

・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	7.1	6.7	7.5	4.9	10.2	7.1	15.6	12.1	12.9	69.8
解答者数	116	112	110	108	119	100	120	106	96	

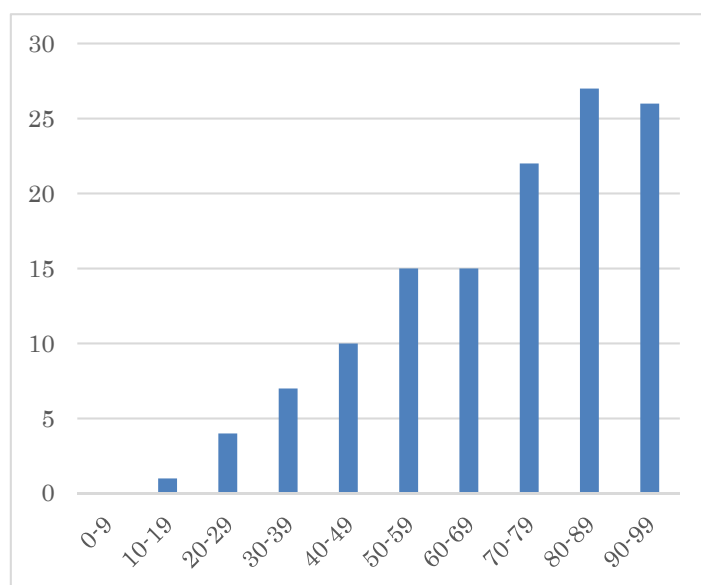
・課題、出席を全く加味しない場合の得点別頻度分布は図の通りです。60 点未満は約 32%でした。期末試験の C 問題次第で挽回可能かと思しますので、60 点以下の人も、諦めないようにしてください。

試験に対するコメント

(3) 問題文に「結晶構造、金属結合半径、原子量の増加傾向の観点」を交えて、各々が密度にどういう影響を与えるのか検討することが必要。

(4) Al_2Cl_6 は 2 量化しているので、 AlCl_3 に解離して配座を空けてから反応することに注意。また、異なる部分は順次比較が必要だが、中心元素である N と P の比較を検討していない解答が非常に多かった。

(7) 軌道準位図の縮退がうまく表現できていなくて、生じる分子軌道の数や電子数が対応する原子と異なっている人がいた。どの軌道が縮退しているのか明瞭にしながら解答のこと。



(8) ボルン-ハーバーサイクルなので、1 周してきて閉じた系になることが大事。講義中の質問への回答として、ここで取り上げた物質の格子エネルギーを掲示したが、結果が誤っていた点は申し訳ない。一方で、講義中に質疑への回答が間違っているのをお知らせしたのだが、正しく立式していればあとは計算上の問題であるため、正解を導けるはずであるにもかかわらず、ボルン-ハーバーサイクル自体は反応の向きとエンタルピー変化の定義を用いて正しく描けているにもかかわらず、格子エネルギーを榎本の誤答通りに誤っている人がいた。特に計算に関する解答例の結果を覚えて臨むのはあまり生産的ではないので、自分の立式に自信を持ってください。また、ボルン-ハーバーサイクルの各要素で、正反応がどちらの向きか不明な解答（両矢印で書いてあったり矢印がなかったり）も結構見られた。エンタルピー変化は正反応の定義が大事なので、そこはきちんと書いてほしい。そういう意味では、本講義では格子エネルギーをイオンガスからイオン結晶を生成したときに放出されるエネルギーとして定義したが、解答中でイオン結晶をイオンガスに解離させるのに必要なエネルギーとして定義した人は、本解答例と異なる形になっても正解としている。

- (1) 図1は、(第一)イオン化エネルギー、電気陰性度、電子親和力のいずれかの、原子番号に対する変化を示した図である。何に対する図であるか書け。また同一周期では、原子番号増加に対して増加傾向を示しているが、時折直前の原子の値より若干の減少を示すところがある。具体的な原子番号を挙げて、そのような変化を示す理由を説明せよ。

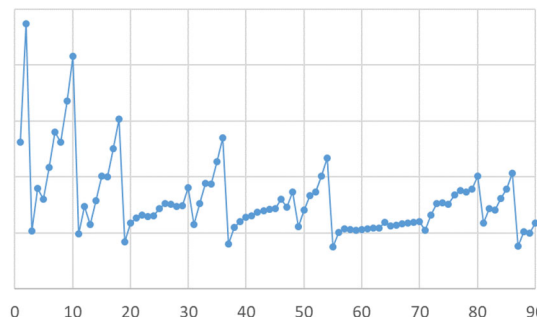
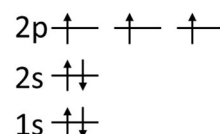


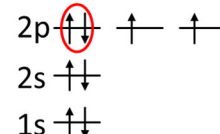
図1 原子番号に対するある性質の変化

希ガスの位置で大きく、その次のアルカリ金属で大きく低下しているので、第一イオン化エネルギーの図である。例えば第2周期の原子番号7(N)と8(O)では、NよりもOの方がイオン化エネルギーが低下しているが、図下のように電子配置を考慮すると、Oでは2p軌道で電子対が生じてクーロン反発の分エネルギー的に不安定であるため、1電子を取り去ることによる安定化の程度が大きいのにに対し、Nでは2p軌道がすべて埋まる形で電子が配置しているため、ここから電子を取り去るときの不安定化の程度が比較的大きい。(実際の試験で掲載されていた図は不明瞭でずれがあったため、解答例作成にあたり図を修正。試験時に図に基づき解答した場合は採点を考慮した)

N ([He](2s)²(2p)³)



O ([He](2s)²(2p)⁴)



NとOの電子配置

- (2) イオン性物質の結晶格子中の陽イオンの配位数について、具体的な塩を挙げて説明せよ。結晶構造を考える上で、陰イオンの配位数より陽イオンの配位数に注目すべき理由を、両者のイオン半径の傾向を基に説明せよ。

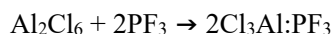
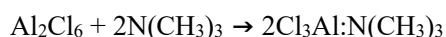
NaClであればNa⁺の周囲を6つのCl⁻が取り囲んでおり、陽イオンの配位数は6である。一方CsClの場合はCs⁺の周囲を8つのCl⁻が取り囲んでおり、陽イオンの配位数は8である。

一般的には陰イオンは陽イオンよりもイオン半径が大きい傾向にあることから、陰イオンの充填構造によって生じる四面体型や八面体型の隙間にどのように陽イオンが配置されるかを考えるとイオン性結晶の構造を理解しやすく、陽イオンから見て周囲にいくつ陰イオンが存在するか(つまりどういう隙間に配置されたか)が重要になる。

- (3) 2族元素単体の密度は、周期表を下にたどるにつれてどのような変化を示すか。また同一周期の1族元素と比べてどう変化するか。結晶構造、金属結合半径、原子量の増加傾向の観点を交え、理由と共に説明せよ。

2族元素単体はBe, Mgで六方細密充填、Ca-Raで立方細密充填(面心立方)構造を取るが、いずれにせよ最密充填構造で充填率は等しい。この時周期表を下にたどると、原子半径はBeからBaでせいぜい2倍程度だが、原子量は15倍程度となり、密度としては増加することになる。また同一周期の1族元素の結晶構造は体心立方であることから、2族の方が充填率が高く、金属結合半径が減少し、原子量が増加することのいずれも密度が増加する方向に作用する

- (4) Al_2Cl_6 に対して (a) $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、(b) PF_3 との化学反応式を各々書け。また両反応を比較した場合、どちらが反応しやすいと予想されるか、理由と共に説明せよ。



Al^{3+} は周期表で上部に位置し高酸化状態であることから硬い酸と考えられ、N, P に対しては硬い塩基である N の方が結合しやすいと考えられる。それに加えて $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ は電子供与性の CH_3 基が、 PF_3 では電子吸引性の F が結合しているため、前者はさらに酸塩基反応を促進し、後者は阻害することになる。両方の効果のいずれも $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ の方が反応しやすいことを示唆する。

- (5) C, S, Ge, Sn, Pb は 14 族元素の先頭のアルファベットを周期表の順に並べたものである。各元素名（元素記号ではない）を書け。また、これらの酸化物の酸性度はどのように変化するか説明せよ。

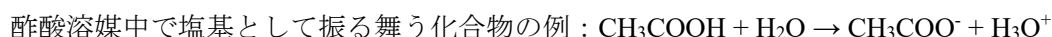
炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛。

炭素－ゲルマニウム間では、周期表を下に向かって徐々に酸性度は弱まりながら酸性を示す化合物を形成し、スズで中性、鉛では塩基性を示す化合物を生じる。

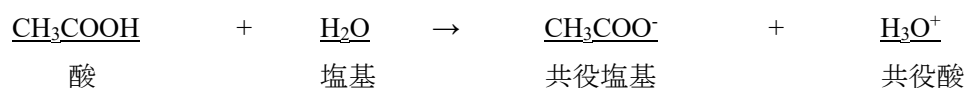
- (6) Zn, Cd, Hg の 2+ 陽イオンの電子配置の特徴を、最外殻として s, p, d, f のどの軌道にどのように電子が存在するかを説明した上で、原子の分極がどのように振る舞うかという観点から説明せよ。

12 族元素の電子配置はいずれも $nd^{10}(n+1)s^2$ であり、最外殻 s 軌道から 2 個の電子が抜けて 2 価のイオンになりやすい。また 2 族の最外殻は p 軌道であり希ガス配置となっているのに対し、12 族では外側への広がりが比較的大きい d 電子が最外殻であるため軌道がひずみやすいことに由来して両族の違いが現れ、一般的に 12 族の方が 2 族イオンより錯形成しやすい傾向がある。

- (7) 溶媒としての酢酸を考えた場合、溶媒の自己解離でどのようなイオンが生じうるか、化学反応式（イオン反応式）として書け。また酢酸溶媒中で塩基として振る舞う、原子 4 個以下で構成される化合物ないしはイオン団と酢酸との反応式を書いて、いずれの化学種が酸、塩基、共役酸、共役塩基として振る舞うか、化学種の下に書け。



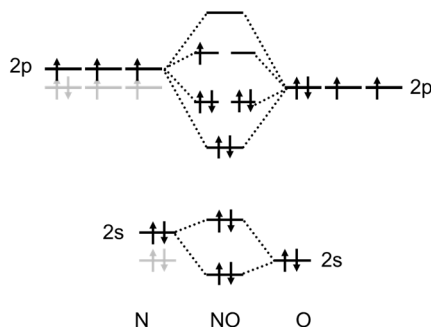
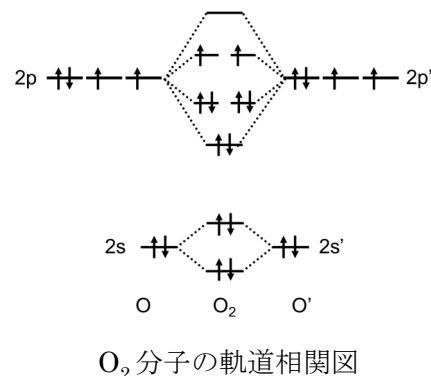
この時、溶媒（酢酸）の陰イオン性化学種である CH_3COO^- を増加させる物質が塩基であり、この例では H_2O が該当する（塩基として振る舞っていれば他の事例でもよい）。よって、



(8) NO 分子の電子構造が O₂ の電子構造からどのように推論できるか、エネルギー準位図を用いて説明せよ。また、NO⁺が何故 NO そのものより強い結合をもっているかを説明せよ。

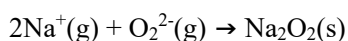
NO 分子の軌道相関図は図下の通り。灰色の準位が O の準位だとすると、N は有効核電荷が O に比べて小さいため、2p, 2s 共にエネルギー準位は高くなる（逆に有効核電荷が大きくなれば、電子はより一層引きつけられて安定化するために、軌道のエネルギー準位は低くなる）。また、その影響は原子核近くまで電子分布のある 2s で大きいので、不安定化の寄与は 2s の方が大きい（酸素に比べて、2s の上昇幅の方が 2p の上昇幅より大きい）。

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。



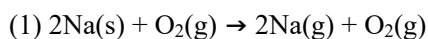
(9) KCl の生成に対するボルン-ハーバーサイクルを描いた上で、K⁺ガスと Cl⁻ガスが凝集してできる固体 NaCl の格子エネルギー(U)を文字式で表せ。ただし、K 金属の（固体金属から金属気体への）気化エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{vap}}(\text{K(s)})$ 、K 原子の第一イオン化エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{ion}}(\text{K(g)})$ 、KCl の生成エンタルピー変化を $\Delta H_{\text{form}}(\text{KCl(s)})$ 、Cl 原子に電子を付与する際の電子親和力に相当するエンタルピー変化を $\Delta H_{\text{ea}}(\text{Cl(g)})$ 、とする。

格子エネルギー

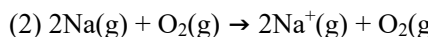


U

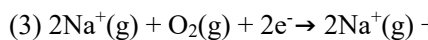
に対して、



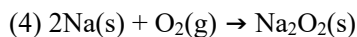
$$2\Delta H_{\text{vap}}(\text{Na(s)})$$



$$2\Delta H_{\text{ion}}(\text{Na(g)})$$



$$\Delta H_{\text{ea}}(\text{O}_2(\text{g}))$$



$$\Delta H_{\text{form}}(\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}))$$

を用いてボルン・ハーバーサイクルを考えると右図のようになる。

各エンタルピーは点線の方で定義されるため、U を出すためには

青線の矢印をたどって、点線と向きが異なる場合は－、点線と向きが同一であれば＋の寄与があるので、(1-3)は負の、(4)は正の寄与をもたらす、

$$U = -2\Delta H_{\text{vap}}(\text{Na(s)}) - 2\Delta H_{\text{ion}}(\text{Na(g)}) - \Delta H_{\text{ea}}(\text{O}_2(\text{g})) + \Delta H_{\text{form}}(\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}))$$

（格子エンタルピーは講義で説明した定義を採用するが、逆の過程を定義する場合もあるので、解答に際しては、きちんと定義を行ってれば考慮する）

