

電卓（電卓機能に限る）使用可。裏面の原子番号・原子量表および物理定数表を使ってよい。

【1】 (1) Moseley の法則とは何か。

(2) Moseley は、その当時発表されたばかりの Bohr の原子模型と調和させつつ、自らの実験結果を解釈した。下式を参考にして彼の解釈を説明せよ。式中の定数の意味に言及すること。

$$\begin{aligned} \text{K 系列の場合: } \nu^{1/2} &= Q_K \{(3/4)v_0\}^{1/2} & Q_K &= Z - 1 \\ \text{L 系列の場合: } \nu^{1/2} &= Q_L \{(5/36)v_0\}^{1/2} & Q_L &= Z - 7.4 \end{aligned}$$

【2】 次の事柄を、混成軌道の概念を用いて説明せよ。

- (1) 有機化合物の C-H は酸として非常に弱いながらも pKa が見積もられており、メタンとベンゼンでそれぞれ、40 と 37 である。
- (2) エタン、エチレン、アセチレンの C-H 結合長はそれぞれ 1.10、1.09、1.08 Å である。

【3】 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、 $\epsilon_0$  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、

$$M = \boxed{\phantom{000000}} \quad \text{②}$$

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、

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

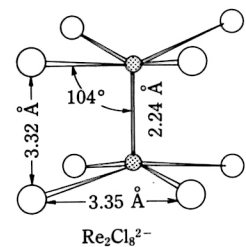
となることを導け。ただし、 $r_e$  は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の平衡イオン間距離である。

- 2) NaCl 結晶の構造を描き、結晶構造において一つの  $\text{Na}^+$  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。

ヒント：自然界では  $U$  の最小が実現される。従って 1) では、①で  $dU/dr=0$  を解く。このときの  $r$  が  $r_e$ 、 $U$  が  $-U_{\text{lat}}$  である。

【4】  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  は右図のような構造をもつ。金属間距離が短く、塩素原子の配座が重なり型になるのは Re 間に 4 重結合性があるためである。

- (1)  $_{75}\text{Re}$  と  $\text{Re}^{3+}$  の電子配置を、 $1s^2\dots$  のように書け。
- (2) 分子軌道準位図を用い、4 重結合を説明せよ。次に、電子配置を  $\sigma_{1s}^2\dots$  の例にならって記せ。簡便のため結晶場を無視して  $\text{Re}_2^{6+}$  で考えよ。準位図も電子配置も、当該結合に関わる軌道部分だけでよい。



【5】  $\text{Al}^{3+}$  とハロゲン化物イオンからなる錯体の安定性は、 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  であるのに対し、 $\text{Ag}^+$  とハロゲン化物イオンからなる錯体の安定性は、 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$  である。

- (1) HSAB の概念に基づいてこれを説明せよ。次の語を用いること：電荷制御、軌道制御
- (2)  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  はそれぞれどちらの傾向を示すか、予想せよ。

【6】 八面体結晶場(配位子場)分裂エネルギー  $\Delta_0$  およびスピン対形成に必要なエネルギー  $P$  について、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  では  $\Delta_0 = 7800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P = 25500 \text{ cm}^{-1}$  であり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  では  $\Delta_0 = 33000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $P = 17600 \text{ cm}^{-1}$  である。(a) 低スピンと高スピンのそれぞれの電子配置を描き、(b) 結晶場安定化エネルギーをそれぞれ  $\Delta_0$  と  $P$  で表し、(c) 最後にそれらの大きさを比較することによりそれぞれの錯体の基底スピン状態を答えよ。

【7】 次の語句を 2 行程度で説明せよ。絵を使ってもよい。

- (1) 球面調和関数
- (2) 電子親和力
- (3) 金属電導性の温度係数
- (4) 不純物半導体
- (5) 有効原子番号または 18 電子則
- (6) 原子価殻電子対反発則
- (7) *fac* と *mer* 異性
- (8) 光電子分光
- (9)  $\alpha$  崩壊
- (10) 共鳴と平衡の違い

原子番号	元 素 名	元素記号	原 子 量
1	水	素 H	1.008
2	ヘリ	ム He	4.003
3	リチ	ウ Li	6.941* <sup>§</sup>
4	ベリ	ム Be	9.012
5	ホ	素 B	10.81
6	炭	素 C	12.01
7	窒	素 N	14.01
8	酸	素 O	16.00
9	フ	素 F	19.00
10	ネ	ン Ne	20.18
11	ナ	ム Na	22.99
12	マグ	ウ Mg	24.31
13	アル	ム Al	26.98
14	ケ	素 Si	28.09
15	リ	ン P	30.97
16	硫	黄 S	32.07
17	塩	素 Cl	35.45
18	ア	ン Ar	39.95
19	カリ	ム K	39.10
20	カル	ム Ca	40.08
21	スカ	ウ Sc	44.96
22	チ	ン Ti	47.87
23	バ	ム V	50.94
24	ク	ム Cr	52.00
25	マ	ン Mn	54.94
26		鉄 Fe	55.85
27	コ	ト Co	58.93
28	ニ	ル Ni	58.69
29		銅 Cu	63.55
30	亜	鉛 Zn	65.38*
31	ガ	ム Ga	69.72
32	ゲ	ム Ge	72.63
33	ヒ	素 As	74.92
34	セ	ン Se	78.96 <sup>†</sup>
35	臭	素 Br	79.90
36	ク	ン Kr	83.80
37	ル	ム Rb	85.47
38	スト	ム Sr	87.62
39	イ	ム Y	88.91
40	ジル	ム Zr	91.22
41	ニ	ン Nb	92.91
42	モ	ム Mo	95.96*
43	テ	ム Tc	(99)
44	ル	ム Ru	101.1
45	ロ	ム Rh	102.9
46	バ	ム Pd	106.4
47		銀 Ag	107.9
48	カ	ム Cd	112.4
49	イ	ム In	114.8
50	ス	ズ Sn	118.7
51	ア	ム Sb	121.8
52	テ	ル Te	127.6
53	ヨ	素 I	126.9
54	キ	ン Xe	131.3
55	セ	ム Cs	132.9
56	バ	ム Ba	137.3
57	ラ	ム La	138.9

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	$h$ $\hbar = h/2\pi$	$6.626\,07 \times 10^{-34}\text{ J s}$ $1.054\,57 \times 10^{-34}\text{ J s}$
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	$\epsilon_0$ $4\pi_0\epsilon_0$	$8.854\,19 \times 10^{-12}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$ $1.112\,65 \times 10^{-10}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$
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	$R_\infty = m_e e^4/8h^3 c_0 \epsilon_0^2$	$1.097\,37 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$