

平成31年度 お茶の水女子大学 理学部 化学科  
後期日程 論述試験 試験問題

注意事項

試験開始の合図があるまでこの冊子を開いてはいけません

- (1) この冊子は持ち帰って下さい。答案用紙を破損したときは手を挙げて下さい。
- (2) 問題 **1** と **2** に対して、それぞれ指定の答案用紙に解答して下さい。
- (3) 印刷の不明瞭な部分、ページの脱落などがあった場合は申し出て下さい。

# 1

化学結合に関する以下の文章を読み、問1～6に答えよ。必要ならば、下に示す周期表を使っても良い。

中心原子 A の周りに複数の原子が結合した分子およびイオンは、原子の種類や電荷により様々な構造をとる。各分子およびイオンが、どのような構造をとるかは、中心原子の電子数により決まる。そのため、電子数が等しい既知の分子の構造から、未知の分子の構造をある程度予測することができる。例えば、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{BH}_4^-$  は互いに等しい数の電子と等しい数の原子をもっており、これらはいずれも正四面体の構造をもっている。このような関係を「等電子・等構造な関係」と呼び、化合物の構造予測に役立てることができる。

この関係を拡張すると、必ずしも総電子数が等しくない場合であっても、分子およびイオンの構造を予測することができる。例えば、 $\text{SiH}_4$  と  $\text{CH}_4$  の関係について考えよう。これらの分子の構造はいずれも正四面体である。電子の総数は互いに異なるが、この事実は「分子構造を決めているのは価電子であって内殻電子は分子の構造決定に関わらない」ことから説明できる。つまり、総電子数は異なっても価電子数が同じものは等電子な関係にあると考えてよい。

周期表（一部省略）

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	1 H																	2 He	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	...	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	...																

一方で、等しい数の原子からなる分子でも、価電子の数が異なれば構造は異なる。例えば、図 1 に示すように、 $\text{CF}_4$  は正四面体構造をもつが、 $\text{SF}_4$  はシーソー型、 $\text{XeF}_4$  は平面四角形構造である。同様に、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$  も価電子数が異なるため、異なる構造を持ち、それぞれ図 2 に示すように、平面三角形、三角錐、T字構造をもつ。



図 1  $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{XeF}_4$  の分子構造。くさび形で表示されている結合はその分子の三次元構造を表し、実線のものは紙面に対して手前に、点線のものは紙面に対して奥側にあることを示す。

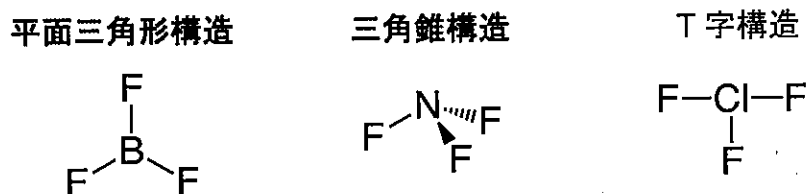


図 2  $\text{BF}_3$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$  の分子構造。くさび形で表示されている結合はその分子の三次元構造を表し、実線のものは紙面に対して手前に、点線のものは紙面に対して奥側にあることを示す。

- 問1. 下線部 ① の分子およびイオンについて、それぞれ点電子式を書け。
- 問2.  $\text{PF}_4^-$ 、 $\text{IF}_4^-$  の三次元構造を予測し描け。結論に至る考え方も記せ。
- 問3.  $\text{SO}_4^{2-}$  と等電子・等構造な 1 価の陰イオンを、一つ挙げよ。その根拠も記せ。下線部 ② で拡張された定義を用いても良い。
- 問4.  $\text{CH}_4$  と  $\text{CF}_4$  はどちらも正四面体構造をもつ。これらの分子の関係は、下線部 ② に示された「等電子・等構造な関係」の拡張として捉えることができる。その理由を述べよ。

- 問5.  $B_6H_6^{2-}$  は B 原子を八面体の頂点に配置した三次元構造をもち B-H 結合は、八面体の各頂点にある B 原子から放射状に伸びている (図3)。 $BH^-$  は  $CH$  と等電子な関係にあるため、中性分子  $B_4C_2H_6$  の骨格である  $B_4C_2$  も  $B_6H_6^{2-}$  の骨格である  $B_6$  とよく似た八面体になる。 $B_4C_2H_6$  には八面体中の「炭素の占める位置により異性体」が存在する。全部で何種類の異性体が存在するか。その個数と全ての異性体の立体構造を、答案用紙の指示に従って答えよ。

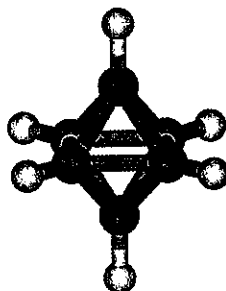


図3  $B_6H_6^{2-}$  の三次元構造

- 問6.  $B_{12}H_{12}^{2-}$  は B 原子を二十面体の頂点に配置した三次元構造をもち B-H 結合は、二十面体の各頂点にある B 原子から放射状に伸びている (図4)。 $BH^-$  は  $CH$  と等電子な関係にあるため、中性分子  $B_{10}C_2H_{12}$  の骨格である  $B_{10}C_2$  も  $B_{12}H_{12}^{2-}$  の骨格である  $B_{12}$  とよく似た二十面体の構造をもつ。

- (ア)  $B_{10}C_2H_{12}$  には二十面体中の「炭素の位置による異性体」が存在する。その個数と全ての異性体の立体構造を、答案用紙の指示に従って答えよ。
- (イ) それぞれの異性体について、極性をもつものはどれか。答案用紙の指示に従って答えよ。

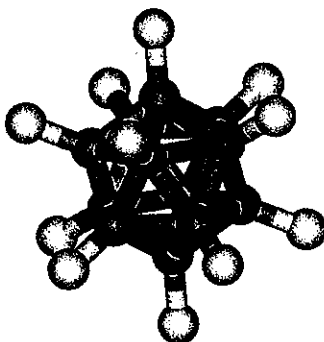


図4  $B_{12}H_{12}^{2-}$  の三次元構造

次の文章は、3種類の錯イオン（**X**:  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 、**Y**:  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 、**Z**:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ）の合成・分離手順を示した実験書の一部である。この文章をよく読み、問1～5に答えよ。

**X**:  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 

濃度が0.35 mol/Lになるように塩化クロム六水和物を蒸留水に溶解し、**X**が主に含まれる水溶液（これを以下、「**X**の水溶液」と呼ぶ）を20 mL調製した。**X**の水溶液5 mLを陽イオン交換カラム（陽イオン交換樹脂<sup>\*1</sup>をガラス製のカラム<sup>\*2</sup>に詰めたもの）に入れた。そこに、0.1 mol/Lの過塩素酸（ $\text{HClO}_4$ ）水溶液<sup>\*3</sup>を、1秒間に1滴の速度で流し、カラム中の樹脂に結合した**X**を取り出した。

**Y**:  $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 

**X**の水溶液を温めると**X**は**Y**に変化する。**X**の水溶液5 mLを試験管に入れ、55 °Cで1分間攪拌した。次に蒸留水5 mLを加えて冷却した。この水溶液をカラムに入れ、① 0.1 mol/Lの過塩素酸水溶液をカラムに流し、樹脂に結合した**X**を取り出した。続いて、1.0 mol/Lの過塩素酸水溶液をカラムに流し、樹脂に結合した**Y**を取り出した。

**Z**:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 

**X**の水溶液5 mLを蒸留水5 mLで薄め、90 °Cで5分間攪拌した。次に蒸留水5 mLを加えて冷却した。この水溶液をカラムに入れ、② まず 1.0 mol/Lの過塩素酸水溶液をカラムに流し、樹脂に結合した**X**と**Y**を取り出した。続いて、3.0 mol/Lの過塩素酸水溶液をカラムに流し、樹脂に結合した**Z**を取り出した。

注：

\*1陽イオン交換樹脂：表面に、 $-\text{SO}_3^-$ などの陰イオンが導入されており、陽イオンを保持できる。今回はカラムの分離剤として用いた。

\*2カラム：分離剤を詰めるガラスやステンレスの筒を指す。分離剤を詰めて物質を入れ、液体を流して分離を行う。カラムに流す液体の種類と流す速度は、物質の分離に重要なため実験書に分離剤の種類と合わせて記載される。

\*3過塩素酸（ $\text{HClO}_4$ ）水溶液は強酸である（水溶液中では、すべて $\text{H}^+$ と $\text{ClO}_4^-$ に電離すると考えよ）。

問1. Cr イオンの酸化数は、+3 もしくは+6 であることが知られている。錯イオン **X, Y, Z** における Cr イオンの酸化数を記せ。

問2. 下線部 ① に関して、**X, Y** は、イオン交換樹脂の表面（陰イオン）とどのような力で結合していると考えられるかについて述べよ。

問3. 3種類の錯イオン (**X, Y, Z**) について、下線部 ①・② を参考に、錯イオンを樹脂から取り出すことができる過塩素酸水溶液の濃度条件を記せ。

問4. 3種類の錯イオンの大きさが同じと仮定した時、イオン交換樹脂の表面と **X, Y, Z** の間に働く力はどのような順序になると考えられるか。理由とともに述べよ。

問5. 問 3 で答えた各錯イオンに対する過塩素酸水溶液の濃度条件と問 4 で答えた樹脂の表面と各錯イオンに働く力の順序との関係について論ぜよ。