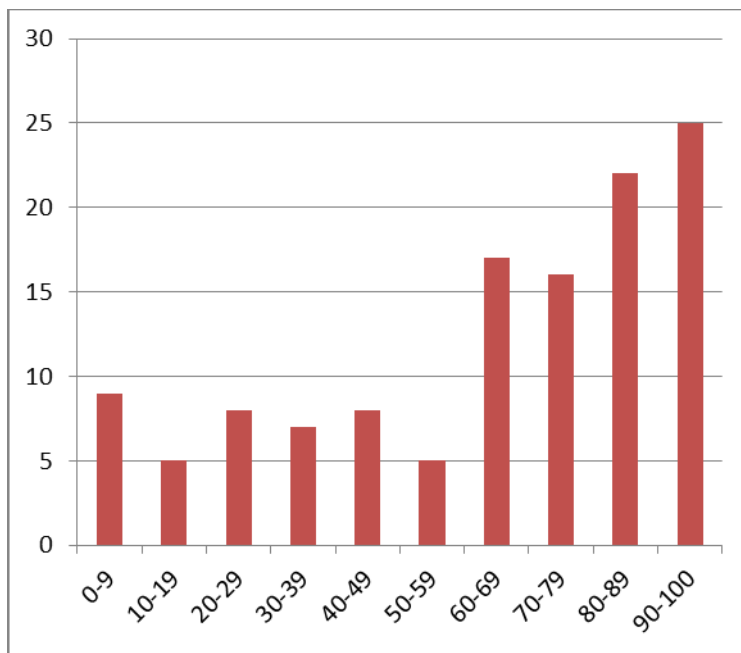


- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	8.8	6.5	12.6	7.6	11.1	7.9	5.8	14.8	10.1	63.0
回答者数	98	69	111	95	103	75	55	106	95	

- ・出席を全く加味しない場合の得点別頻度分布は図の通りです。3 割強が 60 点未満となります。期末試験で多少の救済策を講じるかもしれませんので、しっかり復習しておいてください。
もしどうしてもわからないようであれば質問に来てもらえれば対応します。まずはメールで連絡をください。特に何度も履修している人は、一度相談に来てみてください。



試験に対するコメント

- (1) フント則や組み立て原理を答えているという間違いが多かったです。各々説明できるようにしておいてください。
- (2) 「Zn から Ga になったときに、有効核電荷が減少するから」という解答が割と多く見られました。Slater 則によれば、Zn から 1 電子抜けると Cu と同じ電子配置になると考えれば 4s から抜けるので、4s 軌道に関する有効核電荷を求めると、

$$\text{Zn の 4s 電子: } 30 - (0.35 \times 1(4s) + 0.85 \times 18(3s, 3p, 3d) + 1.00 \times 10(2s, 2p, 1s)) = 4.35$$
 一方 Ga は 4p から抜けるので、同様に

$$\text{Ga の 4p 電子: } 31 - (0.35 \times 2(4s) + 0.85 \times 18(3s, 3p, 3d) + 1.00 \times 10(2s, 2p, 1s)) = 5.00$$
 そのため、有効核電荷は増加しますので、これだけでは説明ができません。
- (3) H₂ より He₂ の方が安定であるという解答が散見されました。また、結合次数はマイナスにはなりません。よく復習してください。
- (7) 可視光の波長は覚えていなかったかもしれませんが、およそ 400-700 nm と覚えておいてください。今回は他の系列の計算をしていても多少の配点をしています。
- (9) クーロン力の話をするのなら、符号には注意してください。また、電荷の 2 を落としていたり、マーデルング定数に電荷の 2 が含まれている例が多くみられました。定義を再確認してください。

(1) パウリの排他原理について説明し、4つの量子数（主量子数、方位量子数、磁気量子数、スピン量子数）が取り得る値に基づいて、ある主殻中に収容されるs電子、p電子、d電子、f電子の最大数について説明せよ。

ある原子に存在する2つ以上の電子について、電子の状態を規定する4つの量子数が全て同じ組み合わせとなる事がないことをパウリの排他原理（排他律）と呼ぶ。また、各量子数の関係は、

- ・主量子数 n に対し、方位量子数 l は $n-1$ の整数
- ・磁気量子数 m_s は、 $-l \leq m_s \leq l$
- ・スピン量子数 s は、 $s = \pm 1/2$

を満たす。このことから、各軌道の最大収容電子数は、

- ・s電子： $(n, l, m_s, s) = (1, 0, 0, 1/2), (1, 0, 0, -1/2) \rightarrow 2$
- ・p電子： $(n, l, m_s, s) = (2, 1, -1 \sim 1, \pm 1/2) \rightarrow 6$ (m_s が3種類、 s が2種類の 3×2)
- ・d電子： $(n, l, m_s, s) = (3, 2, -2 \sim 2, \pm 1/2) \rightarrow 10$ (m_s が5種類、 s が2種類の 5×2)
- ・f電子： $(n, l, m_s, s) = (4, 3, -3 \sim 3, \pm 1/2) \rightarrow 14$ (m_s が7種類、 s が2種類の 7×2)

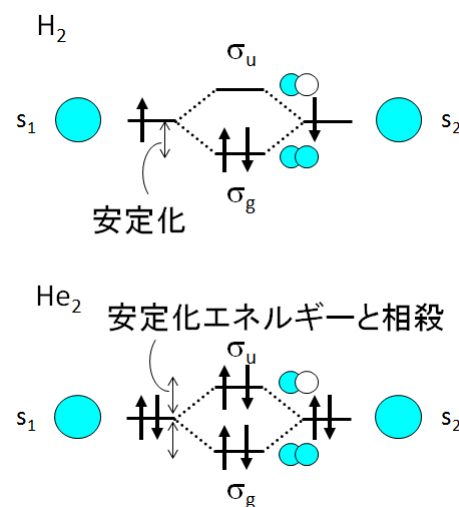
となる。

(2) 周期表の同一周期では、一般に原子番号が大きくなるにつれて、有効核電荷の増加に伴いイオン化エネルギーが増加する傾向にあるが、 $\text{Zn} \rightarrow \text{Ga}$, $\text{Cd} \rightarrow \text{In}$, $\text{Hg} \rightarrow \text{Tl}$ など12族から13族に移る時、イオン化エネルギーは比較的大きく減少する。このことをこれらに共通するs, p, d軌道に関する電子配置に基づき説明せよ。

希ガスの電子配置を[R]とすると、12族の電子配置は $[\text{R}](nd)^{10}((n+1)s)^2$ 、13族の電子配置は $[\text{R}](nd)^{10}((n+1)s)^2((n+1)p)^1$ と表すことができる。この場合、12族から電子を取り去るには安定な閉殻構造を壊さなくてはならないのに対し、13族から電子を取り去った場合はその結果として閉殻構造が実現され、比較的安定なエネルギー状態を取る。そのため同一周期の12族から13族にかけて、イオン化エネルギーは比較的大きく減少する。

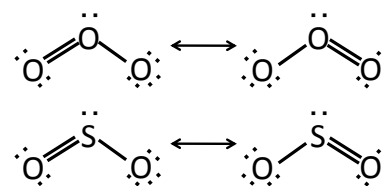
(3) 2つのs軌道からなる分子軌道のエネルギーを軌道準位図で表し、 H_2 , He_2 の各々について形成される結合の安定性の差異について、結合次数の概念を用いて説明せよ。

H_2 では、2つの水素原子軌道から結合性軌道と反結合性軌道が形成され、水素原子各々が1つずつ持つ電子が共に結合性軌道に収容されるため結合次数が1となるが、 He_2 では同様に形成された結合性軌道と反結合性軌道に対して、He原子が2つずつ持っていた計4つの電子を配置する結果、結合次数が0となり、結合性軌道形成による安定化を、反結合性軌道のエネルギーが相殺してしまう。そのため自然には H_2 分子は存在するが、 He_2 分子は形成されない。

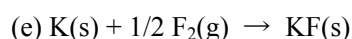
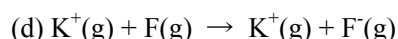
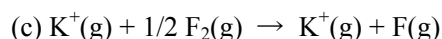
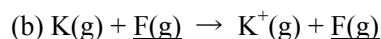
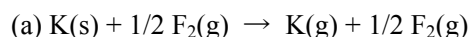


- (4) O_3 および SO_2 のルイス式を描け。共鳴構造がある場合はそれも描くこと。また、 O_3 では $\angle \text{OOO} = 117^\circ$ 、 SO_2 では $\angle \text{OSO} = 120^\circ$ であるが、この違いは原子の大きさの違いと VSEPR 理論から説明が可能か考察せよ。

S の方が原子半径が大きいことから、孤立電子対の占める空間を大きく取ることができ、結合電子対－孤立電子対間の反発がより小さくなる。そのために強い反発を受けて角度が小さくなっている O_3 よりも歪みが緩和され、 SO_2 の方がより sp^2 配置に近くなる。



- (5) イオン結晶が形成される上で、イオン気体からイオン結晶が生成する過程が格子エネルギーに相当すると考えられるが、この値を直接得ることは一般に困難である。しかし、ボルン－ハーバーサイクルを考えると、(a) 金属の気化熱、(b) 金属のイオン化エネルギー、(c) 気体の原子解離（分子結合）エネルギー、(d) 気体原子への電子親和力、(e) 単体からイオン結晶を合成する生成熱といった測定データから格子エネルギーを見積もることができる。 $\text{K}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \rightarrow \text{KF}(\text{s})$ の格子エネルギーを求める際に必要な(a)～(e)の過程に対する、下線の化学式に対して係数をあわせた化学反応式を書け。気体は(g)、液体は(l)、固体は(s)のように表記のこと。



（下線を引いた部分は、両辺で変化せず当量も合っていれば、この例と異なっても可とする）

- (6) イオン結晶において、陰イオンと陽イオンのイオン半径比 r^-/r^+ の値は配位数に関連づけられる。この場合の配位数とは何か述べた上で、仮に(a) LiI , (b) KBr , (c) CsCl が各々異なる配位数を取るとした場合、配位数 4, 6, 8 のいずれを取るか、理由を述べて予想せよ。

陽イオンの原子半径は(a) $\rightarrow$ (c)と変化するにつれて大きくなり、陰イオン半径は同様に小さくなることから、イオン半径比 r^-/r^+ の値は(a) $\rightarrow$ (c)の変化で小さくなる。配位数とは陽イオンに最隣接する陰イオンの数として定義できるため、相対的に陽イオンが大きい場合は陰イオン同士の接触を緩和することになるため、より多くの陰イオンを周囲に配置することができる。このことから配位数は、(a) 4, (b) 6, (c) 8 と予想できる。

注) 実際の配位数は (a) 6, (b) 6, (c) 8 であるが、イオン半径比と配位数の関係を指摘できればよい。 LiI は NaCl 型だと知っていた人の解答は配点を考慮する。

(7) リュードベリの式、
$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$
$$\lambda: \text{発光波長} \quad n, m: \text{自然数}$$
$$R: \text{Rydberg 定数 } (\sim 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1})$$

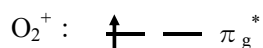
を用いて、水素原子における Balmer 系列に属する可視領域に現れる 4 つの発光スペクトルの波長を、エネルギーの低い方から順に有効数字 3 桁で計算せよ (単位も書くこと)。

Balmer 系列では $n = 2$ なので、 $n = 2, m = 3, 4, 5, 6, R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ を代入して逆数を取る。計算結果は 656, 486, 434, 410 nm。もし Balmer 系列の n の値を忘れていても、 $n = 1, 3$ などを試せば、それらが可視領域に該当しないことがわかるので解答可能である。

(8) 等核 2 原子分子 O_2 の分子軌道エネルギー準位図を描け。図を元に (準位は変化しないとして) $\text{O}_2^+, \text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}$ の結合次数を求め、これらの結合強度がどのように変化するか説明せよ。

O_2 の分子軌道エネルギー準位図は右の通り (1s 電子は各々の原子に局在しており、結合に含めなくて良い)。このとき、結合性軌道が 4 つ、反結合性軌道が $1 + 0.5 \times 2$ なので、結合次数は 2 となる。

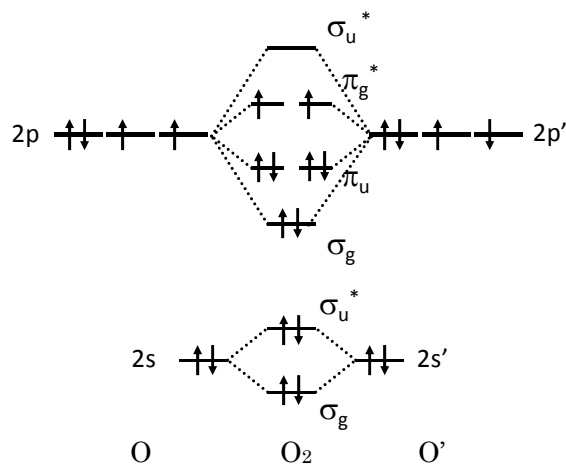
さらに 2p 軌道から形成される π_g^* に注目すると、 O_2^+ では電子が失われるので



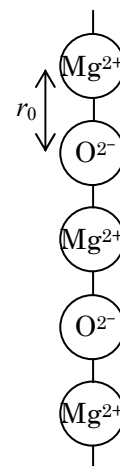
の状態になり、反結合性軌道 1/2 分の電子が失われるため、結合次数は 2.5 となる。同様にして



結合次数が増加すると結合の強度は強くなるので、 $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$ のように結合強度が変化する。



(9) Mg^{2+} と O^{2-} が右図のように縦に等間隔 r_0 で一次元的に並んでいる仮想的な結晶があった場合、最近接から第 6 項までで計算した場合のマーデルング定数を求めよ。必要ならば距離 r だけ離れた二つの電荷 e の間に働くクーロン力によるエネルギー $E_C = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$ (ϵ_0 : 真空の誘電率)、距離 r だけ離れた質量 m, M の二物体間に働く万有引力による位置エネルギー $E_g = -G(mM/r)$ (G : 万有引力定数)の式を用いても良い (もし可能ならこの場合のマーデルング定数の収束値を求めても構わない (求めなくても良い))。



実は昨年度と全く同じと言って構わない問題。配置が縦だろうが横だろうが関係ない。

二価の電荷を持つ一次元結晶において、注目した原子に距離 r_0 で隣接する原子は 2 個で引力項になるから、クーロン力によるエネルギーは

$$E_1 = -2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(2e)^2}{r_0}$$

同様に 2~6 項目を求めると、注目した原子から等距離にある原子数は常に 2 個である点に注意して、合計では

$$E_{1-6} = -\frac{(2e)^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} - \frac{2}{6} \right)$$

となる。このとき () の中がマーデルング定数と定義されるので、結局

$$M_{1-6} = \frac{2}{1} - \frac{2}{2} + \frac{2}{3} - \frac{2}{4} + \frac{2}{5} - \frac{2}{6} \sim 1.23$$

ちなみにこの数列は、各項の分子の 2 をくくりだすと、 $\ln(1+x)$ をマクローリン展開したときの $x = 1$ の場合に相当するので、 $2\ln 2 \sim 1.386294 \dots$ に収束する。

万有引力はこの問題を解くのに必要がないので使わない (厳密には「考えても構わないが、クーロン力に比べて圧倒的に小さい (30 桁近く違う) ので無視できる」)。必要性を感じた人は注意。

