

1 (14点. 問1 2点(完全解) 問2 2点×2 問3 各2点(減点方式))

問1	主量子数( $n$ )	3	方位量子数( $l$ )	0	磁気量子数( $m_l$ )	0
問2	(i) Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$			(ii) $Al^{3+}$	$1s^2 2s^2 2p^6$
問3		正誤	理由			
	a	○				
	b	○				
	c	○				
	d	×	Heのみ最外殻は $s^2$			

2 (8点. 問1 2点, 問2 4点, 問3 2点)

問1	アンモニアで溶媒和された自由電子
問2	<p>塩化マグネシウムの水和物は、単に加熱しても無水塩とならない。MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>Oを加熱すると、ヒドロキシ塩化物が生成する。このときの反応式は次のように表される。</p> <p><math>MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Mg(OH)Cl + HCl</math></p> <p>これは、結晶水（水和水）により、MgCl<sub>2</sub>が加水分解を受けるからである。</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>上図のように、水分子のO-H結合はOが<math>\delta^-</math>、Hが<math>\delta^+</math>に分極している。一方、塩化マグネシウム中のMg-Cl結合ではMgが<math>\delta^+</math>に、Clが<math>\delta^-</math>に分極している。よって、この二分子間で、お互い相互作用することにより、新たな結合が生成し、ヒドロキシ塩化物と塩化水素が生成する。この際、加熱条件なので、生成した塩化水素は気体として系外に出て行くことも、この反応が進行する要因の一つである。</p> <p>なお、ヒドロキシ塩化物は、さらなる加熱により、次式の通り、酸化マグネシウムとなる。</p> <p><math>Mg(OH)Cl \rightarrow MgO + HCl</math></p> <p>(解答のポイント)</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 加水分解、分極というキーワードが必須。(各1点)</li> <li>2. 加熱条件でHClが系外に出る、というのがポイント(1点)</li> <li>3. 化学反応式(1点+1点)</li> <li>4. わかりやすさ(+1点)</li> </ol> <p>上記の5点から4点まで配分</p> <p>きっちりとした電気陰性度の数値は、今回、要求しない。</p>

問3	<p>窒素との反応 塩の加熱分解 塩の溶解性 など</p> <p>化学式, 化学反応式がちがうものは0点 (たとえば <math>\text{LiCO}_3</math>, <math>\text{LiN}_3</math> など)</p>
----	--

3 (10点, 問1 各1点, 問2 各2点)

問1	1)	$P, P$	2)	$N, N$	3)	$N, N$	4)	$N, N, N, N$
問2	1)	⑦	2)	なし	3)	なし		

4 (6点, 問1. 3点, 問2. 3点)

問1	$[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center; font-size: small;">電荷がちがうなど, 誤りの箇所1箇所につき, 1点減点. 特に, 平衡式で書いてないものは0点 (ここが最も重要)</p>
問2	9

5 (22点, 問1 各1点, 問2 強さ: 2点, 説明: 7点, 問3 各2点, 問4 各1点, 問5 3点)

問1	(A)	$sp^2$	(B)	$sp^3$
強さ	$BBr_3 > BCl_3 > BF_3$			

説明:

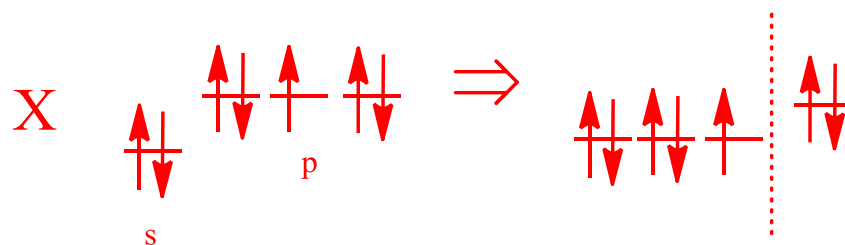
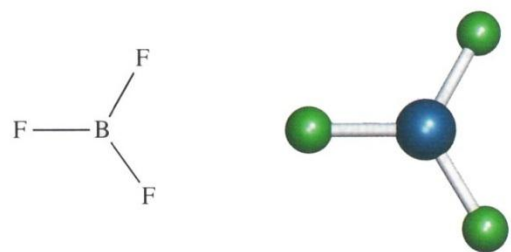
電気陰性度最大のフッ素では、フッ素原子が $\delta^-$ 性をもっと帯びているため、ホウ素の $\delta^+$ 性をもっと大きくなると予想されるので、 $BF_3$ が最もLewis酸性が強いと、電気陰性度の観点からは予想されるが、実際は逆である。その理由は、以下の通り説明される。

$BX_3$ は、ホウ素が $sp^2$ 混成、Xが $sp^3$ 混成をすることにより、平面分子が構築される。(図a)

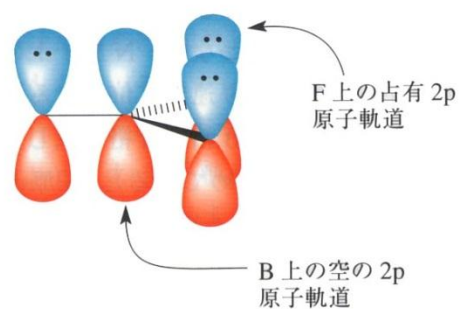
この場合、分子中に3 $\sigma$ が形成されている。

しかしながら、Xが $sp^2$ 混成をすることにより(図c)、B-X間で一部、 $\pi$ 結合を形成できることになる。これは、BとFの2p-2pの重なりによって生じる。(図b)

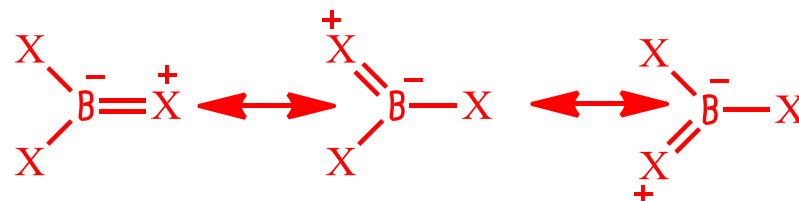
(a)



(b)



これは、 $\pi$ 結合を形成することにより分子内の結合は3 $\sigma$ + $\pi$ となり、より安定化されることと、下図のように、共鳴安定化できるからである。



問2

原子半径を考えると、 $F < Cl < Br$ となり、ホウ素との結合はB-F間が最も短く、Cl, Brの順に結合長は長くなる。すなわち、原子半径が大きくなるに従い、Bの2pとXのp軌道との重なりが弱くなっていく。そのため、 $\pi$ 結合性を有する割合は、 $BF_3, BCl_3, BBr_3$ の順に減少していく。

$BX_3$ のLewis酸性は、ホウ素の空軌道に、外部から以下に効率よく電子対を受け入れるかで決まってくる。すなわち、電子対を受け入れやすいものほど、Lewis酸性が強い。よって、 $\pi$ 結合性の割合の大きい $BF_3$ は空軌道の割合が最も少ないので、最もLewis酸性が弱いと考えられる。

以上の考察から、Lewis酸性は  $BBr_3 > BCl_3 > BF_3$  である。

このような内容が書かれていればOK

1. 平面分子でBは $sp^2$
2. Fが $sp^2$ の時のローンペアの位置
3.  $\pi$ 結合形成時の共鳴安定化
4. p-p相互作用の様式
5.  $\pi$ 結合の形成のしやすさ(結合距離)
6. 酸性度が高いとはどういうことか.
7. わかりやすさ

上記項目, 各1点

誤りの記載は、一カ所につき、1点減点

問3	②	$3 \text{ NaBH}_4 + 4 \text{ BF}_3 \rightarrow 3 \text{ NaBF}_4 + 2 \text{ B}_2\text{H}_6$		
	③	$\text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{ O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$		
	④	$\text{B}_2\text{H}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ B(OH)}_3 + 6 \text{ H}_2$		
問4	1)	<	2)	>
問5	<p><math>\text{LiAlH}_4</math>の方が還元力が強い。</p> <p>いずれの化合物も、<u>ヒドリドを放出することにより、還元力を発揮する。</u>          よって、どちらが還元力が強いかは、<u>どちらがヒドリドを放出しやすいか、ということと同じである。</u><u>水素原子より、アルミニウムやホウ素の方が電気陰性度が小さいので、ヒドリドを放出できる。</u>          ここで、<u>BとAlの電気陰性度を比較すれば、アルミニウムの方が電気陰性度が小さい。</u>すなわち、<u>B-H間とAl-H間では、Al-Hのほうが分極が大きいことになる。</u>よって、<u><math>\text{LiAlH}_4</math>中のHの方がより<math>\delta^-</math>性を帯びることになる。</u></p> <p>採点基準          分極、電気陰性度というキーワードは不可欠。下線部が書いてあればOK。分極が大きいから、結合切れやすい、あるいは不安定、などの記載が必要。</p>			

小計: \_\_\_\_\_