

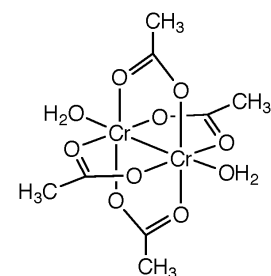
$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$,
 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. 電卓使用可。

【1】水素の 1s 軌道のエネルギーは $-R_\infty$ ($= -110000 \text{ cm}^{-1}$)、軌道半径は a_0 ($= 53 \text{ pm}$) である。水素類似型原子の軌道の半径やエネルギーは、ボーアモデルの一般解とその Z や n の依存性から求めることができる (この依存性を導出するには及ばない)。次のものを定数 R_∞ や a_0 を用いて答えよ。
 (1) H のイオン化エネルギー。 (2) ${}^2\text{He}^+$ イオンで、 $n=3$ から $n=1$ への遷移のエネルギー。 (3) (2) でその光の波長 (文字式でよい)。 (4) ${}^6\text{C}^{5+}$ の主量子数 1 の軌道半径。 (5) C の 第 6 イオン化エネルギー。

【2】累積二重結合化合物で、ジクロロアレン Cl-CH=C=CH-Cl はキラル (カイラル) である。(1) 炭素原子について s と p からなる混成状態を記せ。(2) この分子がキラルであることを図を用いて説明せよ。なお、分子に対称面を置くことができないことと、その分子に対掌体が存在することは同義であり、その場合、その分子はキラルである、という。

【3】

(1) ${}_{24}\text{Cr}$ の (a) 原子および、(b) 2 価陽イオンの基底電子配置を、それぞれ $1s^2 \dots$ の書式に従って記せ。
 (2) $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (右図) の $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間は四重結合であるという考え方がある。18 電子則に基づいて、これを説明せよ。
 (3) この化合物について、分子軌道法によっても $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間が四重結合であることを示すことができる。(a) Cr-Cr 結合方向を z 軸にとり、3d 原子軌道同士の重なりを図示しつつ、 $\sigma, \pi, \delta, \delta^*, \pi^*, \sigma^*$ 結合を定義せよ。配位子場 (結晶場) 分裂はさしあたり無視してよい。等核二原子分子の取り扱いに準じて考えよ。(b) 続いて電子を配置せよ。(c) 最後に結合次数を算出せよ。



$[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

【4】 ${}_{28}\text{Ni}^{2+}$ の錯体は、ほとんどの場合、6 配位八面体構造を有するときには高スピンであり、4 配位正方形構造のときには低スピンであることがわかっている。

(1) 結晶場分裂に基づいて、それぞれの配位構造のときの d 軌道準位を模式的に描け。各軌道にはその名称 ($3d_{z^2}$ など) を記せ。
 (2) それぞれの電子配置について、(1)の解答へスピンを意味する小矢印を用いて記入せよ。それぞれの基底スピン量子数を述べよ。
 (3) 錯体の磁化率測定を行うと、スピン状態に応じて、どのような違いが見出されるか。磁化率の実験値とスピン量子数との関連に触れつつ、解答せよ。

【5】あるハロゲン化アルカリ MX (M はアルカリ金属、X はハロゲン) の格子エネルギーを、以下に示すデータを用いて計算せよ

エネルギー変化 (kJ mol^{-1})

M(s)の昇華: $\text{M(s)} \rightarrow \text{M(g)}$	+79
M(g)のイオン化: $\text{M(g)} \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	+376
$\text{X}_2(\text{g})$ の解離: $\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{X}(\text{g})$	+242
X(g)への電子の付加: $\text{X(g)} + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$	-354
MX(s)の生成: $\text{M(s)} + 1/2\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MX(s)}$	-433

【6】次の語句を 2 行以内で説明せよ。絵を使ってもよい。

- (1) イオン結晶の限界半径比 (2) Mulliken の定義による電気陰性度 (3) 金属的電導挙動
 (4) 変位型強誘電材料 (5) HSAB (6) VSEPR (7) キレート効果 (8) 逆配位 (逆供与)