

科目名 物質化学（無機系化合物）	教員名 引地史郎		7月27日 2時限 試験時間 90分
クラス 理科1類 20-21, 27-28, 理科2, 3類 10-11, 16	解答用紙 両面 1枚	計算用紙 0枚	持ち込みの有無 無

問1から問6までの計6問について、1枚の解答用紙(両面)に解答せよ。

問1．原子の基本的な性質に関する以下の問いに答えよ（各設問とも解答記述は3行以内）。

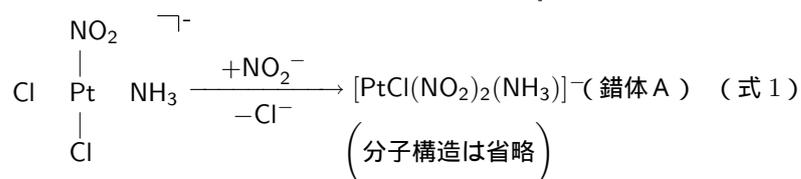
- (1) 原子の大きさは、周期表上で周期の左から右へ、族の上から下へ移るに従って、それぞれどのように変化するかを答えよ。またそのような変化が生じる理由を説明せよ。
- (2) 遮蔽効果について、簡潔に説明せよ。
- (3) 一般的な傾向として、同一周期の元素では原子番号が大きいものほどイオン化エネルギーも大きくなるが、ベリリウム (Be: 原子番号 4) とホウ素 (B: 原子番号 5)、窒素 (N: 原子番号 7) と酸素 (O: 原子番号 8) のように、この一般的傾向からはずれているもの（原子番号の大小とイオン化エネルギーの大小が逆転しているもの）がある。これら2組 (Be と B, N と O) のそれぞれについて、原子番号の小さい元素の方が大きなイオン化エネルギーを持つ理由を述べよ。

問2．以下の文章中の(ア)-(ソ)に適切な語句、名称、化学式、略号等を記せ。

- (1) チオシアン酸イオン NCS^- は、分子中に二つの配位可能な部位を有する配位子である。この配位子が金属に配位する時、金属の種類や酸化状態などによって窒素末端が金属に配位するのか、硫黄末端が配位するのかを(ア)則に従って予測することが可能である。例えば銅イオン (Cu(I) または Cu(II)) に NCS^- が配位する場合には、銅イオンの酸化状態(酸化数)によって窒素と硫黄のいずれと結合を形成しやすいかが異なってくるものと推測される。硫黄は窒素に比べて原子半径が大きく、また原子上の全電子数も多いことから、より柔らかい(イ)である。一方金属イオンについては、酸化数の高いものほど原子上の全電子数が(ウ)いことから、一般に酸化数の低いものよりも(エ)い(オ)である。つまり銅イオンの場合には、より(カ)いLewis酸である(キ)と錯体を形成する場合には硫黄末端が金属に配位しやすいと推測される。
- (2) 金属酸化物等の結晶性固体において、結晶を構成している各原子の原子軌道のエネルギー準位は離散した状態ではなく、ある一定の間隔のなかに連続的に存在するバンドを形成している。(ク)の場合、電子が完全に満たされた低いエネルギー準位のバンドである価電子帯と、それよりもエネルギー準位が高く電子が全く存在しない伝導帯から構成されているため、基底状態では電気伝導性を示さないが、価電子帯と伝導帯とのエネルギー差(=バンドギャップ)よりも大きなエネルギーを持つ熱や光を吸収することで、価電子帯中の最も高いエネルギー準位にある電子が伝導帯に(ケ)され、電気伝導性を示すようになる。例えば酸化チタンは、この原理に基づいて酸化還元反応に対する触媒作用を示す。酸化チタンにある一定波

長以下の光を照射することによって、価電子帯は(コ)の電荷を持った状態となって、外部基質に対する還元反応活性を示すようになる。

- (3) 以下に示した式 1 の反応では、 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)]^-$ (= 錯体 A) が生成する。錯体 A のような 4 配位平面四角形型錯体において同じ配位子が 2 つ存在する場合、その相対的な位置関係に応じて(サ)が存在するが、この錯体 A は NO_2^- の位置の関係から(シ)体である。また錯体 A が選択的に生成する理由は、 NO_2^- 、 Cl^- 、 NH_3 を比較してみたとき、 NO_2^- のみが π 受容性を有する配位子であり、そのためにこれがもっとも大きい(ス)を示すためである。同様に、 $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{CO})]^-$ に対して NH_3 を作用させた場合には、配位子(セ)の *trans* 位にある配位子が選択的に交換して錯体(ソ [注意: *cis* 体か *trans* 体かの区別がある必要な場合には、それも明記した正確な分子式を記せ]) が生成する。



問 3 . 錯体化学に関連した以下の設問 (1)–(3) に答えよ。なお (2), (3) の解答には、文章による記述だけでなく図やスケッチ、化学反応式等を含めても良い。

- (1) 配位子場理論によれば、6 配位八面体型錯体

$[\text{ML}_6]$ における d 軌道の分裂のパターンは図 1 の様になる。この図にならい、5 配位正方錘型錯体 $[\text{ML}_5]$ 及び 4 配位正方形型錯体 $[\text{ML}_4]$ の構造と、それぞれにおける中心金属の d 軌道の分裂パターンを描け。

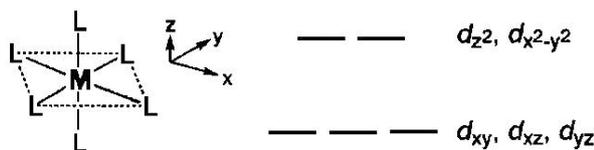


図 1. $[\text{ML}_6]$ の構造 (左) と d 軌道分裂パターン

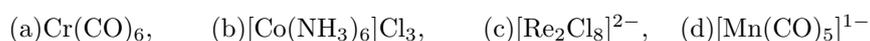
- (2) 6 配位八面体型錯体における中心金属のスピン状態は配位子の種類により影響を受け、6 個の一酸化炭素が配位した錯体 $[\text{M}(\text{CO})_6]$ の場合には低スピン型、 $[\text{MX}_6]^{n-}$ のようなハロゲン化物イオンが配位子となっている錯体では高スピン型となりやすいことが知られているが、その理由を説明せよ (解答は 5 行以内)。
- (3) キレート配位子及びキレート効果について簡潔に説明せよ (3 行以内)。

問 4 . 酸化数に関する以下の設問 (1), (2) に答えよ。

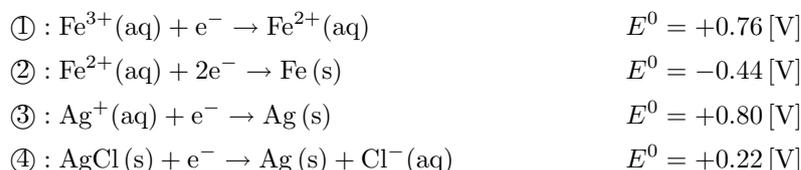
- (1) 以下の物質 (a)–(f) について、各物質中の下線を引いてある原子の酸化数を記せ。



- (2) 以下の金属錯体中の遷移金属の酸化数を答えよ。



問5．以下に挙げた反応①-④及びそれぞれに対応する標準酸化還元電位 ($=E^0$) に関連した設問 (1)-(3) に答えよ。なおイオン種の後に添えた“(aq)”は、これらが水溶液(もしくは水和したイオン種)であることを示し、原子または化合物の添え字“(s)”は、これらが固体状態であることを表している。



- (1) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ に対する E^0 を直接測定することはできない。その理由を①及び②の反応に対する E^0 の値に基づいて説明せよ(解答は2行以内)。
- (2) E^0 と自由エネルギー変化 ΔG^0 の間には次の関係式が成り立つ。

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad n: \text{移動した電子数}, \quad F: \text{ファラデー定数}$$

この関係式に基づいて、①及び②の反応の E^0 から $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ に対する E^0 を求めよ。

- (3) ③と④に示した反応はいずれも酸化数+1の銀(イオンまたは化合物)が還元されて0価の銀(金属)となる反応であるが、両者の電位は大きく異なる。その理由を説明せよ(解答は2行以内)。

問6．以下の文章の正誤を記せ。また誤りである場合は、文章中の間違っている箇所を修正せよ。

- (1) イオン化エネルギーが大きく、また電気親和力も大きな元素の電気陰性度は小さい。
- (2) Brønsted の定義によれば、 H_2O は酸にも塩基にもなりえる両性分子である。
- (3) 同族元素からなる二原子水素化物 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{Se}$ の Brønsted 酸としての強さの序列が $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{O}$ となるのは、共役塩基である陰イオン ($\text{OH}^{-}, \text{SH}^{-}, \text{SeH}^{-}$) のサイズが大きくなるほど電荷密度が低下し、 H^{+} との相互作用が弱くなるためである。
- (4) HCl の場合、Brønsted の定義では HCl そのものが酸であるが、Lewis の定義では HCl 自体は酸ではなく、 HCl から遊離してきた H^{+} が酸である。
- (5) 硬いルイス酸と硬いルイス塩基の間の結合は、共有結合的な性質が強い。
- (6) 6配位八面体型構造を持つ $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体は反磁性種である。
- (7) 金属錯体においては、2つの金属イオン間に四重結合が形成されることがある。
- (8) 金属錯体の安定性・反応性は、動力学的(速度論的)な意味しかない。
- (9) ガラスは結晶である。
- (10) 金属の電気伝導性は、電子を含む最も高いエネルギーのバンドが部分的にしか占有されていないためである。