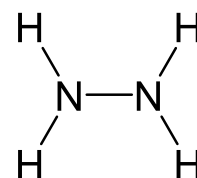


1. 窒素を含む化合物にヒドラジンと呼ばれる化合物 (N_2H_4 , 右図) がある. この分子に関し, 以下の問いに答えよ. (計 9 点)



- (1) 「 N_2 分子が 1 mol と H_2 分子が 2 mol」の状態と, 「ヒドラジン 1 mol」となっている状態を比較すると, どちらの分子がどの程度エネルギーが低いか (=安定か) を平均結合エンタルピーから計算して答えよ. 平均結合エンタルピーとしては教科書の値を用いること (第 4 版なら 59 ページ, 第 6 版なら 67 ページ. ※課題のときとは値が違います). (3 点)

平均結合エンタルピーの値 (kJ/mol) : N-N 163, N-H : 388, $\text{N}\equiv\text{N}$ 946, H-H 436

N_2 分子が 1 mol と H_2 分子が 2 mol の時の結合エンタルピー :

$$946 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 436 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} = 1818 \text{ kJ}$$

ヒドラジン 1 mol の時の結合エンタルピー :

$$163 \text{ kJ/mol} \times 1 \text{ mol} + 388 \text{ kJ/mol} \times 4 \text{ mol} = 1715 \text{ kJ}$$

これらの値から, N_2 分子が 1 mol と H_2 分子が 2 mol の時のほうが 103 kJ 安定.

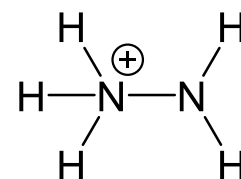
(※実際の分子では, 安定の度合いは 51 kJ 程度となる)

- (2) そのような差を生む最大の原因は, N-N 単結合が非常に弱い事にある. N-N 単結合が弱い理由を説明し, 同じ理由で弱くなっている結合を含む分子を一つ挙げよ. (3 点)

窒素原子は第二周期の比較的小さな原子であり, 非共有電子対を持つ. そのため N-N 結合では隣接する窒素原子の非共有電子対同士が反発し, 結合が弱くなる.

同様の理由で弱くなっている結合をもつ分子としては, 過酸化水素 (H-O-O-H) やフッ素 (F-F) などが挙げられる.

- (3) ヒドラジンにプロトンが配位したヒドラジニウムイオン (右図) は, 元のヒドラジンより安定となる. この理由を推測せよ. (3 点)



ヒドラジニウムイオンでは, 片方の窒素上の非共有電子対が配位結合に使われるため, 非共有電子対同士の反発が無くなるからだと考えられる.

2. ルイスの酸・塩基に関し，以下の問いに答えよ．（計9点）

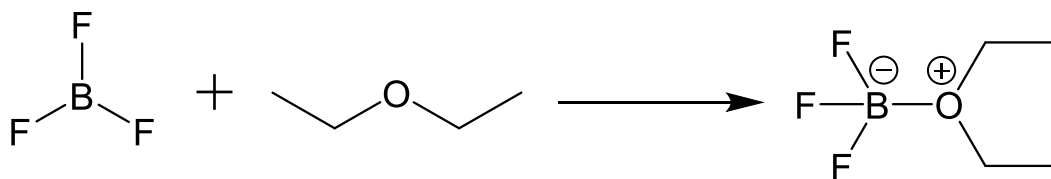
(1) ルイス酸とは何かを説明し，代表例を H^+ および下の(3)で出てくる分子以外で一つ挙げよ．（3点）

ルイス酸とは，非共有電子対を受け取ることのできる化学種を指す．例えば無水塩化アルミ (AlCl_3) や， Mg^{2+} などの各種金属イオンが挙げられる．

(2) ルイス塩基とは何かを説明し，代表例を OH^- および下の(3)で出てくる分子以外で一つ挙げよ．（3点）

ルイス塩基とは，非共有電子対を供与できる化学種を指す．例えば H_2O ， NH_3 などが挙げられる．

(3) 以下の反応において， BF_3 およびジエチルエーテル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$) は「ルイス酸」，「ルイス塩基」，「どちらでもない」，「この問題の情報だけでは判断できない」のどれに当てはまるか？2つの分子それぞれについて答えよ．（3点）



非共有電子対を受け入れている BF_3 がルイス酸，供与しているジエチルエーテルがルイス塩基になる．

3. ^{14}C 年代測定に関する以下の問いに答えよ（6点）

^{14}C は半減期がおよそ 5730 年の放射性元素である．ある遺跡から発掘された種子中の ^{14}C の量を調べたところ，もともと存在していた量の 14.5% にまで減少している事が判明した．この種子がおよそ何年前のものなのかを，有効数字 3 桁で求めよ．

t 年後の ^{14}C の量 $(0.145) = 2^{-t/5730}$ ． よって $\log_2(0.145) = -2.7858\cdots = -t/5730$ ．

$\therefore t = 16000$ ． およそ 1 万 6 千年前のものと考えられる．

（※なお，実際の ^{14}C 年代測定にはおそらく 3 桁の精度はない）

4. ある電子を引き抜くのに必要なエネルギー E が、その電子に対する有効核電荷を Z_{eff} 、その電子の主量子数を n としたとき、 $E = E_0 \times (Z_{\text{eff}} \div n)^2$ で近似できるものとする (E_0 はある正の定数)。この近似式を用いて、以下の問いに答えよ。(各4点、計8点)

(1) Na原子が、+1価にはなりやすいが、+2価にはなりにくい事を示せ。

Naから電子を引き抜くのに必要なエネルギーを計算：

$$\text{最外殻電子から見た有効核電荷} : 11 - 0.85 \times 8 - 1 \times 2 = 2.2$$

最外殻の主量子数 : 3

$$\therefore \text{NaをNa}^+\text{にするのに必要なエネルギー} : 0.54E_0$$

Na⁺から電子を引き抜くのに必要なエネルギーを計算：

$$\text{最外殻電子から見た有効核電荷} : 11 - 0.35 \times 7 - 0.85 \times 2 = 6.85$$

最外殻の主量子数 : 2

$$\therefore \text{Na}^+\text{をNa}^{2+}\text{にするのに必要なエネルギー} : 11.7E_0$$

NaをNa⁺にするのに比べ、Na⁺をNa²⁺にするにははるかに大きなエネルギーが必要であり、+2価にはなりにくいことがわかる。

(2) 酸素原子は、-3価の状態は安定ではない事を示せ。

$$\text{O}^{3-}\text{の最外殻電子から見た有効核電荷} : 8 - 0.85 \times 8 - 1 \times 2 = -0.8$$

有効核電荷が負であるので、電子は何もしなくても勝手に乖離してしまい、O²⁻に戻ってしまう。よってO³⁻は安定ではない。

5. アルカリ金属であるLi, Na, K, Rb, Csについて、以下の問いに答えよ。(計8点)

(1) これらの元素を、「フッ素分子との反応が激しい順」に並べ、そのような順序になる原因を説明せよ。(4点)

反応が激しい順に、Cs, Rb, K, Na, Li. 理由は、同族で周期表の下の元素ほど最外殻の主量子数が大きく核から遠くなり、電子に対する引力が弱くなるため。

(2) フッ素との反応の結果生じるフッ化物(LiF, NaF, KF, RbF, CsF)のうち、水への溶解度が最も低いものはどれだと考えられるか? そのように判断できる理由も記せ。(4点)

溶解度が最も低いのはLiF. F⁻は小さなアニオンであるため、小さなカチオンであるLi⁺との塩は溶解度が低くなると考えられる。

6. 15 族元素の水素化物に関する以下の問いに答えよ (計 8 点)

(1) NH_3 の沸点は $-33\text{ }^\circ\text{C}$ と、 PH_3 ($-88\text{ }^\circ\text{C}$) や AsH_3 ($-63\text{ }^\circ\text{C}$) と比べかなり高い。この原因を説明せよ。(4 点)

アンモニアは分極が大きく、分子間での強い水素結合が存在する。このため分子間相互作用が強く、沸点が高くなる。

(2) NH_3 と同じ理由で沸点が高くなっている分子を 2 つ挙げよ。(4 点)

水、フッ化水素、エタノール (などのアルコール類)、等

7. 貴ガス元素に関する以下の問いに答えよ。ただし、「閉殻だから」とか「閉殻で安定だから」というのは何の説明にもなっていないので回答として認めない。(各 4 点, 計 8 点)

(1) 同じ周期の元素と比べ、貴ガス元素は陽イオンになりにくい。この原因を説明せよ。

同一周期で比べると、最外殻が同じで、周期表の右ほど核電荷が大きいため最外殻電子から見た有効核電荷が大きく、電子はより強く核に引き付けられるため。

(2) 貴ガス元素は陰イオンになりにくい。この原因を説明せよ。

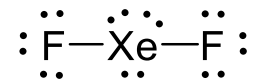
貴ガス元素は最外殻の s 軌道と p 軌道が電子で埋まっており、追加される電子はよりエネルギーが高く、しかもさらに主量子数の大きな軌道に入ることになる。このため追加された電子はエネルギーが非常に高く、核からの引力が弱いため容易に乖離して元の中性原子に戻ってしまうため。

8. 周期表において、金属元素は左下側に多く、右上に向かうほど金属性が低くなる。この理由を説明せよ。(7 点)

同一周期で見ると、周期表を左に行くほど核電荷が減り、最外殻電子に対する有効核電荷が減るため電子を放出しやすくなる。また同一族で見ると、周期表を下に行くほど最外殻の主量子数が増え、電子を放出しやすくなる。電子に対する束縛が弱い元素ほど、電子が自由に移動でき金属になりやすいため、周期表の左下ほど金属になりやすい。

9. 貴ガスの化合物である XeF₂ に関し、以下の問いに答えよ。(計 12 点)

(1) XeF₂ 分子 (右図) に非共有電子対を全て書き込め。ただし、Xe 原子は 8 電子則を満たさないと考えて良い。(3 点)



(右図)

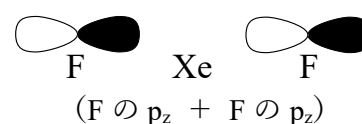
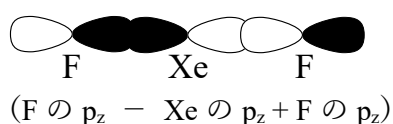
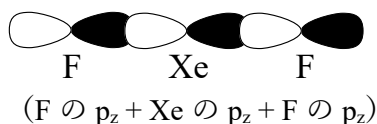
(2) XeF₂ の分子構造が直線型である事を VSEPR 則により説明せよ。ただし、90 度の角度での反発は、120 度の角度での反発に比べかなり強いと考えると良い。(3 点)

中心原子である Xe に注目すると、結合が 2 本と非共有電子対が 3 つ伸びている。5 つのものを最も遠くに配置するには三方両錐が適している。さらに、3 つある非共有電子対を互いに遠くに配置するには、三方両錐中央の三角形の部分に配置するのが良い。このため、残った二つの頂点 (2 つの三角錐の先端部分) と Xe の配置は直線状となる。

(3) VSEPR より、Xe 原子がどのような混成軌道となっているのかを予想せよ。(3 点)

平面三角形 + 直線状の組み合わせになるのは、sp² 混成軌道である。

(4) XeF₂ の結合は、「Xe の p_z 軌道」と「F の p_z 軌道が 2 つ」の 3 つの原子軌道を組み合わせることで生じる、下図の 3 つの分子軌道を用いて説明できる。これら 3 つの軌道を、「結合性軌道」、「反結合性軌道」、「非結合性軌道」の 3 つに分類せよ。(3 点)



節面の最も少ない中央の軌道が結合性軌道、節面の最も多い左の軌道が反結合性軌道、右端が非結合性軌道になる。

10. 炭素は常温・常圧のもとでグラファイト構造が安定であるが、ケイ素の場合はグラファイト構造は不安定で、ダイヤモンド構造の方がはるかに安定となる。このような違いを引き起こす原因を説明せよ。(7 点)

Si は第三周期の元素であり、原子サイズが大きくなるため多重結合を作りにくい。このため、多重結合的な性質を持つグラファイト構造を作るよりは、単結合のみで作れるダイヤモンド構造のほうが結合エネルギーが大きく安定になる。