## 基礎無機化学 2017年度期末試験(54点満点)

※解答用紙は、最後に全てまとめてホチキス(ステープラー)で固定して回収しますが、念のために解答用紙の全ページに学籍番号と名前を書いておいてください、解答の順序はお好きにどうぞ、問題用紙は各自持ち帰って適当に捨ててください。(1枚目15点,2枚目15点,3枚目15点,4枚目9点)

問1.以下に示した3つの原子やイオンに関し、次の問に答えよ(6点)

 $^{55}_{25}$ Mn  $^{12}$ He  $^{79}_{35}$ Br<sup>+</sup>

- (1) それぞれの原子やイオンについて、「陽子数」、「中性子数」、「電子数」、「最も原子核から遠い電子の主量子数」を答えよ、(1つの原子につき全て合っていて正解、各1点、計3点)
- (2) それぞれの原子やイオンについて、電子配置を記せ、例えば Li であれば、 $\mathbb{F}(1s)^2(2s)^1$  』のように回答すること、内殻の電子も省略せず記入すること!(全て正解で 2 点)
- (3)これら3つの原子やイオンの中で、最も不安定な原子核を持つものを挙げ、その原子/イオンが不安定だと判断できる理由を述べよ、(1点)

問 2. 以下の 3 つの原子軌道の形を, <u>位相の変化がよくわかるように</u>図で示せ. なお, p 軌道や d 軌道のように複数の軌道が存在するものに関しては, そのうち一つを書けば良い. (各 1 点, 計 3 点)

- (1) 5s 軌道(位相の変化がわかるように、断面図で描くこと)
- (2)6p軌道
- (3) 4d 軌道

問3.以下の4つの原子やイオンに関し、以下の問いに答えよ.(計6点)

 $B Br^+ F F^-$ 

- (1) 最外殻にある電子から見た有効核電荷を、スレーターの規則を用いてそれぞれ計算せよ. (各 0.5 点)
- (2) これら 4 つの原子やイオンから電子 1 つを引き抜くのに必要なエネルギーをそれぞれ求めよ. ただし, ある電子の主量子数が n, その電子から見た有効核電荷が  $Z_{\rm eff}$  である場合, その電子を引き抜くのに必要なエネルギーE は, 正の定数  $E_0$ を用いて  $E=E_0\times (Z_{\rm eff}\div n)^2$  で近似できるとして良い. (各 1 点)

問 4. K は、+1 価には容易にイオン化できるが、+2 価にすることは(不可能ではないが)非常に困難である。このことを、イオン化に必要なエネルギーを計算することで示せ、計算においては、スレーターの規則および、電子を引き抜くのに必要なエネルギーを表す式  $E=E_0\times(Z_{\rm eff}\div n)^2$  を用いることとし、また計算の過程も解答用紙に記すこと。(4 点、計算は、読む人にわかるように書くこと!)

問 5. 以下の各結合に関し、3 つの結合を結合が強い順にならべるとともに、結合の強さがそのような順だと判断できる理由(そのような順序になる原因)を記せ、(理由まで合っていて各 1 点、計 3 点)

(2) NH<sub>3</sub>の N-H 結合, PH<sub>3</sub>の P-H 結合, AsH<sub>3</sub>の As-H 結合

問 6. 次の図は、電気的に中性なある分子の骨格を描いたものである. 下の問いに答えよ. (計 8 点) ※原子右下の添え字は原子を区別するために付けたものであり、それ以上の意味は無い.

(1) 適切な多重結合や非共有電子対を追加し、8 電子則を満たすルイス構造を描け. 非共有電子対は省略せず全て記入すること. (2点)

(2) 描いたルイス構造を元に、以下の5つの原子が、それぞれどのような混成軌道を取っているのかを推測せよ、(全て合っていて3点)

$$N_1$$
,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $S_1$ ,  $N_2$ 

(3) 描いたルイス構造を元に、以下の原子の酸化数を求めよ.

ただし、電気陰性度は N > C  $\rightleftharpoons$  S(C  $\succeq$  S の電気陰性度は等しい) > H とする.(全て合っていて 3 点)

$$N_1$$
,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $S_1$ ,  $N_2$ 

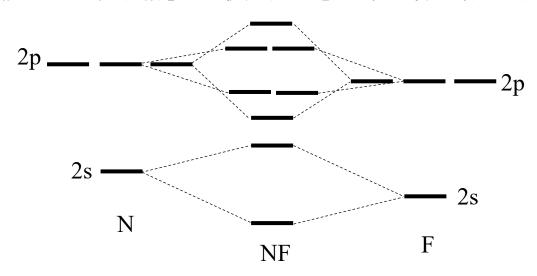
問 7. エチレン分子の燃焼を考えよう. なお. 燃焼に関わる各分子は以下のような構造をもつ. (計 5 点)

(1) 以下の反応式に適切な係数を入れ、エチレンが完全燃焼した際の反応式を完成させよ.(1点)

$$C_2H_4 + ( )O_2 \rightarrow ( )CO_2 + ( )H_2O$$

(2) 教科書の平均結合エンタルピーの値(第六版なら 67 ページあたり, 第四版なら 59 ページあたり)を用いて, エチレン分子 1 mol が完全燃焼した際の燃焼熱を推定せよ. 単位を忘れないこと!(4 点)

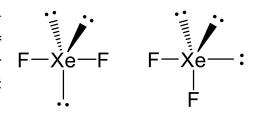
問 8. 次の図は、電気的に中性な窒素原子とフッ素原子が結合した二原子分子、N-F の分子軌道がどうなるのかを描いたものである(内殻電子は無視する). これをもとに、下の問いに答えよ. (10 点)



- (1) N-F 分子では、この図で示した分子軌道にどのように電子が入っているのかを記せ、電子はスピンの向きも含めて矢印として書き込むこと、また、分子になる前の N や F の軌道は回答には書き込まないこと、(1 点)
- (2) 8 つある N-F の分子軌道のうち、反結合性軌道であるもの全てに「\*」印を付けよ. (1)の回答で描いた図に「\*」印を書き込めば良い. (全てできていて 1 点)
- (3) 8 つある N-F の分子軌道それぞれがどんな形をした軌道か, 図で描いて示せ. (全てできて 2 点)
- (4) この分子の結合の次数を求めよ(2点)
- (5) この分子から電子を一つ引き抜いたら、結合の強さは強くなるか、弱くなるか、それともあまり変わらないか?理由も含めて答えよ(2点)
- (6) 逆に、電子を一つ追加したら、結合の強さはどうなるか?理由も含めて答えよ(2点)

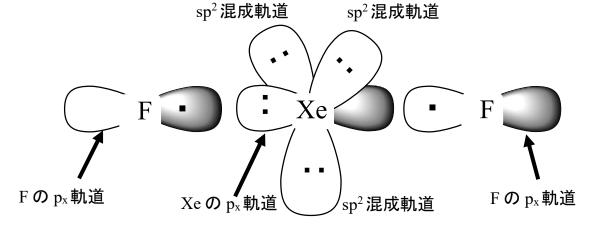
問 9. 貴ガスは分子を作りにくいが,作らないわけではない.ここでは, $XeF_2$  という分子について考えてみよう.(計 9 点)

(1) XeF<sub>2</sub> の構造としては直線型(右図の左側)と折れ線型(右図の右側)の二つの構造が考えられるが,実際に安定なのは直線型の方である. 直線型の方が安定になることを, VSEPR 則を用いて説明せよ. なお, 90 度離れた相手との反発は, 120 度離れた相手との反発より圧倒的に強いと考えて良い(2点)



(2) XeF2の結合を理解する方法として、分子軌道法を用いたものがある.

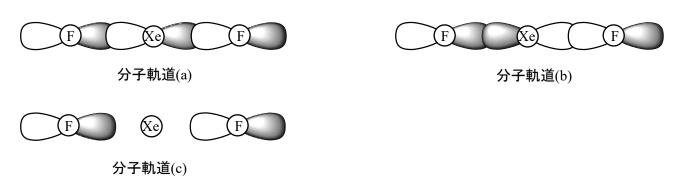
Xe 原子は、 $XeF_2$ 分子中では  $sp^2$ 混成状態となっており、3 つの非共有電子対が 3 つの  $sp^2$ 混成軌道に入り、残った  $p_x$  軌道が F との結合に使われている (Xe holdown b) からこの  $p_x$  軌道には電子が 2 つ提供される)。 そして左右にある F 原子の  $p_x$  軌道 (合計 2 つ、使用される価電子も合計 2 つ)がそれと重なることで、分子軌道を生じる (下図、簡単のため、Xe の Sp 軌道の形を簡略化し、2p 軌道と同じように書いてある)。



要するに、直線状の F-Xe-F という構造があり、3 つの原子のそれぞれの  $p_x$  軌道(合わせて 3 つ)が組み合わさって分子軌道がつくられ、そこに電子が 4 つ入っている。このとき、分子軌道としては下図の 3 つの分子軌道(a)、(b)、(c)が生じるのだが、

- ・これら3つの分子軌道をエネルギーの低い順に並べ
- •それぞれ「結合性軌道」、「反結合性軌道」、「非結合性軌道」のどれにあたるのか
- その軌道に電子は何個入っているのか

を記せ(全て正解できて3点)



- (3) この F-Xe-F 結合(電子が4つ存在する)から電子を1つ引き抜くと, 結合の強さはどうなるか?理由も含め答えよ(理由まで合っていて2点)
- (4) 逆に、この F-Xe-F 部分に電子を一つ追加すると結合の強さはどうなるか?理由も含め答えよ (理由まで合っていて 2 点)