

- ・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。

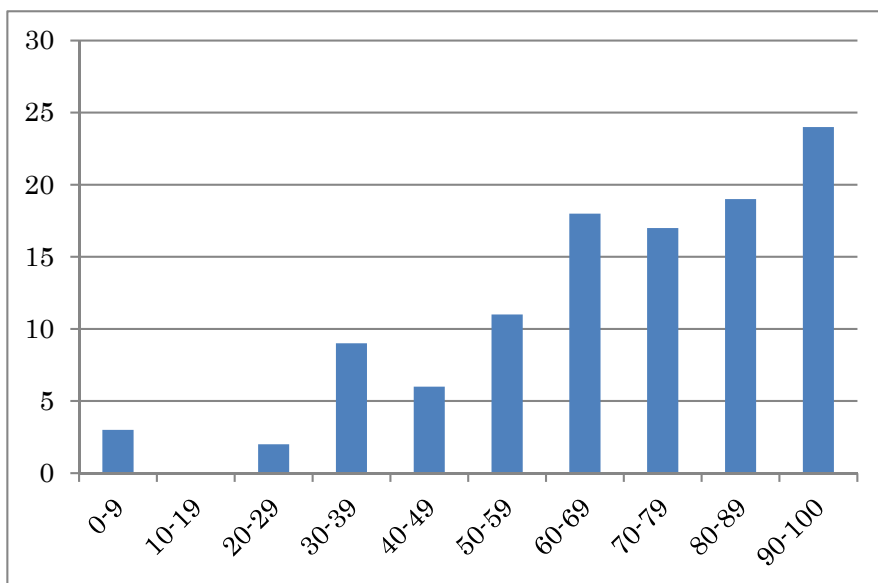
参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	10.6	11.6	3.0	4.8	3.1	10.3	14.6	12.8	11.9	69.1
解答者数	100	102	92	67	72	101	97	105	90	

- ・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 30%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 (0-9 点の人は受験していない人です)。

試験に対するコメント

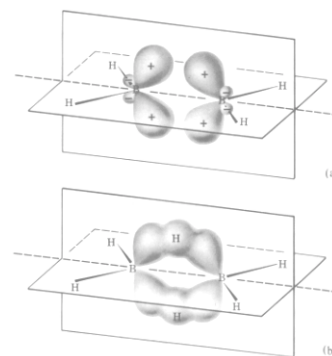
- (2) 酸と塩基の定義を取り違えている人が結構いました。いわゆる酸と塩基の反応(アンモニウムイオンと酸性プロトンの電子授受など)を思い浮かべると間違えないでしょう。



- (3) Ag^+ のイオン半径に関する知識が必要だったため、初見では困難だったようです。今後は出題の仕方に配慮します。
- (5) Tl(I)I_3 は、1 価のタリウムと -1 価の I_3^- との化合物です。他の 13 族元素とハロゲンの組み合わせでは、3 課の金属イオンと -1 価のハロゲン化物イオン 3 つとの化合物になります。不活性電子対効果で説明しているものもあり配点には配慮しましたが、「不活性電子対効果」は、1 価のタリウムが安定化する理由としてはあまり適切な説明ではないことを確認してください。
- (6) アルミニウムは「ボーキサイトの原料」という解答がありましたが、逆です。また、「合金」という解答がありましたが、問題文からは正解とせざるを得ませんが、金属元素であることがわかっているものの応用例としては大概の元素に当てはまってしまうため、解答にもう少し工夫をしてください。
- (9) SCN^- は、S 側でも N 側でも配位できますが、1 つの金属イオンに S と N が同時に配位することはありません。極端な解答の場合、S, C, N の 3 か所で、*mer* 型に配位しているものもありました。

- (1) B_2H_6 の構造をかき、その中にある 2 種類の BH 結合の性質の違いについて説明せよ。

B_2H_6 は末端における通常の B-H 結合の他に、右図のように 2 つの B 原子にまたがるように H が配置する、B-H-B の 3 つの原子で 2 電子を共有する 3 中心 2 電子結合を取る。よって、通常の B-H 間の一重結合に加えて、結合次数としては 0.5 重結合と呼ぶべき B-H-B 結合が存在する

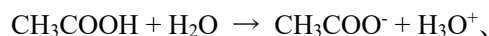


コットン・ウィルキンソン・ガウス
「基礎無機化学」培風館

- (2) Lewis の酸と塩基の定義を説明せよ。またプロトン酸を含む場合と含まない場合の双方について、Lewis の酸-塩基反応の例を、定義に従った反応機構がわかる形で 1 例ずつ書け。

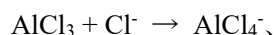
Lewis の酸は、酸-塩基反応において電子対受容体、塩基は電子対供与体として定義される。

プロトン酸を含む酸-塩基反応の例は、



であり、 H_2O の O 上の電子対を CH_3COOH から解離した H^+ に供与するため、 H_2O が酸、 CH_3COOH が塩基となる。

含まない場合の例としては、



であり、 Cl^- の電子対を $AlCl_3$ の Al に存在する空軌道に供与するため、 $AlCl_3$ が酸、 Cl^- が塩基となる。

例は他のものでも構わない。

- (3) 図 1 に示すクラウンエーテル中の酸素を硫黄で置換した場合、配位による金属捕捉能に関して K^+ あるいは Ag^+ のどちらに対してより有効か、理由を 2 つ挙げて説明せよ。

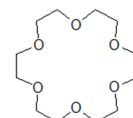


図 1 18-crown-6

硫黄のイオン半径が大きい分クラウンの空孔が小さくなるため、イオン半径の小さい Ag^+ (126 pm) の方が大きい K^+ (133 pm) より捕捉されやすい。また HSAB 則より、S は軟らかい塩基として振舞うことから、硬い酸である K^+ より、軟らかい酸である Ag^+ の方が配位しやすく捕捉されやすい。

- (4) Be^{2+} と Mg^{2+} の通常の配位数が各々 4 および 6 であることは、どのような性質に由来するか説明せよ。

Mg^{2+} の方が Be^{2+} よりもイオン半径が大きく、電荷密度が小さい。よって、 Mg^{2+} の方が多くの配位子が配位するスペースと、配位子から見て電子対供与をしやすい環境となっている。

- (5) 13 族の金属元素 M は、ハロゲン X と MX_3 という組成のハロゲン化物を形成する。この組成を示す化合物の内、構成する金属イオンの価数の観点から他とは異なる電子状態を持つものについて、金属イオンの価数を明示した上でその化学式を書き、そのような化合物を形成する理由を 2 点挙げよ。

13 族の金属元素のハロゲン化物の場合、通常は $M(III)X_3$ であるが、Tl と I の組み合わせの場合は $Tl(I)I_3$ のように、1 価の Tl と I_3 の化合物となる。これは Tl の標準電極電位が高い（酸化されにくい）ことと、I がハロゲン中で最も高い還元力を持ち、自身が酸化されつつ相手となる Tl を還元する作用による。

(6) 以下は 13 族と 14 族の元素の先頭の文字をアルファベット順に並べたものである。

A, B, C, G, G, I, S, S, T, P

このうち、(半) 金属元素 7 つを 13 族と 14 族に分け、各々の元素名 (元素記号ではない) を「1 族：リチウム、ナトリウム、……、2 族：マグネシウム、……」という形式で書け。また、(半) 金属元素 7 つのうちの 1 種類について、選んだ元素名を明示した上でその元素が活用されている例を 1 つ挙げよ。

各々の元素は Al, B, C, Ga, Ge, In, Si, Sn, Tl, Pb であり、族ごとに周期表の順に並べると、

13 族：B, Al, Ga, In, Tl

14 族：C, Si, Ge, Sn, Pb

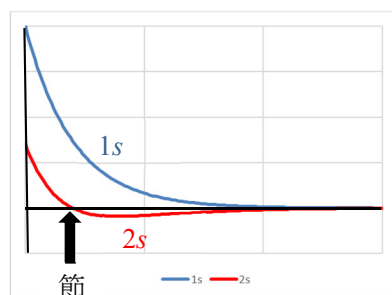
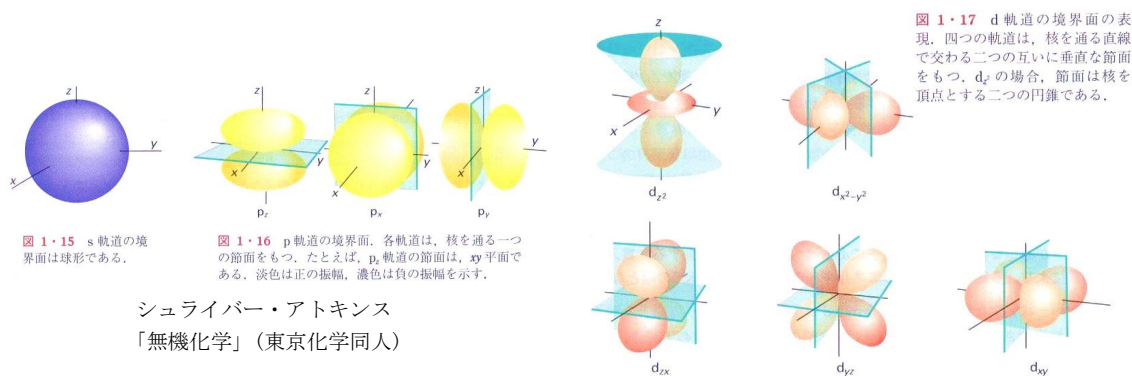
である。そのうち、半金属ないしは金属元素は B, C, Si を除く 7 元素なので、

13 族：アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム

14 族：ゲルマニウム、スズ、鉛

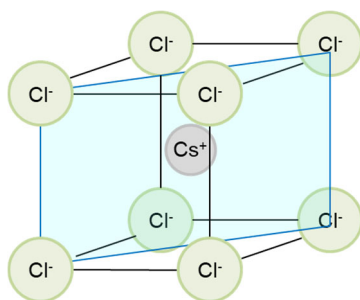
用途は省略。

(7) $1s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3d_z^2$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{x^2-y^2}$ の軌道の角度成分について、各々の図をそれぞれ描け。また、 $1s$ と $2s$ 軌道は一見同じような軌道の図が描かれるが、本質的な違いがどのような点にあるか説明せよ。

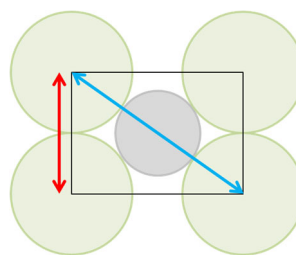


各軌道は上図参照。 $1s$ と $2s$ 軌道は一般的に角度成分に対して球状に描かれるが、動径成分を考慮すると、 $1s$ には節はないが、 $2s$ には節があり、 $2s$ では $1s$ に比べて波長の減少 (振動数の増加) すなわちエネルギー準位の増加が見られる。他、 $2s$ の $2p$ 軌道と比較した際の貫入など、軌道成分の電子分布の違いに言及している場合も正解とする。

- (8) イオン半径を見積もるポーリングの方法は、同じ希ガス配置のイオン同士ではイオン半径の比が有効核電荷の比に逆比例するというものである。CsI は CsCl 型構造をとり単位格子長は $4.56 \text{ \AA}$ であることを利用し、 Cs^+ と I^- の有効核電荷が各々 6.55 と 4.55 であるとした場合の Cs^+ と I^- のイオン半径を計算せよ。



CsCl 型構造



水色部分のイオン配置

CsCl 型構造は、陽イオンと陰イオンのイオン半径を r^+ , r^- とすると、

$$2(r^+ + r^-) = \sqrt{3} \times 4.56 \text{ \AA}$$

一方で、同じ希ガス配置のイオン同士ではイオン半径の比が有効核電荷の比に逆比例するので、陽イオンと陰イオンの有効核電荷を Z^+ , Z^- とすると、

$$\frac{r^+}{r^-} = \frac{Z^-}{Z^+} = \frac{4.55}{6.55} = 0.695$$

よって、 $r^+ = 1.62 \text{ \AA}$, $r^- = 2.33 \text{ \AA}$ 。

- (9) エチレンジアミン (en) は図 2 のような二座配位子であり、八面体型錯体において隣接する配座にのみ配位する。一方 SCN は直線状の配位子であり、一つの金属イオンには S か N のどちらか一方でのみ配位することができる。このとき、 $[\text{CoCl}(\text{SCN})(\text{en})_2]^+$ の、幾何異性体、光学異性体、結合異性体について、考える



図 2 en 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。en は「N—N」のように略記してよい。

