

2022 年度 無機化学 2 中間試験（11/2 実施）解答例

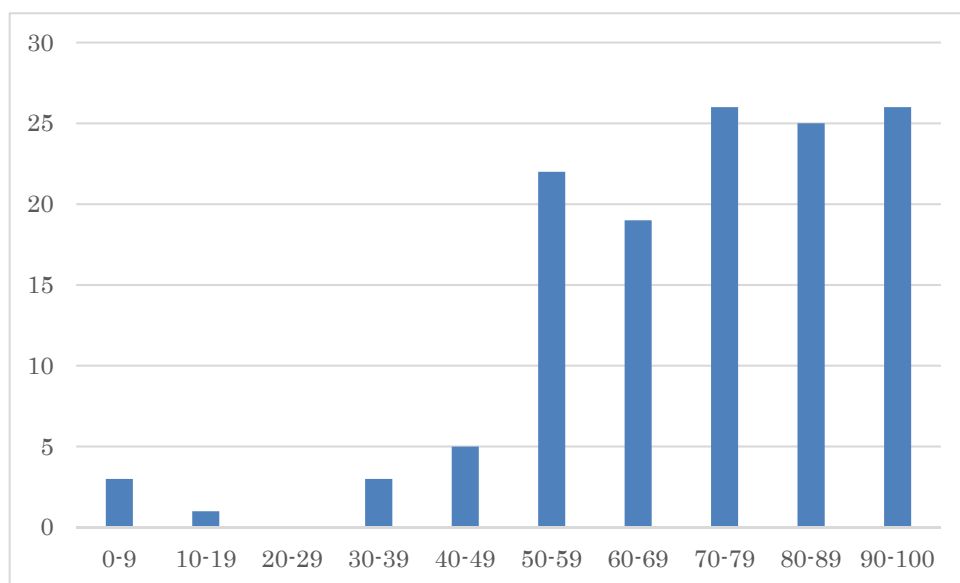
担当 榎本真哉

- 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	7.5	9.7	13.1	7.7	10.6	6.8	8.9	12.5	9.8	73.1
解答者数	119	119	127	121	126	110	111	123	115	

- 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 26%でした。期末試験の C 問題次第で挽回可能かと思しますので、60 点以下の人も、諦めないようにしてください。



- (1) 液体アンモニア中において、酸あるいは塩基の特徴を示す化学種を、溶媒の自己解離について説明をした上で、化学式を用いて書け。

液体アンモニアを溶媒と考えると、以下の自己解離を生じる。



ここでは「溶媒の自己解離による陽イオン性化学種を増大させる溶質」は何かというと、 NH_3 は溶媒かつ溶質であると考えれば、左辺の NH_3 は酸でも塩基でもあり、右辺の NH_4^+ は塩基として働いた NH_3 の共役酸、 NH_2^- は酸として働いた NH_3 の共役塩基である。よって、

酸： $\text{NH}_3, \text{NH}_4^+$

塩基： $\text{NH}_3, \text{NH}_2^-$

- (2) アルカリ金属が酸素と直接反応するとき生じる3つのタイプの化合物を、アルカリ金属をMとして化学式で書け。M = Li, Csの場合は3つのうちのどれになるか、各々答えよ。またLiからCsまで族を下にたどると、これらの化合物の反応性がどのように変わるか説明せよ。

酸化物、過酸化物、超酸化物を生じる。各々 $\text{M}_2\text{O}, \text{MO}, \text{MO}_2$ となる。M = Liでは Li_2O , M = Csでは CsO_2 が生じる。酸化物から超酸化物になるにつれて酸化力が高くなることから、アルカリ金属で周期表を下にたどるにつれて、反応性は高くなる。

- (3) 「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・材料などを各元素につき1つずつ、互いに重複が無いように挙げよ。

元素記号は「Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra」だが、元素名は「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」。用途は割愛。

- (4) 13族の金属元素Al, Ga, In, Tlについて、 $\text{M}^{\text{I}}\text{I}_3$ の方が $\text{M}^{\text{III}}\text{I}_3$ よりも安定なものを全て選び、他とは異なる理由をM-I間の結合エネルギーや、酸化還元電位が族を下にたどるとどのように変化するかといった観点から説明せよ。

一価の方が安定になるのは $\text{Tl}^{\text{I}}\text{I}_3$ のみ。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し、イオン性が強くなることで、共有結合性が弱まり、Tl-I間の結合エネルギーが低下する。これは、 $\text{Tl}^{\text{III}}\text{X}_3$ の3つのTl-X結合を維持するより、 $\text{Tl}^{\text{I}}\text{-X}$ と X_2 へ分解することを促す。一方でTlの標準電極電位は高く還元されやすいことに加え、I-はハロゲン中で最も高い還元能を持ち、 I_3^- へと酸化されるので、結果的に $\text{Tl}^{\text{I}}\text{I}_3$ が生成する。

(5) 14 族元素は C, Si, Ge, Sn, Pb (Fl) から成る。周期表上で 14 族

を上から下にたどると、単体の金属性がどのように変化するか、C~Pb について、「金属」「非金属」「半金属」に分類し、各々に該当する元素名（元素記号ではない）を、「金属：ナトリウム、カリウム／非金属：水素……」のような形式で書け。該当する元素が無い場合は「金属：該当なし」のように書くこと。

金属：スズ、鉛

半金属：ゲルマニウム

非金属：炭素、ケイ素

(6) 12 族元素の Zn, Cd, Hg に共通する性質と、互いに異なる性質を各々 1 例ずつ挙げ、そのような類似性や差異が現れる理由について説明せよ。

共通する性質：

- ・ 全て金属（再外殻である s 軌道の 2 電子を自由電子として金属結合性を示す）
- ・ 単離が容易（その他の金属に比べて金属結合性が弱く、沸点、融点が低い）
- ・ ハロゲンやリン、硫黄との反応性が高い

（その他の金属と比べて共有結合性を示しやすく、やわらかい酸として振舞いやすい） など

互いに異なる性質：

- ・ 地球環境下では Zn, Cd は固体だが、Hg は液体

（Hg は原子核に電子を引きつける性質が強く、金属結合性が弱くなる（ただし、たまたま地球がこのような環境であるのは 12 族がこういう性質だからではないので、物質としての本質ではないと考えるべきではある））

- ・ Zn は哺乳類の生体中で遺伝情報の転写を担うたんぱくの中核金属元素だが、Cs, Cd は有害。

（Cs, Cd は Zn と化学的な性質が似通っているために生体中で Zn と置換するが、その結果 Zn の作用を阻害してしまう） など

(7) 水素の発光スペクトルには可視光領域の Balmer 系列に隣接して、紫外部に生じる Lyman 系列や赤外部に生じる Paschen 系列などがある。Lyman 系列に対する最低エネルギーの発光線と極限のエネルギー（無限遠の準位からの遷移）に対応する波長を有効数字 3 桁で計算せよ（単位お k も書くこと）。なお、Rydberg の式、

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad \lambda: \text{発光波長} \quad n, m: \text{自然数。Balmer 系列の場合は } n = 2$$

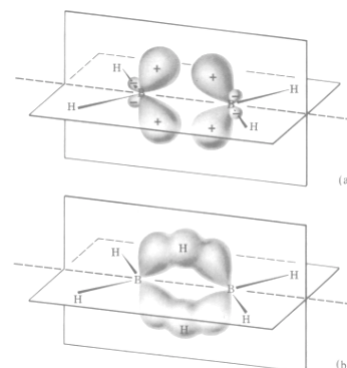
R : Rydberg 定数 ($\sim 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$)

を用いてよい。

Balmer 系列では $n = 2$ であり、隣接した系列のため、 $n = 1, 3$ について考えればよい。紫外部の Lyman 系列では $n = 1$ であり（どちらが紫外部でどちらが赤外部かわからなくても、計算してみれば結果がどちらになるかわかるはず）、 $m = 2, \infty$, $R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ を代入して逆数を取る。計算結果は各々 122, 91.2 nm。

- (8) B_2H_6 は 2 種類の BH 結合を持つ。 B_2H_6 の 2 種類の結合の違いがわかるように、分子軌道 (非局在化結合近似) の観点を交えて図を描き、そのような違いを生じた理由を電子配置の観点から説明せよ。

ジボランの B は電子不足系でオクテット則を満たせない。この際、2 つの B サイト間にまたがるように H が架橋し、B-H-B による 3 中心 2 電子結合を形成する。一方、末端の B-H 結合は B と H が 1 電子ずつを出し合って通常の結合を作る 2 中心 2 電子結合を形成する。



- (9) 陽イオンと陰イオンが等間隔 r_0 で一次元的に並んでいる仮想的な結晶があった場合、最近接から第 6 項までで計算した場合のマーデルング定数を求めよ。必要ならば距離 r だけ離れた二つの電荷 q_1, q_2 の間に働くクーロン力によるエネルギー $E_C = (q_1 \cdot q_2) / (4\pi\epsilon_0 r)$ (ϵ_0 : 真空の誘電率 ($= 8.85 \times 10^{-12}$ F/m)、 π : 円周率 ($= 3.14$)) 式および値を用いても良い。

一次元結晶において、注目した原子に距離 r_0 で隣接する原子は 2 個で引力項になるから、クーロン力によるエネルギーは

$$E_1 = -2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(2e)^2}{r_0}$$

同様に 2~6 項目を求めると、注目した原子から等距離にある原子数は常に 2 個である点に注意して、合計では

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

となる。このとき () の中がマーデルング定数と定義されるので、結局

$$M_{1-6} = \frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} - \frac{2}{6} \sim 1.23$$

ちなみにこの数列は、各項の分子の 2 をくくりだすと、 $\ln(1+x)$ をマクローリン展開したときの $x = 1$ の場合に相当するので、 $2\ln 2 \sim 1.386294 \dots$ に収束する。

