

学生番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の(1)~(3)に答えなさい。

気体水素を通して放電を行なうとき、 H_2 分子が解離してエネルギー的に励起された H 原子ができて、これは離散的な振動数の光を放出する(図 1)。スイスのバルマーは可視領域の吸収線の波数 $\tilde{\nu}$ が次式に合うと指摘した。波数は [①] あたりの波の数であり、波長 λ の逆数である ($\lambda = 1/\tilde{\nu}$)。

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \quad n = 3, 4, \dots$$

この式で示される遷移は現在バルマー系列といわれている。さらに、紫外領域にも線列が発見されてライマン系列となり、赤外領域のパッシェン系列が発見されるに至って、スウェーデンの分光学者リュードベリはすべての線列が次の式に合うことを認めた。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad R_H = 109,677 \text{ cm}^{-1}$$

ここで、 $n_1 = 1$ (ライマン系列)、 $n_1 = 2$ (バルマー系列)、 $n_1 = 3$ (パッシェン系列) であって、それぞれの場合について、 $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2, n_1 + 3, \dots$ である。

分光的な線が生じるのは、原子がある一つのエネルギー準位から別のエネルギー準位へ遷移し、そのエネルギー差を [②] として放出するからである。この説明から、次のボーアの [③] が導かれる。すなわち、原子のエネルギーが ΔE だけ変化すれば、その差は振動数 ν の [②] として運び去られる。プランク定数を h とすると次式が成り立つ。

$$\Delta E = [\text{④}]$$

(1) 文中の [①] ~ [④] に当てはまる語句または記号を記せ。

[① **1cm**], [② **フォトン**], [③ **振動数条件**], [④ **hν**]

(2) ライマン系列の最短波長の遷移の波長 λ を有効数字 2 桁で計算し nm 単位で表せ。ただし、リュードベリ定数 $R_H = 110,000 \text{ cm}^{-1}$ として計算せよ。

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty} \right) = 110000$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{110000 \times 10^2} \text{ (m)} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ (m)} = 91 \times 10^{-9} \text{ (m)} = 91 \text{ (nm)}$$

(3) 図 1 の分解図に示されている(1)~(4)の 4 つのスペクトル系列のうち、(1)~(3)のスペクトル系列の名称を記入せよ。

(1) (**バルマー**) 系列, (2) (**ライマン**) 系列 (3) (**パッシェン**) 系列

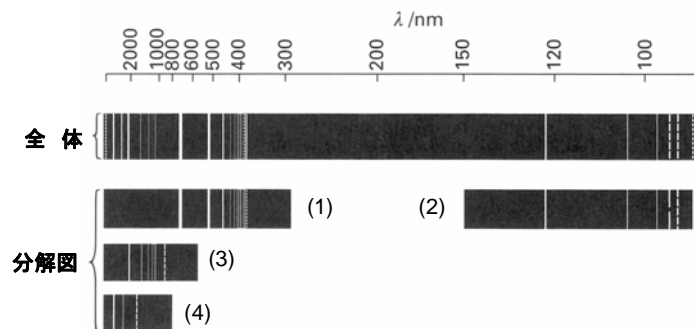


図 1. 水素原子のスペクトル. 実際のスペクトル(全体)と、これを系列(1)~(4)に分解したもの(分解図).

[2] 次の文を読んで、以下の(1)~(3)に答えなさい。

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|---|----|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1s | | | | | | | | | | | | 2p | | | | | 1s |
| 2s | | | | | | | | | | | | 3p | | | | | |
| 3s | | | | | | | | | | | | 4p | | | | | |
| 4s | | 3d | | | | | | | | | | 5p | | | | | |
| 5s | | 4d | | | | | | | | | | 6p | | | | | |
| 6s | | 5d | | | | | | | | | | | | | | | |
| 7s | | 6d | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

図1. 周期表

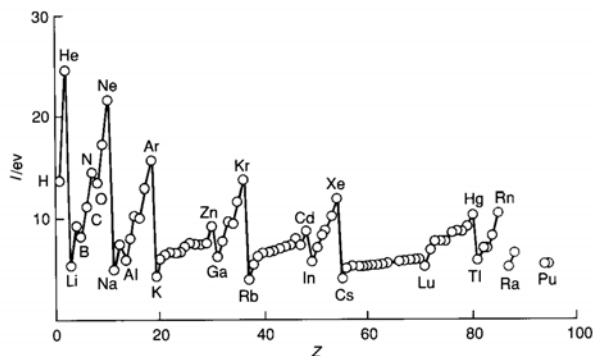


図2. 元素の第1イオン化エネルギー

(1) 次の文中の [①] ~ [④] に当てはまる語句または記号を記せ。

元素を原子量の順番に並べたときに、似た性質を示す元素が周期的に現れる。このような似た性質を持つ元素の周期的現れ方に関する法則を周期律、またその法則が明示されるように元素を表の形に並べたものを周期表(図1)という。18個の族は電子がs, p, dおよびfオービタルを満たしていくときにつくられる元素によって、それぞれs-ブロック元素, p-ブロック元素, d-ブロック元素およびf-ブロック元素に分けられる。s-およびp-ブロック元素は [①] 元素, d-およびf-ブロック元素は [②] 元素と呼ばれる。また, f-ブロック元素のうち第6周期第3族のLaからLuまでの15元素を [③] 元素, 第7周期第3族のAcからLrまでの15元素を [④] 元素という。図2に元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットした図を示す。第1イオン化エネルギーの値は, s-およびp-ブロック元素では一定の周期性を示すが, d-およびf-ブロック元素ではほぼ一定の値を示す。

[① 典型], [② 遷移], [③ ランタノイド], [④ アクチノイド]

(2) s-およびp-ブロック元素では、第1イオン化エネルギーが、同じ周期において周期表の左から右へ行くにつれて大きくなる傾向にある理由と、同じ族において周期表の上から下に行くにつれて小さくなる傾向にある理由を電子配置に基づいて説明せよ。

同じ周期では、周期表の右に行くにつれて核の電荷が大きくなるとともに、同じ副殻の電子数が増えていくので核と価電子の間のクーロン引力が大きくなるためにイオン化エネルギーは大きくなる。同じ族では、周期表の下に行くとき核の電荷は大きくなるが、より外側の副殻に電子が入って行く。内側の電子による遮蔽があるので、核と価電子の間のクーロン引力は徐々に小さくなるためイオン化エネルギーも小さくなる。

(3) 第4周期の最初のいくつかの元素の基底電子配置は次のようである。

19 K [Ar]4s, 20 Ca [Ar]4s², 21 Sc [Ar]3d4s² (原子番号, 元素記号, 最外殻電子配置)

原子番号22番のTiから順番に、23 V, 24 Cr, 25 Mn, 26 Fe, 27 Co, 28 Ni, 29 Cu, 30 Znまでの元素の最外殻電子配置を上例にならって記せ。また、Sc-Cuの第1イオン化エネルギーがほぼ等しい理由を説明せよ。

Ti [Ar]3d²4s², V [Ar]3d³4s², Cr [Ar]3d⁵4s, Mn [Ar]3d⁵4s², Fe [Ar]3d⁶4s², Co [Ar]3d⁷4s², Ni [Ar]3d⁸4s², Cu [Ar]3d¹⁰4s, Zn [Ar]3d¹⁰4s², Sc-Cuの元素はイオン化する際には4s電子が最初に外れるのでイオン化エネルギーはほぼ等しい。

学生番号 () 氏名 ()

[3] 次の文を読み、表 1 の空欄①～⑧にあてはまる適当な数値または文字式を記入せよ。

水素原子の 1 電子波動関数 $\Psi(r\theta\varphi)$ は、3 つの量子数 n, l, m_l を明示して書くと次式のようになる。

$$\Psi(r\theta\varphi) = NR_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta\varphi)$$

ここで、 N は規格化定数、 Y は球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta\varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$ である。3 つの量子数の名称と取り得る値は表 1 の通りである。また、表には 4 番目の量子数 m_s も示してある。

表 1. 量子数 n, l, m_l, m_s の名称と取り得る値

| 記号 | 名称 | 取り得る値 |
|-------|----------|-----------------------------|
| n | ① 主量子数 | ② 1, 2, 3, ... |
| l | ③ 方位量子数 | ④ 0, 1, ..., $n-1$ |
| m_l | ⑤ 磁気量子数 | ⑥ $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ |
| m_s | ⑦ スピン量子数 | ⑧ $+1/2, -1/2$ |

[4] 原子のプディングモデルと惑星型モデルについて説明せよ。また、原子構造が惑星型モデルであることを実験的に証明したラザフォードの散乱実験について説明せよ。

原子のプディングモデル：原子は広がった分布を持つ正電荷の中に負電荷を持つ電子が運動している構造を持つというモデル。このモデルは小粒のフルーツが入ったプディングに例えられてプディング・モデルと呼ばれる。

原子の惑星型モデル：中心に正電荷を持つ核があり、その周囲を電子が回転運動するというモデル。このモデルは太陽系になぞらえて惑星モデルと呼ばれる。

ラザフォードの散乱実験：ラザフォードはアルファ線の金箔での散乱を観察した。その結果アルファ線の大部分は金箔を透過するが、一部が大きな角度で散乱される現象を見いだした。アルファ線が金の原子と衝突する場合、大部分は核から離れたところを通過するので散乱角は小さい。しかし、ごく一部は核のすぐ近傍を通過するので、正電荷同士の強い電氣的斥力が働いて軌道が大きく曲げられ散乱角が大きくなる。これらのことから、原子の中心には正の電荷を持つ重い原子核が存在すると結論付けた。

[5] VSEPR 則 (valence shell electron-pair repulsion; 原子価殻電子対反発則) は次のような規則にしたがって分子の構造を推定する方法である。

(1) 分子 (イオン) は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる。

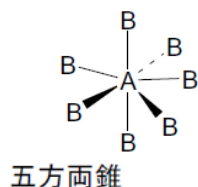
(2) 電子対間の反発は $lp-lp > lp-bp > bp-bp$ の順に強い。

(3) 電子対間の反発はその角度が 90° より十分大きいときには無視できる。

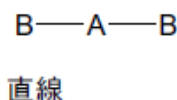
ここで, lp (lone pair) は非共有電子対を, bp (bonding pair) は共有結合電子対を表している。

問(1) VSEPR 則に基づいて, 次の分子の立体的な構造を図示して, 分子の形の名称を記せ。

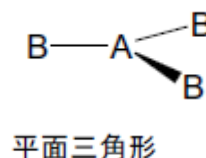
[例] AB_7



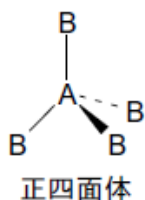
(1) AB_2



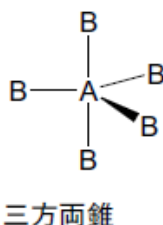
(2) AB_3



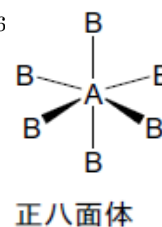
(3) AB_4



(4) AB_5

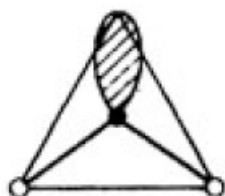


(5) AB_6

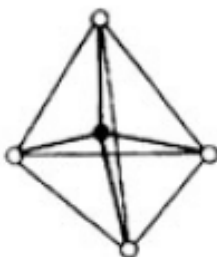


問(2) VSEPR 則に基づいて次の化合物の構造を図示せよ。ただし, 非共有電子対がある場合には, [例] NO_2^- のように斜線で示してはっきりと分かるように図示せよ。

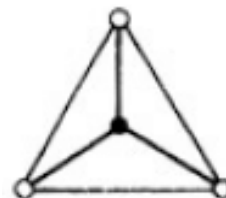
[例] NO_2^-



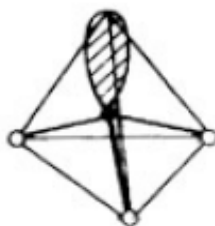
(1) CH_4



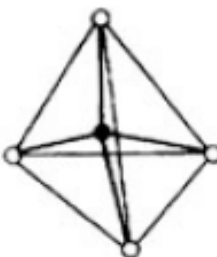
(2) BF_3



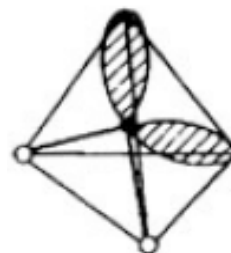
(3) NH_3



(4) NH_4^+



(5) H_2O



学生番号 () 氏名 ()

[6] 次の文を読んで、以下の (1)~(3)に答えなさい。

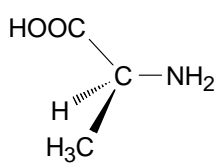
ある物体は、他のものよりも“対称が高い”。球は立方体よりも対称が高いが、それは球では任意の直径のまわりに、好きな角度だけ回転したあとも同じに見えるのに対して、立方体では特定の軸のまわりに決まった角度だけ回転したとき、つまり、たとえば相対する面の中心を結ぶ軸のまわりに 90° , 180° または 270° 回転したとき、あるいは相対する頂点を結ぶ軸のまわりに 120° または 240° 回転したときに限って同じに見えるからである。

物体をある規則に従って移動させた前後で、その物体が同じ配向をとっているとき、この移動を対称操作という。

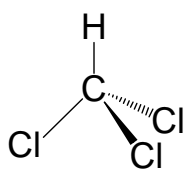
操作名称のみ 3 点、+要素 5 点、+記号 8 点、+図 10 点

(1) 5 種類の対称操作の名称を挙げ、その記号 (シェンフリース) と対称要素を示せ。そして、その対称操作をもつ分子 1 つを選び、分子の名称を示して分子構造を図示せよ。

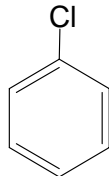
| 対称操作 | 記号 | 対称要素 |
|--------------------------|---------------|------------|
| 1) 恒等(identity) | E | 恒等要素 |
| 2) 回転(rotation) | C_n | n 回回転軸 |
| 3) 鏡映(reflection) | $\sigma(S_1)$ | 鏡面 |
| 4) 対称心による反転(inversion) | $i(S_2)$ | 対称心 (対称中心) |
| 5) 回映(improper rotation) | S_n | n 回回映軸 |



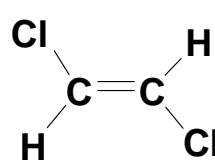
E L-アラニン



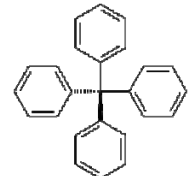
C_3 クロロホルム



鏡面



対称心



S_4 テトラ

クロロベンゼン 1,2-ジクロロエチレン フェニルメタン

(2) キラリティー (対掌性) とは何か. また, エナンチオマー (対掌体) とは何のことか説明せよ.

2 つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき、すなわち右手と左手の関係にあるとき、この両者は対掌体 (エナンチオマー) であるという。また、実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリティー (chirality) と呼び、またこのような分子はキラル (chiral) であるという。実像分子と鏡像分子が一致するときはアキラル (achiral) であるという。

(3) 光学活性とはどういう性質か. また, 光学活性とキラリティーの関係の説明せよ.

水や空気および多くの有機化合物、たとえばエタノールなどの中では、直線偏光は何の変化もなく通過することができるが、ある種の物質の中では偏光面が回転する。このように偏光面を回転させるような物質を光学活性であるという。キラリティーを持つ分子、すなわちキラルな分子は光学活性であり、エナンチオマーの一方が偏光面を右回転させる性質、すなわち右旋性の化合物であるときは、他方のエナンチオマーは左旋性の化合物である。

[7] 次の文を読んで、以下の (1)および(2)に答えなさい。

原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して [①] イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて [②] イオンになりやすいものがある。これら [①] イオンと [②] イオンの間の静電力により形成される結合を [③] 結合という。Na のイオン化エネルギーは 496kJmol^{-1} と小さい。一方、Cl の電子親和力は 348kJmol^{-1} と大きい。したがって、Na は Na^+ に、Cl は Cl^- になりやすい傾向をもち、両者がクーロン引力で結合を作って NaCl となる。クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりにあらゆる方向から集まって [③] 結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を [④] という。 Na^+ と Cl^- は、それぞれ [⑤] 配位をとり、 [⑥] 格子を形成する。

ヘキサアンミンクロム(III)塩化物 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ にみられるような、 [⑦] 結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有結合では、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し、 [⑦] 結合は、電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個 (電子対) 共有することになる。

金属結合は共有結合の特殊な形と考えることができる。通常の共有結合と異なるのは、無数の原子が結合していることと、結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく、多数の原子内に共有されており、自由に動ける (自由電子) という点である。金属の構造には、立方最密充填 (ccp)、六方最密充填 (hcp)、体心立方 (bcc) などがある。

(1) 文中の [①] ~ [⑦] に当てはまる語句または記号を記せ。

[① 陽], [② 陰], [③ イオン], [④ 配位数]
[⑤ 6], [⑥ 面心立方], [⑦ 配位]

(2) 立方最密充填 (ccp) 構造および六方最密充填 (hcp) 構造について簡単に説明せよ。

球を平面上に密にならべ、1段目の3つの球で構成されるくぼみに2段目の球を置くところまでは六方最密構造と立方最密構造は同じである。1段目の3つの球と2段目の3つの球の合計6個の球から構成される正八面体型の空隙ができるが、この空隙の上に3段目の球を置くと、1, 2, 3段目の並び方が重ならない。そして、4段目が1段目と重なる。この (1, 2, 3, 1, 2, 3, ...) となる並べ方を立方最密構造という。一方、1段目の1つの球と2段目の3つの球の合計4個の球から構成される正四面体型の空隙ができるが、この空隙の上に3段目の球を置くと、3段目の並び方が1段目と重なる。この (1, 2, 1, 2, ...) となる並べ方を六方最密構造という。

