

- ・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。

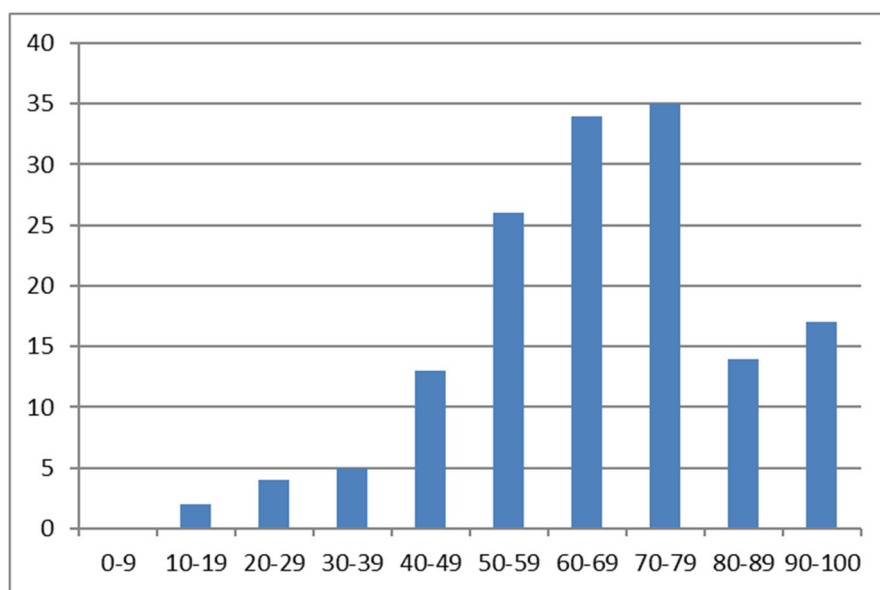
参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	7.6	10.2	10.1	9.7	4.7	7.9	8.9	9.2	12.6	65.5
解答者数	130	146	143	149	131	125	142	105	140	

- ・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 33%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) 式を読み上げるだけ（極端に言えば「 mvr は n に比例する」といった解答）の人が見られます。説明をしてください。



- (3) 例として酸化還元反応を書いている人がかなりいました。酸塩基反応では、原子（イオン）各々の価数は変化しません。
- (5) 特に環状配位子には配位にちょうどよいイオン半径があるのは事実ですが、「配位子に対してイオン半径がちょうどよいから」とだけ解答するのは説明になっていません。ここではそのような並び順になる理由を聞いているので、少なくとも出題されているイオン同士の比較が必要になります。
- (8) $\text{PF}_4(\text{NEt}_2)$ の NEt_2 は嵩高い配位子なので、できるだけ他の配位子と離れるように配位するため、エクアトリアル位に配位します。ピラミッド型（図の真ん中の F_3 , F_4 をもう少し開いた状態）では 4 つの F がすべて等価になりますが、高温ではその形と区別がつかないのではなくて、図の両端の間を高速で行き来するために 4 つの F の区別がつかなくなります。また、 NEt_2 がアキシアル位に配位したものが高温状態、エクアトリアル位に配位したものが低温状態という解答もありましたが、そうすると高温では F が 2 種類、1 : 3 で現れることになり、区別がつかない状態ではありません。
- (9) 問題の方向性をいつもとは逆にしてみました。迷ってしまった人もいる一方で、過去に出てきた 3 つ異性体を持つ事例をそのまま描いたと思しき解答もありました。ただ、覚えていなくても十分解ける問題ではないかと思います。例年のことですが、問題文をどれだけ工夫しても、 terpy を単座配位させたり fac 配置で配位せたりする人が絶えません。

- (1) 水素原子中の電子のエネルギーの式を誘導することができるようにした Bohr の仮定は、以下の式から導かれる。各々の式で仮定されていることを説明せよ。

$$mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (\text{式 1})$$

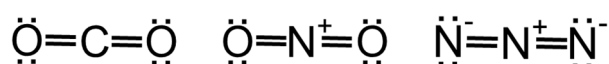
$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (\text{式 2})$$

式 1 では、角運動量が不連続になることが仮定されている。これは原子核の周囲を電子が円運動していると仮定したときに、電子の波が定在波として形成されると解釈される。

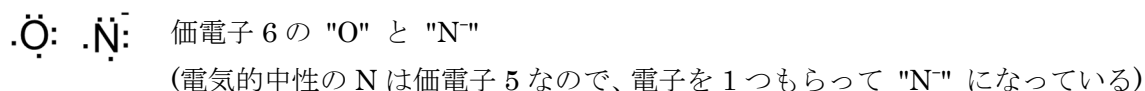
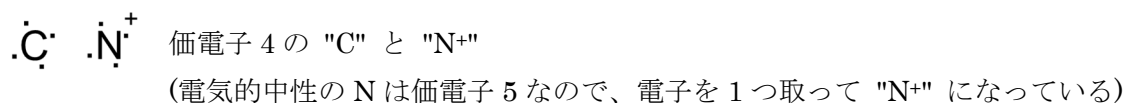
式 2 は、原子における光の吸収および発光波長が、式 1 の定在波を成り立たせるような条件下で、基底状態と励起状態における量子化された電子のエネルギー準位の差によって決まることを示唆している。

- (2) 一連の化合物 OCO , ONO^+ , NNN^- 各々のルイス式を描け。またこれらの分子に共通する特徴を述べよ。

各々のルイス式は



のようになり、いずれも等電子構造の直線分子である。これは、価電子を 6 つ持つ両端の原子と、価電子を 4 つ持つ中心の原子による、 sp 混成軌道と考えればよい。



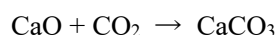
- (3) Lux-Flood の酸塩基の定義を述べた上で、代表的な反応について化学反応式を書け。

Lux-Flood の酸塩基は酸素の授受で定義され、

酸：酸化物イオン受容体

塩基：酸化物イオン供与体

である。例えば



では、 CaO , CO_2 各々の水溶液の反応としては、プロトン授受の形で理解できるが、この化学反応式は水を介さずに進行可能なため、このような反応も酸塩基反応として定義しておいた方が便利な場合がある。

- (4) アルカリ金属では、周期表上で族を下に向かってたどると、イオン化エネルギーはどのように変化するか、理由と共に説明せよ。

原子半径が大きくなる（族を下にたどる）と、価電子の軌道半径が増大することに加え、価電子から見た原子核の電荷が内側の電子により遮蔽され、有効核電荷が減少する。その結果、原子核が価電子を引き付ける作用が弱まり、価電子は脱離しやすくなる。よって、イオン化エネルギーは減少する。

- (5) 2 族金属陽イオンでは、エチレンジアミン四酢酸との錯生成定数が、「 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 」のように変化する。その理由を説明せよ。

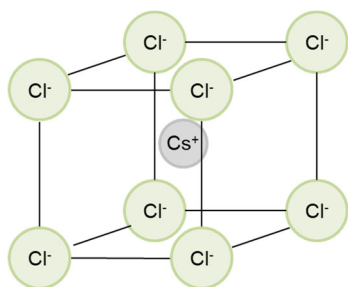
エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の位部位は負電荷を持つため、(その他の条件が同じなら) 静電引力が有効に働くイオン半径が小さいイオンの錯生成定数の方が大きくなる。よって、2 族金属陽イオンでは、エチレンジアミン四酢酸との錯生成定数が、「 $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 」と予想されるが、 Mg^{2+} はイオン半径が小さすぎてその他の金属と比較して配位数が減少してしまうため、EDTA が有効に配位することができず、実際には「 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ 」のように変化する。

- (6) 13 族では、周期表上で族を下に辿ると他の族とは異なる電気陰性度の変化を見せる。どのように変化するか、他の族との違いも含めて理由と共に説明せよ。

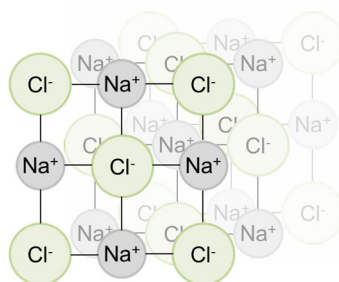
一般的には族を下に辿っていくと電気陰性度は減少する。これは、価電子から見て内殻電子が原子核の電荷を遮蔽してしまうために、原子半径が大きくなるほど有効核電荷が減少するためである。一方で、13 族の価電子の電子配置は $nd^{10}(n+1)s^2(n+1)p^1$ であるが、 $(n+1)p$ 軌道にある価電子から見て、 nd 軌道は異方性が大きく p 軌道の電子に対する遮蔽効果が小さい。よって 13 族では族を下に辿るほど有効核電荷が相対的に大きくなり、電子を引き付ける度合いである電気陰性度は上昇する。

- (7) フッ化リチウム LiF は NaCl 型構造をとるが、 CsI は CsCl 型構造をとる。イオン性結晶を、陰イオン同士が接する形で形成される格子の隙間に陽イオンが挿入されて形成されるものとみなした場合、各々の塩で陽イオンが配置される空孔の形を図を用いて説明せよ。

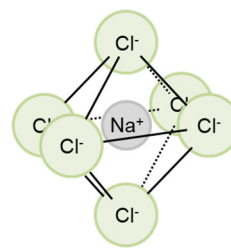
陽イオンから眺めた時の陰イオンの配位数は、 NaCl 型では 6 配位、 CsCl 型では 8 配位である。逆に見れば CsCl 型では、単純格子状に配置した陰イオンが形成するのは立方体型空孔だけであり、全ての立方体型空孔内部に陽イオンが配置する。一方で NaCl 型では、最密充填された陰イオンの全ての八面体型空孔に陽イオンが配置しているものとみなすことができる。この時陰イオンが形成する空孔には四面体型空孔も存在するが、その内部には何も配置しない。それらの陰イオンが作る空孔と内部陽イオンの様子を 1 単位だけ取り出すと以下のような図になる。



(a) CsCl 型



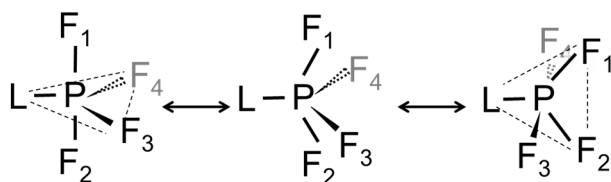
(b1) NaCl 型



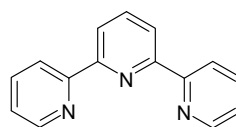
(b2) NaCl 型の中心部分

(8) 5 配位化合物 $\text{PF}_4(\text{NEt}_2)$ (Et : $-\text{CH}_2\text{CH}_3$) は室温で柔軟性があり、 ^{19}F -NMR スペクトルからはこの分子内のすべてのフッ素原子は、急速な多塔型再配列することによって NMR の時間的範囲内では区別することはできない。しかし、 -85°C では NMR スペクトルは二つの別のタイプのフッ素原子が 1 : 1 の比で存在することを示している。分子の図を用いて再配列の様子を描きつつ、温度によるスペクトルの違いが生じる理由を説明せよ。

$\text{PF}_4(\text{NEt}_2)$ は、 NEt_2 を L とし、すべての F を区別がつくように番号を振って描くと、 F_1, F_2 が主軸方向（地球儀に見立てた場合の地軸方向）、 $\text{L}, \text{F}_3, \text{F}_4$ が正三角形（地球儀に見立てたときの赤道方向）となる図の左端の組み合わせと、 F_3, F_4 が主軸、 F_1, F_2 が正三角形を構成する図の右端のように描ける。室温ではこの両者の間を急速に行き来することができるため、各 F の状態は軸にあるのか三角形の頂点なのか区別がつかない。しかし低温ではこの入れ替わりがほとんど生じないため、軸方向にある F と三角形の頂点にある F とが 1 : 1 の比で生じるが、各々の環境は異なり区別がつくようになる。



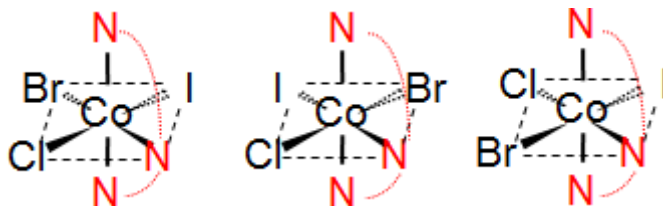
(9) 単座配位子である Cl , Br , I , SCN (SCN は直線状の配位子であり、一つの金属イオンには S か N のどちらか一方でのみ配位することができる)、二座配位子のエチレンジアミン (en : 八面体型錯体において隣接する配座にのみ配位する)、三座配位子のターピリジン (terpy : 配



問題(9) terpy (図左) と en (図右) の構造

位座が *mer*-配置になるように配位する (*fac*-配置にはならない)) がある。幾何異性体、光学異性体、結合異性体を考慮した時、これらの 6 つの配位子を組み合わせ、ちょうど 3 種類だけ異性体が現れる八面体型六配位の錯体を形成し、その場合の 3 つの異性体を全て描け。いずれの配位子も同じものを複数用いてもよく、また全て用いる必要はない。以上の条件を満たす錯体として考える正解は 1 通りではないが、解答上は 1 通りだけ書けばよい。また、 en , terpy は各々「N N」「N N N」のように略記してよい。

過去には配位子を指定していくつ異性体が現れるかを問う問題が出ているが、例えばその中に異なる単座配位 3 種と terpy を組み合わせたものがある。この場合、幾何異性はあるが、光学異性、結合異性はない。



他に単座配位子 1 種類を 2 つ (2 種類 1 個ずつでも可) と en を 2 分子組み合わせたものも条件を満たす。この場合、単座配位子が *trans* 位で配位する場合は 1 種類、*cis* 位で配位する場合は光学異性体として 2 種類の計 3 種が現れ、結合異性はない。

