

9章 無機化学（1）無機化学序論

問題

■演習

【1】

解答

- 問1 ア 値電子 イ 静電気力(クーロン力) ウ イオン化エネルギー
エ 電子親和力 オ 電気陰性度 カ 15, 16, 17 キ 14 ク 水素結合
問2 ア ④ ウ ② オ ⑤
問3 (b), (d)

解説

問1 最外殻電子のうち、化学結合に寄与する電子のことを価電子とよぶ。また、1価の陽イオンになるために必要なエネルギーをイオン化エネルギーとよぶ。14～17族の水素化合物について、第2周期の化合物はそれぞれメタン、アンモニア、水、フッ化水素となる。炭素、窒素、酸素、フッ素と水素とは電気陰性度が異なるため、それぞれの結合の間には極性が生じているが、メタンについては正四面体の各頂点から正四面体の中心に向かって同じ大きさの極性をもつため、それらが互いに打ち消しあい、メタン分子全体では極性をもたない。アンモニアは三角錐形、水は折れ線形、フッ化水素は直線形の分子構造となる。

問2 ①は推定が難しいが、炭素や金属元素で高い値をとることから、融点または沸点のグラフだと推測できる。②は1族元素で小さく、同じ周期では原子番号が大きくなるにつれて値が大きくなることと、遷移元素で大きな変化がないことから、(第一)イオン化エネルギーのグラフであると推測される。③はFやClなどのハロゲン元素で大きな値をとることから、電子親和力のグラフである。④は典型元素では同じ周期で比例して大きくなることから、価電子数のグラフであるとわかる。⑤は希ガス元素の値が抜けていていることから、電気陰性度のグラフであると判断できる。⑥は1族元素が最も大きく、周期を増すごとに値が大きくなることから、原子半径のグラフとわかる。

問3 誤りを含む記述とその理由は以下の通りである。

- (a) たとえば、1族、2族は典型元素であるが、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素などの金属元素が含まれている。
- (c) 遷移元素は3～11族であるから、第4周期のScからCuまでの9種類である。
- (e) 単体が常温で液体の元素は臭素と水銀であるが、問題に示された周期表に含まれる元素は臭素のみである。
- (f) 同位体が存在するもの(たとえば、 ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C など)があることから、原子番号と原子量の間には常に比例関係はないと判断できる。また、原子番号18番のArの方が19番のKよりも原子量は大きい。

【2】 - I

解答

問1 ① Al_2O_3 ② SO_3 ③ MgH_2 ④ PH_3 ⑤ HCl

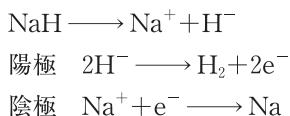
問2 ① イ ② セ ③ タ ④ オ ⑤ ト
⑥ ケ ⑦ ニ ⑧ ウ ⑨ ス

- (1) 水素化物イオン
(2) (ウ), (イ), (ア)

解説

問1 酸素との化合物は価電子が多くなると最高酸化数が大きくなり、結合する酸素原子の数も多くなるが、水素との化合物は14族の SiH_4 が最も多くの水素原子と結合する。 PH_3 はホスフィンとよばれる気体である。

問2 通常水素はイオン化すると H^+ として存在するが、金属イオンとの化合物の形で、(1)水素化物イオン(H^-)として存在することができる。 H^- は電気分解では陽極に引き寄せられる。



水素化ナトリウムと水との反応では水素ガスを生じるとあるので、反応は以下のようになる。



この溶液は水酸化ナトリウムを含み、塩基性を示す。

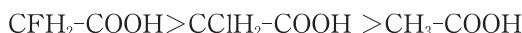
オキソ酸はある原子に-OHや酸素原子が結合し、かつ、そのヒドロキシ基が水素イオンを放出しうる(=酸である)化合物のことである。通常、酸性酸化物と水が反応して得られた形をしている。

(2) オキソ酸の酸性は

- (a) 中心原子の電気陰性度が大きい
(b) 中心原子に結合する水素を結合していない酸素原子の数が多い

ほど強くなる。酸の強さは酸が H^+ を放出しやすいか否かで決まる。水素原子からみると、電子を奪われやすいかどうか、という事である。中心原子Xの電気陰性度が大きいと、O-H結合の電子が中心原子の方に引き寄せられ、O-H結合の極性が大きくなる。このため、 H^+ が取れやすくなり、強い酸性を示す。また、中心金属に結合する酸素原子が多いと、中心原子の電子が酸素原子側に引き寄せられ、O-H結合の電子が中心原子に引き寄せられるため、やはりO-H結合の極性が大きくなり、強い酸性を示す。

(ア)～(ウ)の分子について比較すると、左の炭素原子に結合しているのがH、Cl、Fとそれぞれ異なる。電気陰性度はF>Cl>Hである。これから考えると、酸の強さは



となる。

【2】 - II

解答

問1 ア p イ g ウ a エ u オ s カ c

問2 過塩素酸

問3 A HClO_3 , HClO_2 , HClO

B HClO_3 , HBrO_3 , HIO_3

解説

問1 オキソ酸はその性質をわかりやすく表現するために、 $\text{O}_m\text{X}(\text{OH})_n$ の形で表記されることが多い。この O-H 結合から水素原子がとれて、水素イオンを放出することで酸としての役割を果たす。この酸の役割の強さは、O-H 結合の極性の大きさに依存する。

問2 問題文中に、酸性の強さは

亜硫酸 < 硫酸, 亜硝酸 < 硝酸

リン酸 < 硫酸 < 過塩素酸

の順であるとの記述がある。ここで、過塩素酸と硝酸を比較すると、含まれる酸素の数は、過塩素酸が 4 に対して硝酸は 3 である。電気陰性度は、N < Cl であるから、過塩素酸と硝酸とでは過塩素酸のほうが高い酸性度をもつと判断できる。したがって、過塩素酸が最も酸性度が高い。

問3 A 異なるのは酸素の数であるから、酸素の数が多い順に強い酸性を示すと考えられる。

B 異なるのは中心元素である。電気陰性度は Cl > Br > I の順である。したがって、この順に強い酸性を示すと考えられる。

【3】 - I

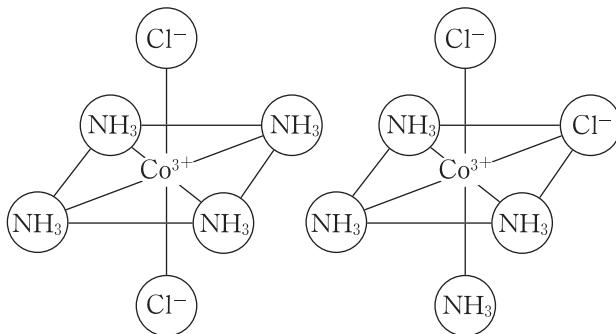
解答

問1 ア 3 イ 7 ウ 10

問2 エ 2 オ 5 カ 8

問3 キ 3 ク 4

問4

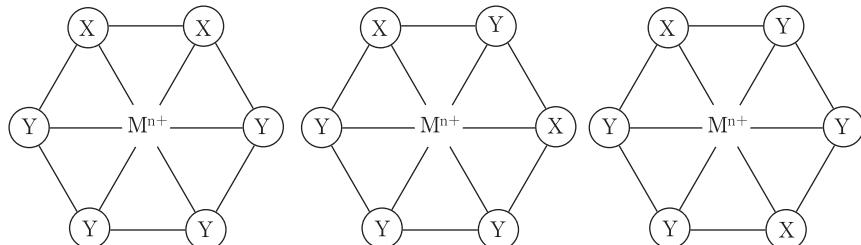


解説

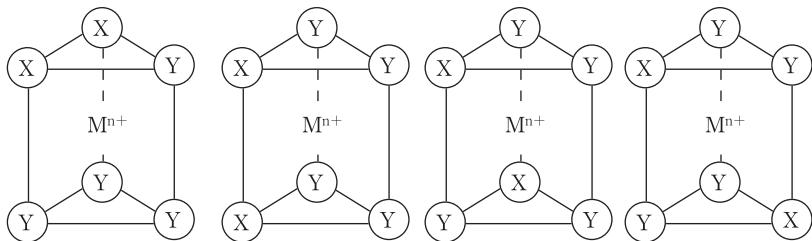
問1 錯イオンは、金属イオンに非共有電子対をもつ極性分子やイオンが配位結合してできたイオンのことをいう。中心金属イオンに配位結合する分子や陰イオンを配位子、その数を配位数という。

問2 とくに、水が配位した錯イオンのことをアクア錯イオンとよぶ。

問3 正六角形の場合は以下の3通りがある。



正三角柱の場合は以下の4通りがある。



問4 「解答」で左側の、コバルトイオンに対して上下にCl-が存在するものをトランス形、右側の、2つのCl-が90°の位置に存在するものをシス形とよび、トランス形は緑色を、シス形は紫色を呈する。このように、錯イオンはその構造によって異なる色を呈する。

【3】 - II

解答

問1 Zn, Fe, Sn, Pb, Cu, Ag

問2 A ; Zn B ; Cu C ; Sn D ; Ag E ; Pb F ; Fe

解説

(ア) より、AとEのイオン化傾向の関係は $A > E$ とわかる。このように、イオン化傾向が小さい金属のイオンを含む水溶液に、それよりイオン化傾向の大きな金属を入れると、イオン化傾向の小さい方の金属が析出する。この、樹状に析出した金属のことを金属樹とよぶ。

(イ) より、BとEのイオン化傾向の関係は $E > B$ とわかる。イオン化傾向が大きいほど電子を放出してイオンになりやいため、電池では、イオン化傾向が大きい方の金属が、酸化反応が起こる負極となる。

(ウ) より、BとDのイオン化傾向の関係は $B > D$ とわかる。陽イオンになりやすい金属ほど、陰イオンである酸化物イオン(O^{2-})と結合しやすい、と考えるとわかりやすい。

(エ) より、イオン化傾向に $A > F > C$ の関係があることがわかる。この性質を利用したものに、めっきがある。鉄に亜鉛をめっきしたものをトタンという。トタンでは、イオン化傾向が $Zn > Fe$ であるため、傷がついても Zn が溶けだし、Fe は腐食されにくい。一方、鉄にすずをめっきしたものをブリキという。ブリキでは、イオン化傾向が $Fe > Sn$ であるため、傷がつき Fe が露出すると、Fe の腐食が進んでしまう。

(オ) より、イオン化傾向に $A, C, F > (\text{水素}) > B, D$ の関係があることがわかる。また、Eは金属表面を覆う塩化物ができている。このような難溶性の被膜をつくる金属元素は Pb(塩化物は白色の $PbCl_2$) である。

(ア)～(オ)の記述と、問題であらかじめ与えられている金属より、イオン化傾向は

$A(\text{Zn}) > F(\text{Fe}) > C(\text{Sn}) > E(\text{Pb}) > B(\text{Cu}) > D(\text{Ag})$

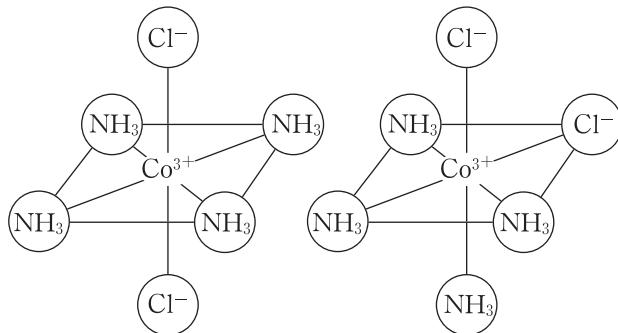
となる。

【4】

解答

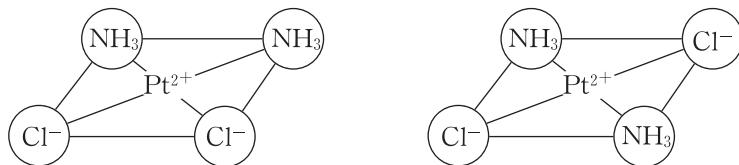
ア α ; Ag^+ ジ ; Zn^{2+}

イ



ウ Fe

エ



オ $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

カ 活性化エネルギー

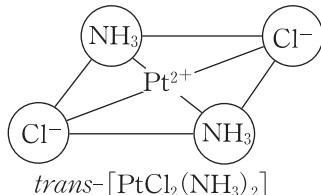
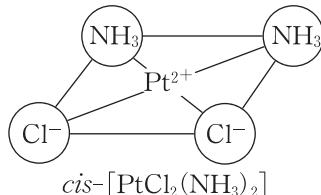
解説

ア Zn^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , Ag^+ , Mg^{2+} のうち, Ag^+ は $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となって直線形の錯イオンを, Cu^{2+} は $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって正方形の錯イオンを, Zn^{2+} は $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ となって正四面体の錯イオンを形成する。 Na^+ や Mg^{2+} は錯イオンを形成しない。

イ コバルトは配位数が6の錯イオンを形成する。アンモニア分子4つと塩化物イオン2つが配位するとき, 塩化物イオンとコバルトの位置関係で考えると, コバルトからみて2つの塩化物イオンが 180° の角度をなす位置関係にあるものと, 90° の位置関係にあるものの2つの幾何異性体が存在する。前者は緑色, 後者は紫色を呈し, 同じ化学式で表される錯イオンであっても, その構造によって呈する色が異なることが知られている。

ウ ヘモグロビンはヘムとよばれる2価の鉄イオンの錯体を含む。

エ 下図中2つの物質のうち, 左側のものは抗がん剤としての機能をもち, シスプラチニンと呼ばれる。右側のものは抗がん剤として働くない。このように, 錯体は構造によってその物質のもつ機能も変化する。



オ EDTA のナトリウム塩は慣例的にそのイオンの価数を示さないことが多いが、通常、
EDTA · 2Na を意味する。EDTA そのものは 2 個の陰イオンとして働く。生成定数は

$$K = \frac{[\text{Ca-EDTA}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{EDTA}]} = 3.9 \times 10^{10} \text{ [L/mol]}$$

であり十分に大きいことから、 Ca^{2+} はすべて Ca-EDTA になっていると考えてよい。 Ca^{2+}
の濃度を $x \text{ [mol/L]}$ とすると、 $\text{Ca}^{2+} 1 \text{ mol}$ と EDTA 1 mol が反応して Ca-EDTA ができるの
で

$$x \times 0.10 = 0.010 \times 5.0 \times 10^{-3}$$

$$\therefore x = 5.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$$

カ 触媒として用いられる錯体のことを錯体触媒とよぶ。触媒は錯体触媒にかぎらず、反応の
活性化エネルギーを減少させることによって反応速度を増加させている。

添削課題

解答

- 問1 17族第2周期のF
- 問2 単斜硫黄, 斜方硫黄, ゴム状硫黄
- 問3 アルミニウム
- 問4 17(族)
- 問5 18(族)
- 問6 元素の性質は主に最外殻電子数によって大きく変化する。原子番号と電子数は同じで、かつ各電子殻に入ることができる電子の数とその入り方は決まっているため、原子番号順に原子を並べると、同じ最外殻電子数の原子が周期的に現れる。このため、第3周期までの元素はその第一イオン化エネルギーの大きさを始めとする元素の性質も周期的に変化する。
- 問7 遷移元素では、原子番号が増えるとき、最外殻ではなく内側の電子殻に電子が入り、最外殻電子数が1または2でほぼ一定となるため、隣り合う元素と似た性質を示す。

解説

- 問1 電気陰性度は電子を引き寄せる強さの尺度のことをいい、希ガス元素を除き、周期表の右上にあるものほど大きくなる。最も大きい値を示すのはフッ素である。
- 問2 16族第3周期の元素はS(硫黄)である。この同素体として有名なものは、単斜硫黄、斜方硫黄、ゴム状硫黄の3つである。このうち、常温でもっとも安定なのは斜方硫黄である。
- 問3 地殻中に存在する元素は、酸素が最も多く、次いでケイ素、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどとなっている。地球の核がすべて鉄であるとすると、地球に磁場が存在することと、地球全体の比重がうまく辻褷があるとされているが、核の成分を調べる手法はなく、地球における鉄の存在量は正確には知られていないため、一般に地球上の金属の存在比率について議論する時は地殻における存在比率のことを指す。
- 問4 電子親和力は、原子が電子1個を取り込んで1価の陰イオンになるときに放出されるエネルギーのことをいい、同一周期では17族に属するものが最大の値をとる。
- 問5 第一イオン化エネルギーは、原子から電子を取り去って1価の陽イオンにするために必要なエネルギーのことをいう。同一周期の中では18族の希ガスが最大の値をとる。
- 問6、問7 典型元素は原子番号が1つ変わるとその性質も大きく変化するが、遷移元素は原子番号が1つ変わっても性質はあまり変化しない。これは、典型元素では原子番号が変化するとともに最外殻電子数も変化するが、遷移元素では最外殻電子数がほぼ一定であるということに由来する。