

- 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。

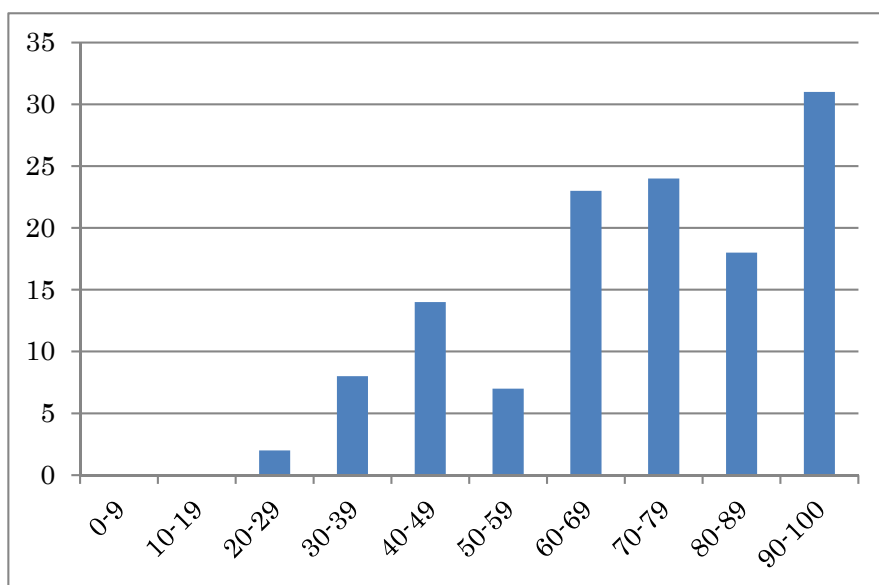
参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	1.9	7.0	7.0	9.6	13.8	6.6	10.1	14.1	10.4	69.4
解答者数	84	90	98	95	105	92	100	103	81	

- 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 25%でした。期末試験の C 問題次第で挽回可能かと思いますので、60 点以下の人も、諦めないようにしてください。

試験に対するコメント

- (1) 「電気陰性度は A-B の結合エネルギーと A-A, B-B の結合エネルギーの差の 1/2 乗に比例する」など、式をそのまま文字にしたような解答が多々ありました。その式が具体的にどのような物理的、化学的現象に対応するのかを説明してください。



- (5) 相変わらずベリリウムやマグネシウムの原料鉱石に鉄鉱石を選ぶ人がいます。鉄鉱石は鉄の原料です。
- (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。また、まれに **terpy** や **en** の N の内、1 か所だけが配位した形を描く人もいます。そのような可能性が無いわけではないのですが、通常は分子内反応の方が速く進行しますので、この問題のような場合には同じ分子に配位するとしてよいと思います。

- (1) Pauling の電気陰性度は、原子 M の電気陰性度を $\chi_P(M)$ 、原子 M, M' 間の結合エネルギーを $E_{M-M'}$ とすると、適当な係数 K を用いて

$$\Delta = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$$

$$|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = K\Delta^{\frac{1}{2}}$$

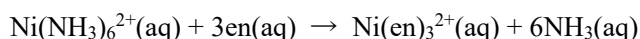
と表せる。この定義による電気陰性度の意味するところを説明せよ。

第一式は、A-B 間の結合エネルギーが A 同士、B 同士の結合エネルギーの平均よりも大きい分の寄与を意味し、A-B の結合への共有結合エネルギーの寄与にイオン性の結合がどれだけ含まれるかを示す指標となる。

第二式は A と B の電気陰性度の差はこの余分な寄与（の 1/2 乗）に比例するので、イオン性の寄与の強いもの、すなわち完全な電荷移動に近いもののほど電気陰性度の差が大きいということになる。つまり、A と B のどちらかの原子がより一層電子を引き付ける程度を示す指標として使えるため、電気陰性度として扱うことができる。

- (2) キレート効果とは何か、例を挙げて説明せよ。

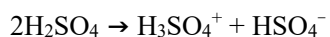
多座配位子、特に二座配位子が 1 つの金属イオンに配位することをキレート配位と呼ぶが、このような配位形態は一般的に同様の配位能を持つ単座配位子より安定な錯体を形成する傾向がある。例えばエチレンジアミンを en と表記すると、



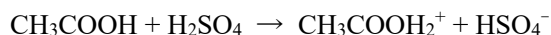
のように配位子交換が起きて、en が配位した安定なキレート錯体を形成することをキレート効果と呼ぶ。これは、配位子の分子自由度を考えたときに、エントロピーが増加する方向に反応が進行することにより生じる。クラウンエーテルとクリプタンドの比較でも構わない。

- (3) ブレンステッド・ローリーの酸塩基の定義を、溶媒の自己解離に基づき説明せよ。また、この定義に基づく水以外の酸塩基反応の例を挙げ、その化学反応式内の酸と塩基に該当する化学種を書け。

ブレンステッド・ローリーの酸塩基の定義では、溶媒の自己乖離の結果として生じる陽（陰）イオン性化学種を増加させるような溶質を酸（塩基）と定義するので、例えば濃硫酸を溶媒、酢酸を溶質として反応させた際、



と自己乖離する溶媒に対して、



のような反応を起こす酢酸は、溶媒の陰イオン性化学種を増加させているので塩基として、また溶媒としての硫酸は、同時に酸として振る舞う。

- (4) 1 族の金属結合は、2 族の金属結合と比べて強いかわかり、理由とともに説明せよ。また、1 族と 2 族元素の常温常圧下での単体の密度の違いを、結晶構造の観点から説明せよ。

1 族は金属結合に寄与する自由電子が原子一つ当たり 1 個、2 族では 2 個であり、(そのほかの条件がほとんど変わらなければ) 自由電子の数が多い方が金属結合が強いことから、1 族の方が金属結合は弱い。また、1 族では金属結合が弱いことから体心立方格子を取り、一方の 2 族では金属結合の強さを反映して最密充填構造を取るため、(同じ周期同士では) 1 族のほうが密度は小さい (Ba, Ra は体心立方だが、同周期の 1 族元素に比べて半径が小さく原子量は大きいので、密度は大きくなる)。

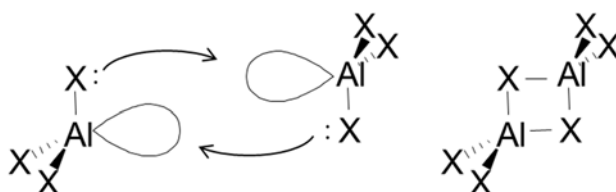
- (5) 2 族の元素記号の最初の 1 字は、原子番号の順に B, M, C, S, B, R である。これらの元素名(元素記号ではない)を全て解答し、さらに最初の 3 つの元素について、原料となる鉱物を以下の選択肢から選び、「Si : ケイ素、珪石」のような形式で解答せよ。

選択肢 : 石灰岩 / 鉄鉱石 / ドロマイト / ボーキサイト / 緑柱石

順番に「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」「Sr: ストロンチウム (ストロンチアン石、セレスタイト)」「Ba: バリウム (重晶石)」「Ra: ラジウム (閃ウラン鉱)」後半の元素を含む鉱石の例は参考まで。

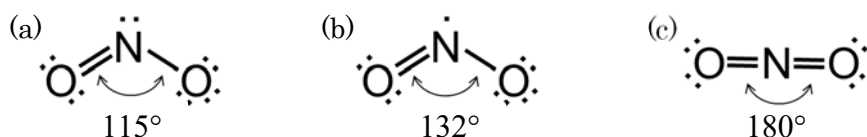
- (6) Al のルイス酸性を考慮し、 AlCl_3 が二量化した場合の構造を、結合形成の様式がわかるように描け。

Al は電子不足系であり、 AlCl_3 では電子を受け入れる余地のある空軌道を持つ。この空軌道に対し別の AlCl_3 分子の配位子である Cl の非共有電子対が配位することにより、以下のような形で Al_2Cl_6 分子を形成する。



(7) (a) NO_2^- , (b) NO_2 , (c) NO_2^+ のルイス式をそれぞれ描き、VSEPR 理論の説明をせよ。また VSEPR 理論に基づいて $\angle\text{O-N-O}$ の大小を予測し、角度の大きい方から並べよ。

VSEPR 理論とは、結合電子対（共有電子対）や孤立電子対（非共有電子対）の反発に基づき分子の立体構造をより精密に見積もる方法である。一般的に結合電子対は2つの原子間の比較的狭い範囲に分布するが、孤立電子対はそれに比べて空間的に大きく広がった分布を持つため、孤立電子対同士の反発は大きく、結合電子対同士の反発は小さく、また結合電子対－孤立電子対間の反発はその中間になる傾向にある。このことを考慮すると、 NO_2^- では N の孤立電子対と 2 つの結合の間の角が大きくなって、 $\angle\text{O-N-O}$ が小さくなる（実際には $\angle\text{O-N-O} = 115^\circ$ ）が、 NO_2 では N 上に孤立電子が 1 つしかないため、結合電子対との反発が緩和され、結合電子対間の反発も緩和される結果、 $\angle\text{O-N-O}$ が NO_2^- よりも大きくなる（実際には $\angle\text{O-N-O} = 132^\circ$ ）。さらに NO_2^+ では N 上に非共有電子（対）が存在せず結合 2 配位になるため、結合電子対の反発を最大限緩和できるように $\angle\text{O-N-O} = 180^\circ$ となる。よって角度の大きい順に「 $\text{NO}_2^+ > \text{NO}_2 > \text{NO}_2^-$ 」



(8) CsBr における Cs^+ と Br^- イオン間の距離は $3.72 \text{ \AA}$ である。この物質が CsCl 型構造をとることがわかっているとして、計算の過程を明示したうえで CsBr の単位格子の稜長を求めよ。

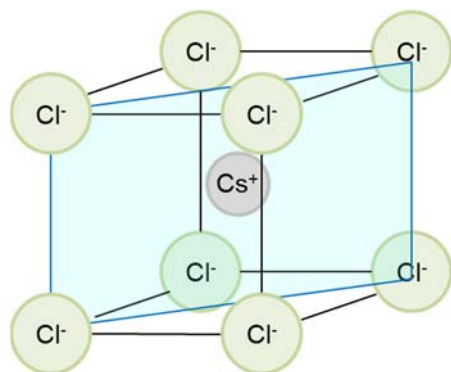
CsCl 型は下図左のようになるので、陰イオンと陽イオンは立方体の対角線で接することになる。水色の切断面を取り出すと下図右のようになるが、求めるべき単位格子の稜（赤矢印部分）を a 、陽イオン、陰イオンの半径を各々 r^+ , r^- とすると、

$$r^+ + r^- = 3.72 \quad (\text{Cs}^+ \text{ と } \text{Br}^- \text{ のイオン半径の和})$$

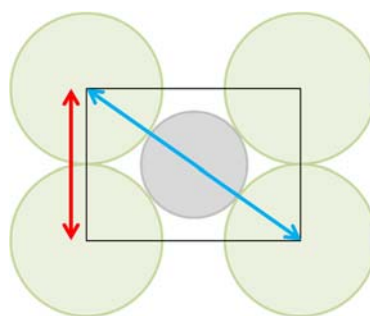
$$2(r^+ + r^-) = \sqrt{3}a \quad (\text{水色の矢印は陽イオンと陰イオンの直径の和、かつ立方体の対角線は一辺の}\sqrt{3}\text{倍})$$

となるので

$$a = 2 \times 3.72 / \sqrt{3} = 4.29 \text{ \AA}$$

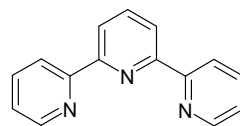


CsCl 型構造



水色部分のイオン配置

(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 *mer*-配置でのみ配位する。配位子としてこの 2 種類だけが配位する場合を考える。このとき金属 M に terpy, en が任意の割合で配位 (terpy のみ、en のみが配位する場合や、両者混在する場合を考慮) するとして、考えうる

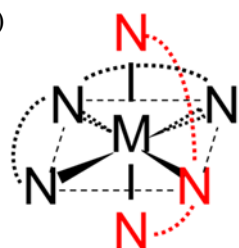


問題(9) terpy (ターピリジン (図左)) と en (エチレンジアミン (図右)) の構造

全ての八面体六配位型の錯体を、手前や奥に向かう結合を明示して立体構造がわかる形で描け。幾何異性、光学異性を生じる場合は、別々に異性体の構造を描き、それらを区別する「*cis-*、*trans-*、*fac-*、*mer-*」「 Δ -、 Λ -」などの記号を付けよ。配位子は、「N N N」や「N N」のように略記してよい。

八面体六配位なので、terpy と en を共に含む錯体を考慮する必要はない (1 個ずつ使うと 5 つの配座が埋まるが、残りの 1 つの配座は単座配位子でしか埋められないため)。よって、(a) terpy が 2 分子配位する場合 (*mer*-型でしか配位せず、異性体はないので記号を付けなくてよい)、(b) en が 3 分子配位する場合 (光学異性が生じる) ので、合計で以下の 3 種類。

(a)



(b)

