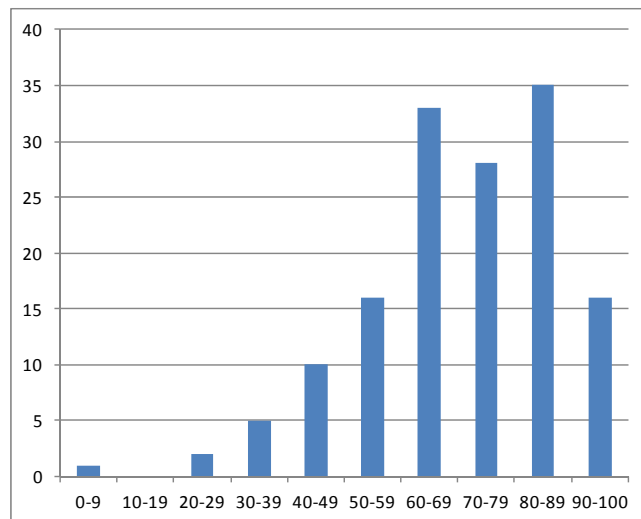


- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

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	10.0	11.3	8.8	7.3	4.9	10.2	10.6	12.1	11.5	70.8
回答者数	123	138	130	113	97	137	108	129	137	

- ・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。統計的には若干難しかったのかもしれませんが、80 点以上の人でも 1/3 程度いますので、できなかった人は復習してもらえればと思います。



試験に対するコメント

- (3) 単に $\chi_M = \frac{1}{2}(\Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{ea}})$ の式を書いている人が結構いましたが、説明も付け加えてもらいたいと思います。
- (7) 水素原子のエネルギーは原子一つあたりのエネルギーとして定義されますので、モルあたりのイオン化エネルギーに換算する時に N_A の値が必要です。 N_A が抜けていた人が結構いましたが、その時は有効核電荷が極めて大きい数になってしまうので、ちょっと立ち止まって考え直してもらえると良いかと思います。
- (8) どの距離に、どの符号の原子がいくつ存在するかが表になっているので、マーデルング定数の定義が分かっている人には原子数を数える必要のない、大したことのない問題だったと思うのですが、正負の符号が交互に出てくると思っている人や、昨年度の一次元マーデルング定数を計算している人がいました。定義をしっかり把握し、細かいところの変更されても対処できるようになってもらえればと思います。
- (9) d 電子が含まれていない元素なのですが、d 電子のルールで有効核電荷を見積もっている人がかなりいました。こちらも、その式の適用範囲に注意を払ってもらえると良いかと思います。

答案に書いてあったコメントに対して

- ・「試験範囲はあるが、解答はないので、自分の解答が合っているかどうか不安」ということですが、講義の目的はいわゆる「正解」を覚えて点数を取ることはありません。教科書の記述もかならずしも「正解」ではありません（あるモデルの範囲で正しかったり、説明が妥当であったりするだけ）。自分の勉強における納得が、点数につながらなかったとしても、それはそれで良い経験なのではないかと思っています。
- ・「演習で作図問題もやって欲しい」とありましたが、今回の範囲では作図しなければならないような単元は錯体の異性体程度かと思います（で、1 題やっています）。講義範囲の中で適宜やっていきたいと思っています。

- (1) ① B_2H_6 (電子不足系)／②非結合性軌道／③共有結合長／④吸収スペクトル／⑤オクテット則の5つの要素は、各々(a)局在化結合近似／(b)非局在化結合近似のどちらで説明するのが妥当か、①-(a)のように解答せよ。

基本的に、局所構造に基づいて考えることが可能なものは局在化近似、分子全体にわたる状況を考えなければならないものは非局在化近似が適切。

- ①-(b) (B-H-B の3つの原子全体に電子2つで結合を作るので、分子全体の軌道を考える)
- ②-(b) (各原子の軌道の対称性を考慮して分子軌道への寄与を判定しているので、分子全体が関わる)
- ③-(a) (共有結合長は2原子間距離を何らかの方法で見積り、様々な分子で整合するように決めるので、基本的には2原子間の話)
- ④-(b) (吸収スペクトルは分子全体の軌道準位の中で電子がどう動くかということと関係するので、分子全体が関与)
- ⑤-(a) (特定原子、あるいは原子間に非共有電子対や共有電子対を配置させる考え方で、電子対が各原子に付属する形式のため)

- (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、最外殻電子構造が $d^{10}s^2 \rightarrow d^{10}s^2p^1$ のように変化する所で比較的大きく減少する。この減少は何族から何族への変化に当たるか数値を解答し、さらにこのような減少が起こる原因を説明せよ。

昨年度中間試験とほぼ同じ問題。12族から13族に移るところでイオン化エネルギーが比較的大きく減少する。最外殻は12族で $(nd)^{10}((n+1)s)^2$ 、13族は $(nd)^{10}((n+1)s)^2((n+1)p)^1$ の電子配置で表せる。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12族類似の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) Mulliken は電気陰性度 χ_M を電子親和力 ΔH_{ea} 、イオン化エネルギー ΔH_{ion} の平均として定義した。 ΔH_{ea} 、 ΔH_{ion} は元素のどのような性質を表す量か説明し、その大小がどのように χ_M と結びつくか述べよ。

イオン化エネルギーは、中性の原子 M から電子を取り除いて M^+ を作るのに必要なエネルギーであり、 $M + \Delta H_{ion} \rightarrow M^+ + e^-$ のように表される。一方電子親和力は、中性の原子 X に電子一つを付加して X^- を作った場合に放出されるエネルギーであり、 $X + e^- \rightarrow X^- + \Delta H_{ea}$ のように表される。

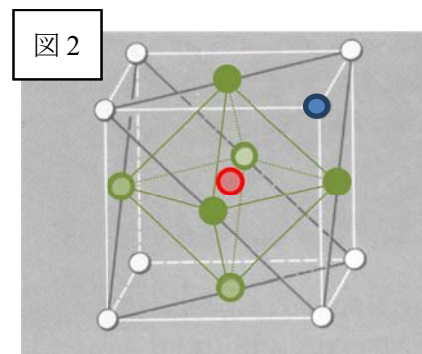
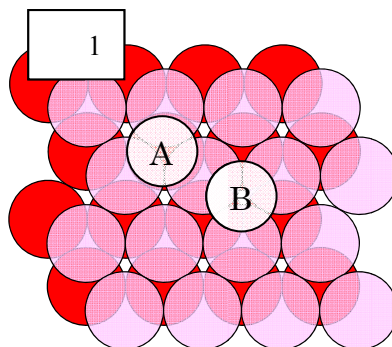
Mulliken の電気陰性度は $\chi_M = \frac{1}{2}(\Delta H_{ion} + \Delta H_{ea})$ と定義される。例えば ΔH_{ion} が大きければ電子が離れにくい性質を、 ΔH_{ea} が大きい場合は電子をもらいやすい性質を意味しているが、この時 χ_M も大きくなり、電子を引きつける性質が強いことを表す。逆に ΔH_{ion} が小さければ電子が離れやすい性質を、 ΔH_{ea} が小さい場合は電子をもらいにくい性質を意味しており、この場合は χ_M も小さくなるが、電子を遠ざける方がより有利という点で電気陰性度の性質と合致する。

- (4) 二つの原子間に一つの結合が形成されるとき、両原子はともにひきつけあうが、原子間距離が 0 になることはない。核間距離を限定する作用が何に由来するか説明せよ。

二つの原子を近づけていくと、あるところまでは共有電子により安定化が行われるが、核間が小さくなると近距離で有効に働く原子核どうしの核間反発により距離が 0 になるまで近づくことはない。

- (5) 立方最密および六方最密パッキングの間の違いについて図を用いて説明せよ。また、適切な陰イオンのパッキング構造を選択し、それに基づき NaCl 型構造を説明せよ。

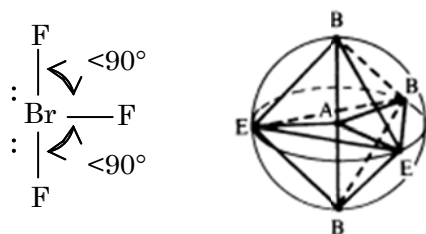
第 7 回の講義資料にある教科書の図や、図 1 のような構造を描いて説明してもらえれば良い。ABAB 構造が六方最密、ABCABC 構造が立方最密(図 1 では赤、ピンクの層の次に赤の真上の A に置く配置が六方最密、赤にもピンクにも重ならない B の位置に置くのが立方最密)。



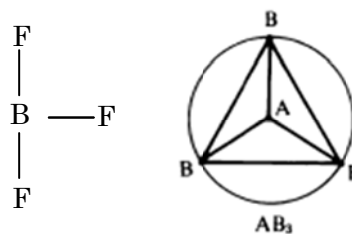
NaCl 型構造は、立方最密配置をとった陰イオンを頂点として作る、全ての八面体の中心に陽イオンを配置することで得られる。例えば図 2 において、立方最密で充填した陰イオンのうち、一つの八面体を緑の丸で示してあり、その中心に赤く陽イオンを示している。(陰イオンが作る四面体の中には陽イオンはいないことに注意。この中で陰イオンの四面体は、例えば濃い緑の丸 3 つと青い丸 1 つで作られる図形)。

- (6) 次のようなイオンおよび分子の構造について、まずルイス式を書き、続いて VSEPR モデルを用いて形状を予想せよ。 180° 、 120° 、 90° などの $360^\circ/n$ (n :整数)といった角度からの歪みが生じるようであれば、例のように明示せよ(例略)。(a) BrF_3 、(b) BF_3 、(c) SF_4 。必要なら右図を参照して説明しても良い(図略)。

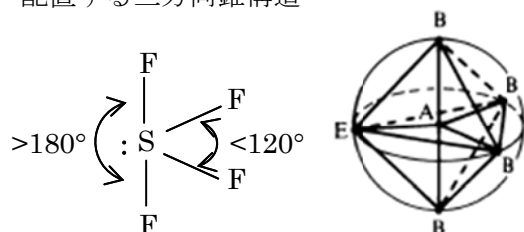
- (a) AB_3E_2 型で E がエクアトリアル位に配置する三方両錐構造



- (b) B が電子不足系で不対電子なし。
 AB_3 型正三角形構造



- (c) AB_4E_1 型で E がエクアトリアル位に配置する三方両錐構造



- (7) イオン化エネルギーは、電子を原子核から完全に除去することに対応している。水素原子型のエネルギー準位を考えると、

$$E_n = -\frac{hcRZ^2}{n^2} \quad h: \text{プランク定数 } (=6.63 \times 10^{-34} [\text{J s}]) \quad c: \text{光速 } (=3.00 \times 10^8 [\text{m s}^{-1}])$$

$$R: \text{リュードベリ定数 } (=1.10 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]) \quad N_A: \text{アボガドロ数 } (=6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}])$$

$$Z: \text{核電荷}$$

と表されるので、イオン化エネルギーは基底状態から $n \rightarrow \infty$ の場合の差に等しい。Li の第一イオン化エンタルピーを考えると、 $n = \infty$ の状態と $n = 2$ の状態の差がイオン化エネルギーの $520 [\text{kJ mol}^{-1}]$ となる。これを利用して、Li の 2s 電子に及ぼされる有効電荷を計算せよ。また、これが実際の核電荷+3 と異なる理由を説明せよ。

Li の第一イオン化エネルギーは、 $n = 2$ の場合の電子を無限遠まで遠ざけた時のエネルギー差になるので、 $E_\infty - E_2$ を計算する。

$$E_\infty - E_2 = -\left(\frac{hcRZ^2}{\infty^2} - \frac{hcRZ^2}{2^2}\right) = 520000/N_A$$

これを解くと、 $Z^2 = 1.59$ なので、 $Z \sim 1.26$ (この値は計算機がないと無理だったかもしれません。 Z^2 まで計算できていれば考慮します)。

この値は核電荷の値+3 より小さくなる。これは 2s 電子の感じる核電荷は、1s 電子の遮蔽効果によって見かけ上減少するためである。

- (8) 2 次元平面上に陽イオン M^+ と陰イオン X^- がある規則性を持って整列している仮想的な結晶があるとする。原点を M^+ として第六近接まで隣接したイオンを調べたところ、表のような配置をしていた。この格子は二次元の

(a)三角格子／(b)正方格子／(c)五角格子／(d)六角格子／

(e)七角格子／(f)八角格子 (いずれも平面に正多角形を敷き詰めた格子)

のいずれであるか、(a)-(f)の記号で答え、さらに第 6 近接までの要素を考慮した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_1 、 e_2 の間に働くクーロン力によるエネルギー $E_C = (e_1 \cdot e_2) / (4\pi\epsilon_0 r)$ (ϵ_0 : 真空の誘電率) の式、 $\sqrt{2} = 1.414$, $\sqrt{3} = 1.732$, $\sqrt{5} = 2.236$ を用いても良い。

	イオン	個数
r_0	X^-	4
$\sqrt{2}r_0$	M^+	4
$2r_0$	M^+	4
$\sqrt{5}r_0$	X^-	8
$2\sqrt{2}r_0$	M^+	4
$3r_0$	X^-	4

表のような配置を満たせるのは(b)の正方格子である (図を書いて確認のこと)。平面に正多角形を隙間なく敷き詰められるのは三角、四角 (正方)、六角格子だけであり、最隣接が 4 個なのは正方格子だけ。

また、距離とイオン種、個数が表になっているので、格子の形がわからなくてもマーデルング定数自体は計算可能。

$$E = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \times 4 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\sqrt{2}r_0)} \times 4 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2r_0)} \times 4 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(\sqrt{5}r_0)} \times 8 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2\sqrt{2}r_0)} \times 4 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(3r_0)} \times 4\right)$$

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{2\sqrt{2}} + \frac{4}{3}\right)$$

カッコ内がマーデルング定数 M なので、

$$M = \frac{4}{1} - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2} + \frac{8}{\sqrt{5}} - \frac{4}{2\sqrt{2}} + \frac{4}{3} = 2.67$$

(9) NaCl 型構造をもつ KCl に対してはその単位格子の稜の長さは $6.28 \text{ \AA}$ である。「同じ希ガス配置のイオン同士では半径 r の比は有効核電荷 Z^* の比に逆比例する」という Pauling の近似を用いて、 K^+ と Cl^- の半径を計算せよ。ただし、Slater 則による遮蔽定数は以下のルールにより導き、有効核電荷は核電荷から遮蔽定数を引いたものとする。

0. $(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)\cdots$ を考える (追加)

1. 注目している軌道より高い軌道の電子は遮蔽しない ($s = 0$)

2. ns, np では、

a) 同じグループ内は電子ひとつあたり $s = 0.35$ ($1s$ だけ 0.30)

b) $n-1$ 軌道は 0.85

c) それより深い軌道は 1.00

3. nd, nf では、

a) 同じグループ内は 0.35

b) それより左のグループは全部 1.00

まず Slater 則を利用して、 K^+ , Cl^- の有効核電荷を求める。

K^+ , Cl^- は共に Ar 型の電子配置であるため、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ となるので、最外殻の電子に対する遮蔽定数は、 $0.35 \times 7 + 0.85 \times 8 + 1 \times 2 = 11.25$ 。 K^+ , Cl^- の核電荷は各々 19, 17 なので、各々の有効核電荷は

$$Z^*(K^+) = 19 - 11.25 = 7.75$$

$$Z^*(Cl^-) = 17 - 11.25 = 5.75$$

ここで、 K^+ , Cl^- 各々のイオン半径を $r(K^+)$, $r(Cl^-)$ とすると、KCl の単位格子より、

$$2r(K^+) + 2r(Cl^-) = 6.28$$

また、同じ希ガス配置のイオン半径の比は

$$r(Cl^-) / r(K^+) = Z^*(K^+) / Z^*(Cl^-) = 1.348$$

のように表せるので、これを解いて、

$$r(K^+) = 1.34 \text{ \AA}$$

$$r(Cl^-) = 1.80 \text{ \AA}$$

(参考：現在では Shannon & Prewitt による実測値を整理した値に、Shannon が改良を加えたイオン半径が、結晶中の実際のイオンの大きさに近いとされている。値としては $r(K^+) = 1.52 \text{ \AA}$, $r(Cl^-) = 1.67 \text{ \AA}$ であり、その他のイオンも含めて Pauling の値からおおよそ $0.14 \text{ \AA}$ ずれている)