

- (1) 1 mol の NaCl 結晶におけるイオン間のポテンシャルエネルギーは、

$$U = -N_A \left(\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Be^2}{r^n} \right) \quad \text{①}$$

で与えられる。ここで、 N_A はアボガドロ定数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r はイオン間距離、 n はボルン指数、 B はイオン間の反発力を反映する定数である。また、 M はマーデルング定数であり、NaCl では、

$$M = \boxed{} + \dots \quad \text{②}$$

という級数で表される。

- 1) ①式を用いて、NaCl 結晶の 1 mol あたりの格子エネルギーが、

$$U_{\text{lat}} = \frac{N_A M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

となることを導け。ただし、 r_e は Na^+ と Cl^- の平衡イオン間距離である。

- 2) NaCl 結晶の構造を描き、結晶構造において一つの
- Na^+
- とその最近接から第 3 近接までのイオンとのクーロン力を考えることにより、②式の級数の第 3 項までを導け。

- (2) 単体が示す性質として、金属と（真性）半導体の違いを、(i) 電導性の温度依存性、(ii) バンド、(iii) 周期表上の元素の性質の 3 つの立場から、説明せよ。それぞれ、絵（定性的なスケッチでよい）を使って、2 行以上で述べること。
- (3) (a) 四塩化炭素 CCl_4 中の炭素の混成状態は何と呼ばれるか。
 (b) C-Cl 結合には極性がある。 CCl_4 は極性分子か。
 (c) 結合角 $\angle\text{Cl-C-Cl}$ を θ とするとき、 $\cos \theta$ はいくらか。
 C-Cl の一つを x 軸にとり、もう一つを xy 面に置くと考えやすいだろう。
- (4) 次の分子の構造を予測せよ。さらに、構造の中心に置かれた原子について、混成状態を記せ。
 (1) CH_3^+ (メチル陽イオン) (2) SOCl_2 (塩化チオニル)
 (3) $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ (4) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
- (5) NaCl ($d=2.77 \text{ \AA}$) の溶解熱 ($\Delta H_{\text{sol}}^{\text{NaCl}}$) を Na^+ と Cl^- の溶媒和熱 ($\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Na}^+}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Cl}^-}$) および格子エネルギーを用いて Born-Haber サイクルから計算せよ。
 $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Na}^+} = -405.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Cl}^-} = -362.8 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 $U = -780.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いよ。
- (6) (i) 錯化合物の構造について、常磁性のニッケル(II)錯体は正八面体に近いが、銅(II)錯体は引き延ばされた八面体もしくは平面正方形であることが多い。d 軌道のエネルギー準位図を描いて、この理由を述べよ。
 (ii) 常磁性のニッケル(II)錯体は正八面体配位構造が多いが、反磁性のニッケル(II)錯体は平面正方形配位構造である。電子配置を描いて説明せよ。
- (7) チタン酸バリウムは化学式 BaTiO_3 で表わされる、ペロブスカイト構造をもつ人工鉱物である。極めて高い比誘電率を持つことからセラミック積層コンデンサなどの誘電体材料として広く使用されている。
 (i) 結晶格子を描いて、この誘電挙動の原理を説明せよ。
 (ii) Ba をよりイオン半径の小さな Ca に置換したら、誘電性はどのように変化するかを予想せよ。(合理的に推論しているかどうかを評価の基準にする)

原子番号	元素名	元素記号	原子量	原子番号	元素名	元素記号	原子量
1	水素	H	1.008	58	セリウム	Ce	140.1
2	ヘリウム	He	4.003	59	プロセジウム	Pr	140.9
3	リチウム	Li	6.941* [§]	60	ネオジウム	Nd	144.2
4	ベリリウム	Be	9.012	61	プロメチウム	Pm	(145)
5	ホウ素	B	10.81	62	サマリウム	Sm	150.4
6	炭素	C	12.01	63	ユロビウム	Eu	152.0
7	窒素	N	14.01	64	ガドリニウム	Gd	157.3
8	酸素	O	16.00	65	テルビウム	Tb	158.9
9	フッ素	F	19.00	66	ジスプロシウム	Dy	162.5
10	ネオン	Ne	20.18	67	ホルミウム	Ho	164.9
11	ナトリウム	Na	22.99	68	エルビウム	Er	167.3
12	マグネシウム	Mg	24.31	69	ツリウム	Tm	168.9
13	アルミニウム	Al	26.98	70	イッテルビウム	Yb	173.1
14	ケリウム	Si	28.09	71	ルテチウム	Lu	175.0
15	リン	P	30.97	72	ハフニウム	Hf	178.5
16	硫黄	S	32.07	73	タンタル	Ta	180.9
17	塩素	Cl	35.45	74	タングステム	W	183.8
18	アルゴン	Ar	39.95	75	レニウム	Re	186.2
19	カリウム	K	39.10	76	オスミウム	Os	190.2
20	カルシウム	Ca	40.08	77	イリジウム	Ir	192.2
21	スカンジウム	Sc	44.96	78	白金	Pt	195.1
22	チタン	Ti	47.87	79	金	Au	197.0
23	バナジウム	V	50.94	80	水銀	Hg	200.6
24	クロム	Cr	52.00	81	タリウム	Tl	204.4
25	マンガン	Mn	54.94	82	鉛	Pb	207.2
26	鉄	Fe	55.85	83	ビスマス	Bi	209.0
27	コバルト	Co	58.93	84	ポロニウム	Po	(210)
28	ニッケル	Ni	58.69	85	アスタチン	At	(210)
29	銅	Cu	63.55	86	ラドン	Rn	(222)
30	亜鉛	Zn	65.38*	87	フランシウム	Fr	(223)
31	ガリウム	Ga	69.72	88	ラジウム	Ra	(226)
32	ゲルマニウム	Ge	72.63	89	アクチニウム	Ac	(227)
33	ヒ素	As	74.92	90	トリウム	Th	232.0
34	セレン	Se	78.96 †	91	プロトアクチニウム	Pa	231.0
35	臭素	Br	79.90	92	ウラン	U	238.0
36	クリプトン	Kr	83.80	93	ネプツニウム	Np	(237)
37	ルビウム	Rb	85.47	94	プルトニウム	Pu	(239)
38	ストロンチウム	Sr	87.62	95	アメリシウム	Am	(243)
39	イットリウム	Y	88.91	96	キュリウム	Cm	(247)
40	ジルコニウム	Zr	91.22	97	バークリウム	Bk	(247)
41	ニオブ	Nb	92.91	98	カリホルニウム	Cf	(252)
42	モリブデン	Mo	95.96*	99	アインスタイニウム	Es	(252)
43	テクネチウム	Tc	(99)	100	フェルミウム	Fm	(257)
44	ルロテニウム	Ru	101.1	101	メンデレビウム	Md	(258)
45	ロジウム	Rh	102.9	102	ノーベリウム	No	(259)
46	パラジウム	Pd	106.4	103	ローレンシウム	Lr	(262)
47	銀	Ag	107.9	104	ラザホージウム	Rf	(267)
48	カドミウム	Cd	112.4	105	ドブニウム	Db	(268)
49	インジウム	In	114.8	106	シーボーギウム	Sg	(271)
50	スズ	Sn	118.7	107	ボーリウム	Bh	(272)
51	アンチモン	Sb	121.8	108	ハッシウム	Hs	(277)
52	テルル	Te	127.6	109	マイトネリウム	Mt	(276)
53	ヨウ素	I	126.9	110	ダームスタチウム	Ds	(281)
54	セレン	Xe	131.3	111	レントゲニウム	Rg	(280)
55	セシウム	Cs	132.9	112	コペルニシウム	Cn	(285)
56	バリウム	Ba	137.3	114	フレロビウム	Fl	(289)
57	ラランタン	La	138.9	116	リバモリウム	Lv	(293)

物理量	記号	数値と単位
真空中の高速度	c_0	$299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$
電気素量	e	$1.602\,176 \times 10^{-19}\text{ C}$
ファラデー定数	$F = eN_A$	$9.6485 \times 10^4\text{ C mol}^{-1}$
ボルツマン定数	k, k_B	$1.380\,65 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$ $8.6173 \times 10^{-5}\text{ eV K}^{-1}$
気体定数	$R = kN_A$	$8.314\,47\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ $8.205\,78 \times 10^{-2}\text{ dm}^3\text{ atm K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
プランク定数	h	$6.626\,07 \times 10^{-34}\text{ J s}$
	$\hbar = h/2\pi$	$1.054\,57 \times 10^{-34}\text{ J s}$
アボガドロ定数	N_A	$6.022\,14 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
電子の静止質量	m_e	$9.109\,38 \times 10^{-31}\text{ kg}$
真空の誘電率	ϵ_0	$8.854\,19 \times 10^{-12}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$
	$4\pi_0\epsilon_0$	$1.112\,65 \times 10^{-10}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$
ボーア磁子	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,01 \times 10^{-24}\text{ J T}^{-1}$
ボーア半径	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\,77 \times 10^{-11}\text{ m}$
リュードベリ定数	$R_\infty = m_e e^4/8h^3 c_0 \epsilon_0^2$	$1.097\,37 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$