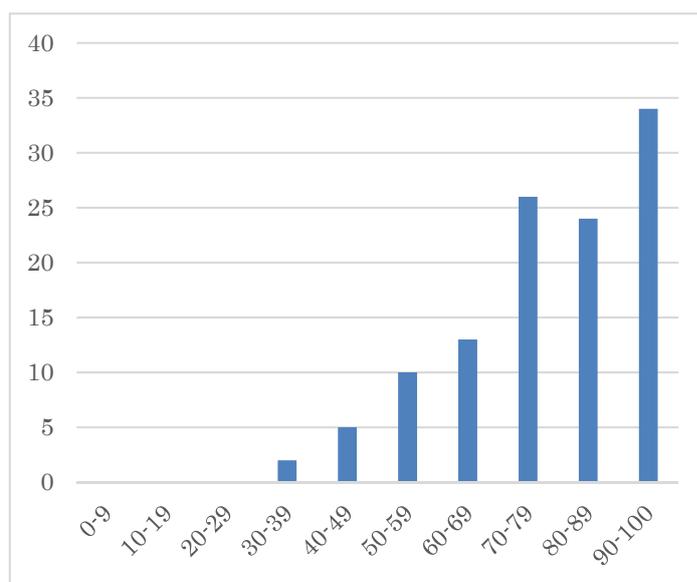


・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。解答者数、平均点は、問題番号だけ書いて解答しなかった人も含んでいますので、解答した人の平均点はもう少し高いはずです。

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	11.0	12.8	8.6	4.6	12.9	13.4	12.7	9.4	9.5	77.9
解答者数	100	111	107	92	110	112	110	111	77	

・課題、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。60 点未満は約 15%でした。期末試験の C 問題次第で挽回可能かと思いますので、60 点以下の人も、諦めないようにしてください。



試験に対するコメント

(1) 例えば 2s 軌道では節面は球形状となり、必ずしも平面ではないことに注意が必要です。

(3) OH⁻ に対してのルイス酸としての反応を訊いているのですが、H₂O との反応を書いている人がたくさんいました (採点では H₂O との反応でも加点していますが)。

(4) 第一水和圏と第二水和圏の違い、その作用の現れ方について確認してください。

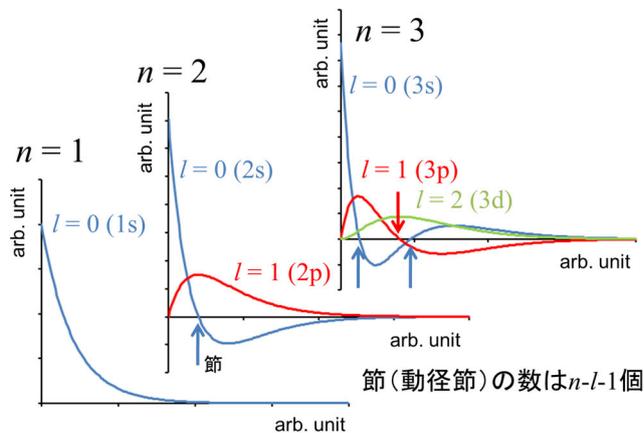
(7) 水素原子の原子半径を算出しなければならないのに、掛け算割り算を間違えているのか、例えば 5.3×10^{11} [m] など、指数が正の大きな値になっている人が散見されました。計算結果が直感的に間違っていると思う能力も必要です。

(8) 有効核電荷の計算はイオンとして行う必要があります。解答例では敢えて「Li⁺:(1s)²(2s)⁰」のように、2s 軌道の電子数の 0 を書きましたが、原子で計算している人がそれなりにいました。少数ながら、イオンで計算しているのはよいものの、原子核の正電荷の数も減らしてしまっている人がいました。他方、NaCl 型の陽イオン、陰イオン半径の和と単位格子の長さの関係を把握できていない人がかなりいました。基本的な内容なので確認してください。

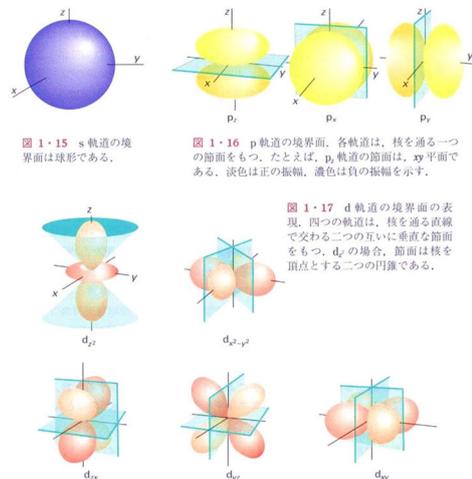
(1) 原子内の電子の波動関数において、節とは何を意味するか、また節面とは何か、s, p 軌道を例にとって図示し、説明せよ。

「節」とは、波動関数の正負が入れ替わる点で、電子の存在確率が0になる。また「節面」は、波動関数の正負を分断する平面ないしは曲面を指す。

動径方向の節



方位方向の節面



例えば 2s 軌道の節面は、球が 2 重に重なったものの内側の曲面(球)に該当することに注意

(2) 化学種の構造的な特徴について、ルイス構造式で表現できる点とできない点を、各々2つずつ挙げよ。

ルイス構造式で表現できること

- 原子間の結合 (どの原子とどの原子が結合を形成しているか)
 - 非共有電子対の数
 - 結合様式 (単結合、多重結合など)
- など

ルイス構造式で表現できないこと

- 分子の形状
 - 結合長
 - 結合角
 - 共鳴構造
 - 結合に寄与する原子軌道
- など

(3) ホウ酸 $B(OH)_3$ は電子不飽和な化学種であり、水中で酸として作用するが、プロトンのイオン化によるものではなく、むしろ OH^- に対するルイス酸としてはたらく。この反応について、係数をつけた反応式を用いて説明し、どの化学種が酸、塩基、各々の共役塩基/酸に該当するか指摘せよ。



(4) Li から Cs のアルカリ金属において、陽イオン交換樹脂から溶離される M^+ イオンは、どのような順序で溶離されるかを、水和圏の観点から説明せよ。

水和半径の小さな Cs が樹脂の陰イオンサイトへより接近できて強く結合することから、Li が先に溶離し、Cs へ向かうにつれて後から溶離してくる。

(5) アルカリ土類金属がアルカリ金属よりも融点が高い理由について説明せよ。

2 族元素では、金属結合に寄与する電子の数が原子 1 つあたり 2 個であり、同じ周期のアルカリ金属の 1 個と比べ、金属結合をより安定化させる。このことからアルカリ土類金属はアルカリ金属と比較して高融点、となる。

(6) アルミニウム、カルシウム、マグネシウムの原料鉱物を以下の選択肢から選び、元素記号を用いて「Si : 珪石」のように書け。また、アルミニウムの単体を得る方法を説明せよ。

選択肢 : 石灰岩、鉄鉱石、ドロマイト、ベリル、ボーキサイト

元素記号と名称は各々「Al : ボーキサイト」「Ca : 石灰岩」「Mg : ドロマイト」

精製法としては、ボーキサイト ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1\sim 3$)) を NaOH に溶かして酸化アルミを精製、氷晶石 (Na_3AlF_6) で融点を低下させ、電気分解。

(7) Bohr モデルは式 1, 2 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 r を求めよ。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。

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (\text{式 1}) \qquad mvr = n \left(\frac{h}{2\pi} \right) \quad (\text{式 2})$$

m : 電子質量($= 9.1 \times 10^{-31}$ [kg]), e : 電気素量(1.6×10^{-19} [A s])

ϵ_0 : 真空の誘電率($= 8.9 \times 10^{-12}$ [$m^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$]), h : プランク定数($= 6.6 \times 10^{-34}$ [$\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}$])

$$\frac{1}{v^2} = \left(\frac{2\pi nr}{nh} \right)^2$$

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \cdot \left(\frac{2\pi nr}{nh} \right)^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m} \frac{4\pi^2 m^2 r^2}{n^2 h^2} = \frac{e^2 \pi nr^2}{\epsilon_0 n^2 h^2}$$

$$\therefore r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{e^2 \pi m} = 0.5292 \times 10^{-10} [\text{m}]$$

与えられた数値では 5.3×10^{-11} [m]

式 1 で円運動を仮定しているため、原子核と電子 1 個の 2 体問題である水素類似構造以外への適用が良い近似ではないから。

(8) NaCl 型構造の LiF について、その単位格子の稜の長さは 4.02 Å 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 の近似を異なる希ガス配置のイオンにも適用できるとして、 Li^+ と F^- のイオン半径を計算せよ。ただし、Slater 則による遮蔽定数 σ 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. $(1s)(2s,2p)(3s,3p)(3d)(4s,4p)(4d)(4f)(5s,5p)\dots$ を考える

1. 注目している軌道より高い軌道の電子は遮蔽しない ($\sigma = 0$)

2. ns, np では、a) 同じグループ内は電子ひとつあたり $\sigma = 0.35$ ($1s$ だけ 0.30)、b) $n-1$ 軌道は $\sigma = 0.85$ 、c) それより深い軌道は $\sigma = 1.00$

まず有効核電荷を計算する。

Li^+ : $(1s)^2(2s)^0 \rightarrow 1s$ 電子にとって、 $Z^*(\text{Li}^+) = 3 - \sigma = 3 - 0.30 \times 1 = 2.7$

F^- : $(1s)^2(2s,2p)^8 \rightarrow 2p$ 電子にとって、 $Z^*(\text{F}^-) = 9 - \sigma = 9 - 0.35 \times 7 - 0.85 \times 2 = 4.85$

よって、 Li^+ と F^- のイオン半径を各々 $r(\text{Li}^+)$, $r(\text{F}^-)$ とすると、

$$2(r(\text{Li}^+) + r(\text{F}^-)) = 4.02 \text{ \AA} \quad (\text{NaCl 型の単位格子から})$$

$$r(\text{Li}^+) / r(\text{F}^-) = Z^*(\text{F}^-) / Z^*(\text{Li}^+) = 4.85 / 2.7 \quad (\text{有効核電荷とイオン半径の比の関係から})$$

両式から連立方程式を解いて、 $r(\text{F}^-) = 1.29 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.72 \text{ \AA}$

(9) SnCl_3^- のような Sn^{II} 化合物が、遷移金属原子に対して配位子として作用する理由を、 SnCl_3^- の立体的な形状や電子配置を図示しつつ説明せよ。

SnCl_3^- は AB_3E 型の構造を取り、3 つの Cl と 1 つの非共有電子対で四面体構造を取る (SnCl_3^- で見ると三角錐構造)。この非共有電子対を他の遷移金属に対して供与する形式で配位子として作用する。

