が *cis*-, *trans*-, *mer*-, *fac*-のいずれに該当するかを書け。また光学異性体の場合は Δ , Λ のいずれに該当するかを書け（手前、奥など、立体配置がわかるように描くこと。また例は平面四配位なので、問題文に適合するものを描くこと）。



問 9 錯体の記述例

2 座配位子が 3 つあるので、いずれも Δ - Λ 異性がある。また、A の配置に着目すると (B に着目しても同じだが)、*fac* 型と *mer* 型の幾何異性体も生じる (2 置換の時に生じる *cis*-, *trans* 異性は生じない)。以上から、右図の 4 つの異性体が生じる。

