

- ・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。

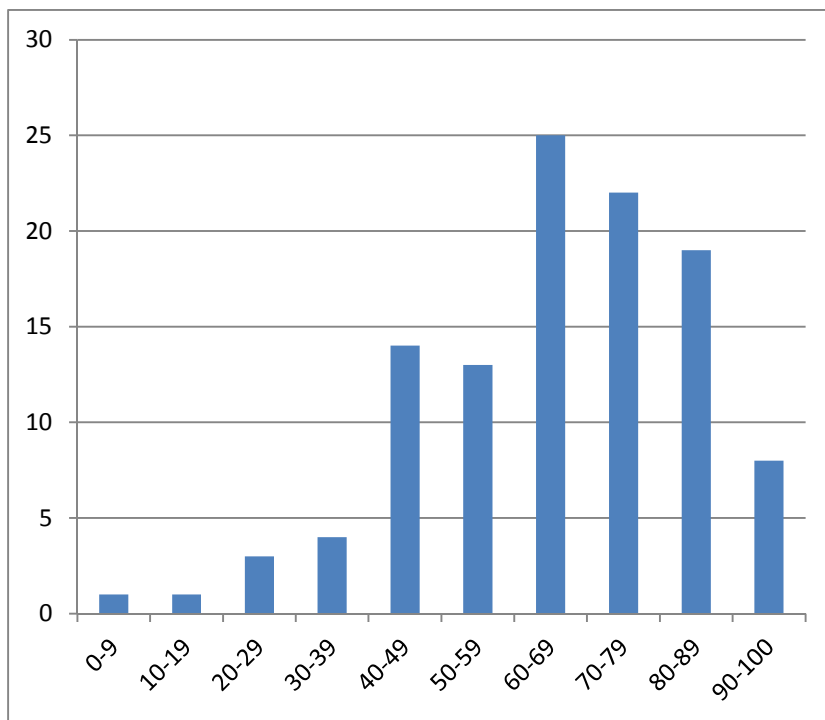
参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	7.6	12.3	3.5	8.5	8.0	10.5	6.9	11.8	11.1	65.5
回答者数	100	109	86	82	88	104	74	102	94	

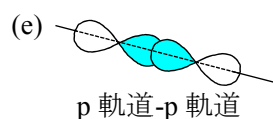
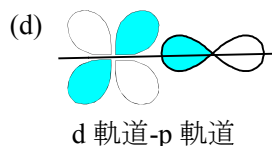
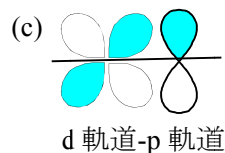
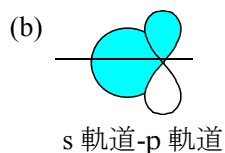
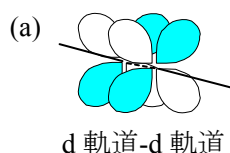
- ・出席を全く加味しない場合の得点別頻度分布は図の通りです。1/3 の人が 60 点未満です。問題によって出来具合に差がかなりあり、難しかった問題もあったかと思いますが、しっかり復習してください。

試験に対するコメント

- (1) 内容の割には出来が悪かった問題です。
軌道の種類に注目するのではなく、結合軸周りに回転させた時の対称性に注目してください。
- (2) 講義の課題でやったためか、よくできていました。
- (3) 圧倒的に出来が悪かったです。章末問題では CO_2 だったのが、講義で扱った問題の方がわかりやすいだろうと CO にしたのがいけなかったのかわかりませんが、対称分子からずれた場合にどのようにエネルギー準位がずれるべきかを把握しておいてください。
- (4) 有効核電荷を求める必要はないのですが、Slater 則を覚えてきて計算してくれた人が結構いました。この問題に関しては有効核電荷の定性的な理解で大丈夫です。
- (7) 水素原子の Balmer 系列を計算している人が結構いました。問題をよく読んでください。あるいは (n, m) の組み合わせとして $(1, 2), (2, 3), (3, 4), (4, 5)$ を順次計算している人もいました。系列の意味をもう一度把握してください。また、 R の値は与えてあるのですが、どのように変化するかわかりやすいように書いてある R を導く式に目が行って、そちらを一生懸命計算している人も少数ながらいました。やはり問題をよく読んでください。



- (1) 以下のような 2 原子間の軌道の重なり方をした結合を、 σ 結合、 π 結合、 δ 結合、それ以外に分類し、「(a) σ 結合」のように解答せよ。ただし、色の塗り分けは波動関数の正負の符号を、実線は結合軸の方向を表す。



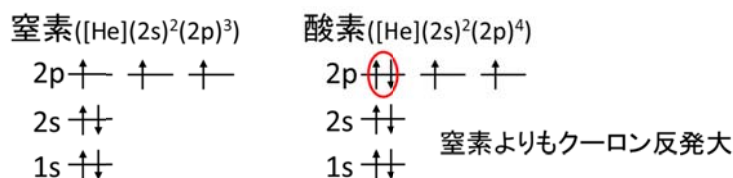
配布資料「05_結合論 1_講義用.pdf」の 2 枚目を参照のこと。「それ以外」のものは、重なりが無いことから非結合性軌道となる。

(a) δ 結合 / (b) それ以外 (非結合) / (c) π 結合 / (d) それ以外 (非結合) / (e) σ 結合

- (2) 窒素原子と酸素原子では、どちらの第一イオン化エンタルピーが低いのか、理由とともに解答せよ。

第 5 回の課題「窒素と酸素のイオン化エネルギー.pdf」参照。

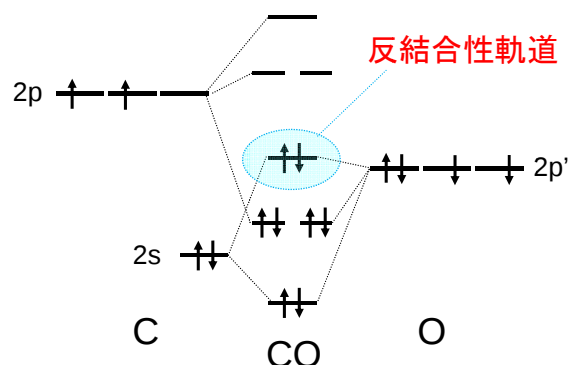
窒素原子と酸素原子は下図のような電子配置を取る。この時、フント則を考慮すると、窒素原子では 3 つの 2p 軌道各々に 1 つずつ電子が配置され、相互の電子間反発が現れないが、酸素原子では 2p 軌道の 1 つが電子対を形成しなくてはならず、電子間反発が大きい。酸素原子では電子をひとつ失うことでこの電子間反発が緩和されるため、第一イオン化エネルギーが窒素原子より小さくなる。



- (3) CO 分子では、C の 2s 軌道と O の 2p 軌道の混合が存在する。このことを利用して、炭素原子の 2s, 2p 軌道と酸素原子の 2p 軌道を用いた CO 分子のエネルギー準位図を描き、図を基に C-O 間が二重結合を形成することを説明せよ。

章末問題は CO₂ だったが、CO₂ は講義で教えた範囲では解けないので、講義で扱った CO とした。配布資料「05_結合論 1_講義用.pdf」の 4 枚目を参照のこと。

電子対を形成している軌道の中で、図の水色の部分は反結合性軌道、残りの 3 つが結合性軌道のため、結合次数は $3 - 1 = 2$ となり、2 重結合を形成している。



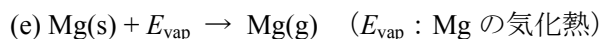
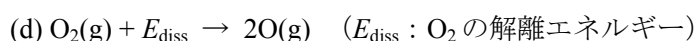
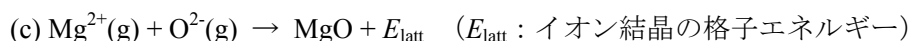
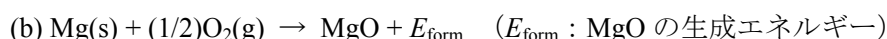
- (4) F_2 の分子軌道エネルギー準位図では $2s-2p$ の混合がないのに、 Li_2 では $2s-2p$ の混合がある理由を、どちらの原子の有効核電荷が大きいかという観点から、その大小を用いて説明せよ。

一般的に同一周期の中では、原子番号が 1 大きくなると、核電荷は 1 増えるのに対し遮蔽定数は 0.35 程度しか増えないため、有効核電荷は増加する。電子準位は有効核電荷が大きいくほど安定化されるが、軌道の貫入を考えると、 $2s$ と $2p$ では $2s$ の方が安定化の度合いが大きい。このことから、 Li_2 の場合に $2s-2p$ のエネルギー準位が近接しており軌道の混合が生じるのに対し、有効核電荷がより大きい F_2 では、 $2p$ の安定化よりも大きく $2s$ が安定化されて $2s-2p$ 間のエネルギー準位が開いてしまい、軌道間の混合がなくなる。

- (5) イオン結晶における陽イオンの配位数とはどのように定義されるかを説明せよ。また、陰イオンの配位数より、陽イオンの配位数が重視される理由を説明せよ。

陽イオンの配位数は、最近接で周囲を取り囲む陰イオンの数で定義される。またイオン結晶では一般的に、陽イオンの方が陰イオンよりもイオン半径が小さいことから、どのように結晶構造が形成されるかは、陰イオン同士が接触するまでに陽イオンの周囲にどれだけ陰イオンを配置できるかで決まるため、陽イオンの配位数が重視される（空間的には、小さな陽イオン同士が接触するまでに大きな陰イオンの周囲に配置できる数はかなり大きい、イオン結晶を形成する上ではさらに隣の陰イオンの影響を考慮せざるを得なくなるため、陰イオンから見た配位数は大きな意味を持たない）。

- (6) ボルン-ハーバーのサイクルを利用し、 $O(g)$ に電子が付着して $O^{2-}(g)$ をつくるときに安定化により放出されるエネルギー E_A を計算したい。この反応の化学反応式を、 E_A を含む形で書け。また、 E_A を以下の(a)～(e)で定義されるエネルギーを用いて表せ。



電子親和力の式になる。 $O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g) + E_A$ (E_A : O に 2 電子付加した場合の電子親和力 (通常の電子親和力の定義は 1 電子付加であることに注意))。

よって E_A は $E_A = E_{ion} + E_{form} - E_{latt} + (1/2)E_{diss} + E_{vap}$

- (7) H 原子による発光スペクトルの輝線の波長は、Rydberg の式 (式 1) に従うことが知られている。この式に現れる Rydberg 定数は式 2 のような物理定数で表されるが、 He^+ イオンは $Z=2$ であることを除いては水素類似の 1 電子系であると考えることができ、H 原子における e^2 (電子とプロトンの電荷の積) を $2e^2$ (電子とヘリウム原子核の電荷の積) に置きなおすだけで、同じようにスペクトルの波長を計算することができる。H 原子における可視光 (400-700 nm) の範囲の発光スペクトル (Balmer 系列) に対応する 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)。

ただし $\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$ (式 1) λ : 発光波長 n, m : 自然数
 R : Rydberg 定数 ($= 1.10 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$)
 $R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 c}$ (式 2) m : 電子質量 ($= 9.11 \times 10^{-31} [\text{kg}]$) e : 電気素量 ($1.60 \times 10^{-19} [\text{A s}]$)
 ϵ_0 : 真空の誘電率 ($= 8.85 \times 10^{-12} [\text{m}^{-3} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2]$)
 h : プランク定数 ($= 6.63 \times 10^{-34} [\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}]$) c : 光速 ($= 3.00 \times 10^8 [\text{m s}^{-1}]$)

「H 原子における e^2 (電子とプロトンの電荷の積) を $2e^2$ (電子とヘリウム原子核の電荷の積) に置きなおすだけで、同じようにスペクトルの波長を計算することができる」に従うと、 He^+ の場合の Rydberg 定数 (に相当する値) を R_{He^+} とした場合、式(2)の e^2 を $2e^2$ に置き換えることで、 $R_{\text{He}^+} = 4R$ ($4.40 \times 10^7 [\text{m}^{-1}]$) だとわかる (m, e, ϵ_0, h, c を用いて計算する必要はない)。Balmer 系列に相当する輝線は、 $n=2, m=3, 4, 5, 6$ に相当するから (もし覚えていなくても、可視光の範囲に相当する n, m の値は問題文から計算可能 (かなり大変だが))、

$$\lambda = \frac{1}{4.40 \times 10^7 \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right)} \quad (m = 3, 4, 5, 6)$$

を計算して、輝線の波長は 164 nm, 121 nm, 108 nm, 102 nm となる。

- (8) Bohr モデルは式 3, 4 を仮定している。これらの式から電子の速度 v を消去し、 $n=1$ の場合を考えることで Bohr 半径を求めよ (物理定数は問(7)の値を用いよ)。この値は H 原子の場合は電子密度の極大と良い一致を示すが、より大きな原子では良い一致を示さない。これは Bohr モデルがどのような仮定を置いていることに由来するか説明せよ。

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{式 3}) \quad mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (\text{式 4})$$

2 つの式から v を消去して r について整理、各々の値を代入すると、

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{e^2 \pi m} = 0.531 \times 10^{-10} [\text{m}] (= 0.529 \text{ \AA})$$

Bohr モデルにおける式 3 は電子が円運動を行っているという仮定、式 4 は角運動量が定在波を作っているという仮定だが、H 原子では 1s 軌道が球対称のため、円運動の近似が比較的良好に成り立つが、それ以外の場合、通常は p 軌道、d 軌道など、方位によって異なる軌道が混ざってくるため、電子が円運動をしているという近似が成り立たなくなる。よって、より大きな原子では Bohr 半径が良い一致を示さなくなる。

- (9) 2次元平面上に、一辺の長さが r_0 の正六角形を敷き詰めた形状の格子があり、陽イオン M^+ (図中で “+” と表示) と陰イオン X^- (図中で “-” と表示) が、図のように交互に配置している。(a) 図の中心の陽イオンを基準として、第一近接 (最も近い陽イオンあるいは陰イオン) から第六近接 (6 番目に近い陽イオンあるいは陰イオン) までの配置について、距離 (r_0 の何倍か (根号が着く場合、つけたままでよい))、イオンの種類、個数についての表を、表 1 のような形式でまとめよ。また、このような格子の場合の、第六近接までのマードリング定数を有効数字 2 桁で求めよ。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、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用いても良い。

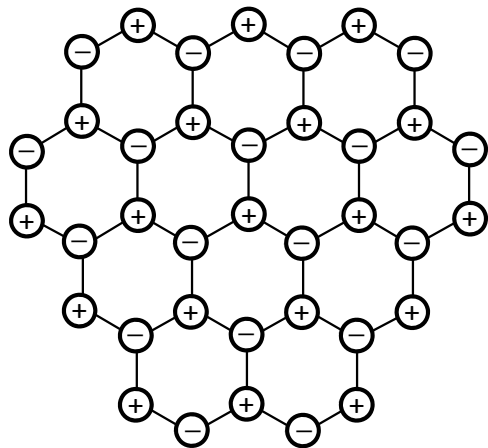


図 1 六角格子とイオンの配置

近接	距離	イオン	個数
第一	r_0	X^-	3
第二	$\sqrt{3}r_0$	M^+	6
第三	$2r_0$	X^-	3
第四	$\sqrt{7}r_0$	X^-	6
第五	$3r_0$	M^+	6
第六	$2\sqrt{3}r_0$	M^+	6

表 1 距離、イオンの種類、個数の関係

同じ距離にあるイオンを塗り分けると右図の通り。各々の距離を考えて表を埋めると表 1 のようになる。エネルギーは

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(\frac{3}{1} - \frac{6}{\sqrt{3}} + \frac{3}{2} + \frac{6}{\sqrt{7}} - \frac{3}{3} - \frac{6}{2\sqrt{3}} \right)$$

カッコ内がマードリング定数 M なので、

$$M = \frac{3}{1} - \frac{6}{\sqrt{3}} + \frac{3}{2} + \frac{6}{\sqrt{7}} - \frac{3}{3} - \frac{6}{2\sqrt{3}} = -0.43$$

計算の過程で $\sqrt{7}$ が必要なのを与えていませんでした。配点に配慮します。

