

## 大問 1A

・解答

### 設問 I

問 1 ①  $E_{M^+/M}^\circ$                       ②  $K_{sp}^\circ$                       ③  $a_{X^-}$                       ④  $E_{MX/M}^\circ$                       ⑤  $a_{X^-}$   
⑥ 塩化物イオン

問 2 名称：標準水素電極      電極反応： $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$

### 設問 II

問 3 4.76

問 4 4.28

### 設問 III

問 5  $A = \epsilon_{HIn}^{500} [HIn] + \epsilon_{In^-}^{500} [In^-]$

問 6 省略

・出題意図

分析化学に関する基礎的な学力を問う問題です。設問 I は酸化還元反応に関する問題で、電極反応とネルンスト式、標準水素電極に関する知識を問いました。設問 II では pH 緩衝液について、pH 計算力を問いました。設問 III では酸塩基指示薬の吸収スペクトルを題材として、ランベルト・ベールの法則と等吸収点に関する知識を問いました。

## 大問 1B

・解答

### 設問 I

問 1 4-メチルピリジン

問 2 省略

問 3 (a) 三角錐形      (b) T 字型      (c) 平面四角形

問 4 平面構造

### 設問 III

問 5 (a) 17      (b) 0

問 6 (a) 金属の  $d\pi$  型軌道と CO 配位子の  $\pi^*$  軌道が相互作用する。

(b) これにより  $t_{2g}$  軌道が下がるため、配位子場分裂は大きくなる。

問 7 (a), (b), (c)

## 問 8 $D_{4h}, C_{2v}$

### ・出題意図

無機化学・錯体化学に関する基礎的な学力を問う問題です。設問 I ではルイス酸・ルイス塩基に関する知識や原子価殻電子対反発理論を用いた分子構造の予測について問いました。設問 II では有機金属錯体を題材に、電子数、酸化数、軌道相互作用と軌道準位との関係、異性体の構造と点群について問いました。

## 大問 4A

### 問 1

大小関係  $K_3[Co(CN)_6] < [Co(NH_3)_6]Cl_3$

理由  $CN^-$  はエネルギー準位の低い  $\pi^*$  軌道を持ち、 $\pi$  逆供与能が大きいため、大きな配位子場分裂をもたらす。 $NH_3$  は  $\pi$  逆供与能を持たないため、 $CN^-$  に比べ配位子場分裂は小さい。 $d-d$  遷移の波長は配位子場分裂と逆相関するため、上記の大小関係となる。

配位子場理論・配位子場分裂に関する問題です。正答率は高めでした。

### 問 2

$K_3[Co(CN)_6]$  0

$K_3[CoF_6]$  4.8

金属錯体の磁気モーメントに関する基本的な問題です。想定よりも正答率が低い結果となりました。

### 問 3

$K_3[Co(CN)_6] -2.4\Delta_o + 2P$

$K_3[CoF_6] -0.4\Delta_o$

金属錯体の結晶場分裂パラメータに関する問題です。想定よりも正答率が低い結果となりました。球対称結晶場の考慮がなされていない解答が目立ちました。

### 問 4

一重項 MLCT 遷移

金属錯体が示す電子遷移に関する出題です。正答率は高めでした。

問 5

電子遷移名 三重項 MLCT 遷移

理由 Os は Ru に比べ重原子効果が大きく、スピン禁制の電子遷移の許容度がより大きくなるため。

4d 金属である Ru を同族の 5d 金属である Os に置換した際に、観測される電子遷移の変化を考察する出題です。正答率は低めでした。

問 6

アクア配位子を他の配位子に置換した際に生じる錯体の錯形成定数の序列

アーヴィング・ウィリアムス系列の定義を解答する出題です。正答率は標準的でした。

問 7

アーヴィング・ウィリアムス系列には結晶場安定化エネルギーの寄与が含まれるため、 $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ の序列となる。ただし、 $\text{Cu}^{2+}$ については、ヤーンテラー効果の寄与が大きいため  $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ の序列となる。 $\text{Zn}^{2+}$ は結晶場安定化エネルギーがゼロであり、ヤーンテラー効果の寄与も存在しないため、 $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ の序列となる。

アーヴィング・ウィリアムス系列には、結晶場安定化エネルギーとヤーンテラー効果の寄与が含まれることの理解を問う出題である。正答率は標準的でした。

・出題意図

金属錯体の電子状態を基に、その磁性、光物性、反応性を説明する基礎～標準的な問題です。

大問 4B

・解答

設問 I

問 1  $a = b \neq c$

問 2 2 回回転軸、鏡映面、反転中心

- 問 3 チタンに対して 6 配位、酸素に対して 3 配位  
問 4 チタンの酸化数は 4 価から減少し、電気伝導性を示すようになる。

#### 設問Ⅱ

- 問 5 電子、フォノン（格子振動）  
問 6 電子はクーパー対を形成している。  
問 7 La が Sr を置換すると、一部の Mn イオンの価数が 3 価から 4 価に変わり、 $e_g$  軌道間を電子がホッピングするので、金属的な電気伝導性を示す。その電子と 3d 電子のフント結合により、隣接する Mn イオン間でスピンの向きが平行になり、強磁性を示す。

#### 設問Ⅲ

- 問 8 ウラン、アルファ(または  $\alpha$ )、ベータマイナス(または  $\beta^-$ )、アクチニウム、熱  
問 9  $5.6 \times 10^{-5}$   
問 10  $1.7 \times 10^9$ 年前  
問 11 略

#### ・出題意図

設問ⅠとⅡは、固体化学に関する基礎的な学力と物性の理解を問う問題です。設問Ⅰでは固体の結晶や酸化数に関する基礎的な知識を問いました。設問Ⅱでは固体の物性、特に電気伝導性と熱伝導、超伝導、電子配置と磁性の関係について問いました。

設問Ⅲでは、放射化学に関する基礎的な理解と応用力を問う問題です。天然に存在する放射性核種であるウランの同位体について、壊変系列、壊変様式、放射平衡、同位体存在度の時間変化、および中性子誘導核分裂を用いた原子炉が成立するための条件を問いました。