

- (1) KCl の核間距離は 3.14 Å である。Slater の規則 (遮蔽パラメーターを用いて  $Z_{\text{eff}}$  を近似的に求めること) を用いて、それぞれのイオンの半径を求めよ。
- (2) 主量子数の代わりに「有効主量子数  $n_{\text{eff}}$ 」を用いるとさらに  $IE$  等の計算と実測との一致が向上する。これも遮蔽の効果を取り入れたもので、軌道半径は  $n^2$  程には広がらないという現実に合わせて補正である。特に、 $n$  が大きい領域で効く。 $n_{\text{eff}} = 1.0 (n=1), 2.0 (2), 3.0 (3), 3.7 (4), 4.0 (5), 4.2 (6)$ 。

2・1 Slater の規則を用いて、次の原子のしゃへい定数, 有効核電荷, 第一イオン化エネルギーを計算せよ。

- (1)  ${}_{19}\text{K}$ , (2)  ${}_{23}\text{V}$ , (3)  ${}_{5}\text{B}$ , (4)  ${}_{55}\text{Cs}$

- (3) 一般に AB 二原子分子の結合エネルギーは AA および BB 等核二原子分子の結合エネルギーの相加平均より大きくなる。次の分子のうちでこのずれが大きいのはどれか。それはなぜか。

NO, CO, HF, HBr, IBr, ICl

- (4) CsCl の核間距離は 2.90 Å であり、その双極子モーメントは 10.5 D である。この分子のイオン性を求めよ。

- (5) 次表の結合エネルギー  $D$  を用いて、H 原子と Cl 原子の電気陰性度を求めよ。ただし、F の電気陰性度は 4.0 とする。

Pauling の定義による

表 2・5

	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HF	HCl
$D[\text{kJ mol}^{-1}]$	436	155	243	566	431

- (6)  $\text{O}_2$  の分子軌道の電子配置を、 $\sigma_{1s}^2 \dots$  の様式に従って記せ。次に  $\text{O}^2$  がピラジカルであることを説明せよ。酸素は 8 番原子である。
- (7)  $\text{Mo}_2$  は 6 重結合を持つとされている。関係する軌道を図示し、電子配置を示せ。  
参考:  ${}_{42}\text{Mo}$  の基底電子配置は、 $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$   
(4d と 5s において、Hund 則が支配的になった結果である)
- (8) 単体が示す性質として、金属と (真性) 半導体の違いを、(1) 電導性の温度依存性、(2) バンド、(3) 周期表上の元素の性質の 3 つの立場から、説明せよ。各 1 行程度。
- (9) ゲルマニウムの電導率  $\sigma$  を温度を変えつつ測定し、縦軸に  $\ln \sigma$ 、横軸に  $1/T$  のプロットを描くと、 $-4.35 \times 10^3 \text{ K}$  の勾配をもつ直線となった。このゲルマニウムのバンドギャップは何 eV か。なお、フェルミエネルギーはギャップの丁度真ん中に位置するために、 $2E_a = E_g$  となる。
- (10) (i) アレン ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ) の中央の炭素は結合角が  $180^\circ$  である。両端の水素の空間的配置がわかるように分子構造を描け。その際、中央の炭素の混成状態を明らかにして、 $\pi$  結合の発生する様子を図示すること。unique axis (この場合は分子長軸) を  $z$  軸に選ぶ習慣がある。  
(ii)  $\text{CO}_2$  やケテン ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ) は、アレンと『等電子的 (isoelectronic)』である。酸素原子の混成状態を明らかにして、その非共有電子対の存在を、空間的配置がわかるように描け。
- (11) 次の事柄を、混成軌道の  $s$  性パーセンテージという概念を用いて説明せよ。  
(i) 1,3-ブタジエンの中央の C-C 結合は、ブタンのそれより短い。(半径に言及)  
(ii) アセチレンはアセチリド (カルボアニオン的一种) を作りやすい。(電気陰性度に言及)