

2010/08/02

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、 $\text{H}_2$ 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。波数は波長  $\lambda$  の逆数であり ( $\lambda = 1/\tilde{\nu}$ )、通常

[ ① ] あたりの波の数で表わす。

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

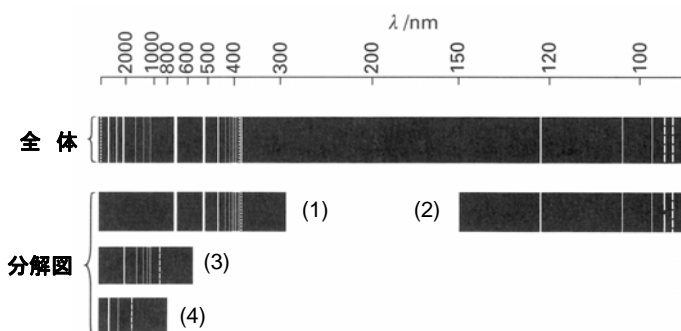


図 1. 水素原子のスペクトル. 実際のスペクトル(全体)と、これを系列(1)~(4)に分解したもの(分解図).

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。

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

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。

分光学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、次のボーアの振動数条件が導かれる。すなわち、原子のエネルギーが  $\Delta E$  だけ変化すれば、その差は振動数  $\nu$  の [ ② ] として運び去られる。[ ③ ] 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 **プランク** ], [④  **$h\nu$**  ]

(2) パッシェン系列の最短波長の遷移の波長  $\lambda$  を有効数字 2 桁で計算し nm 単位で表わせ。ただし、計算を簡単にするためにリュードベリ定数  $R_{\text{H}} = 110,000 \text{cm}^{-1}$  として計算せよ。

$$\tilde{\nu} = R_{\text{H}} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{\infty} \right) = \frac{110000}{9}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{9}{110000 \times 10^2} \text{(m)} = 8.2 \times 10^{-7} \text{(m)} = 820 \times 10^{-9} \text{(m)} = 820 \text{(nm)}$$

(3) (2) で求めたパッシェン系列の最短波長の遷移の波長  $\lambda$  を持つ光は紫外光、可視光、赤外光のうちどれに分類されるか答えよ。 **赤外光**

[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															
4f																	
5f																	

図2. 周期表

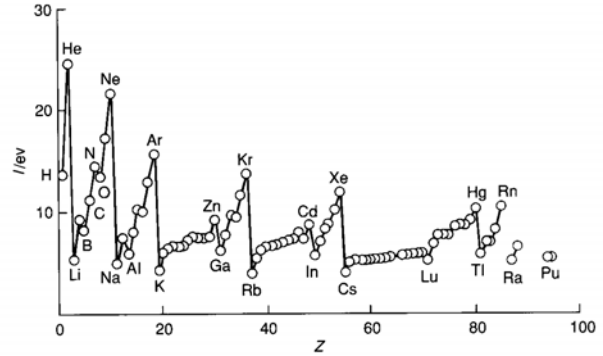


図3. 元素の第1イオン化エネルギー

元素の周期表を図2に示す。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3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) 文中の [ ① ] ~ [ ④ ] に当てはまる語句または記号を記せ。

[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]4s<sup>2</sup>, 21 Sc : [Ar]3d4s<sup>2</sup> (原子番号, 元素記号, 原子価電子配置)。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までの元素の原子価電子配置を上例にならって記せ。ここで, [Ar] はArの基底電子配置を示している。

22 Ti :

23 V :

24 Cr :

25 Mn :

26 Fe :

27 Co :

28 Ni :

29 Cu :

30 Zn :

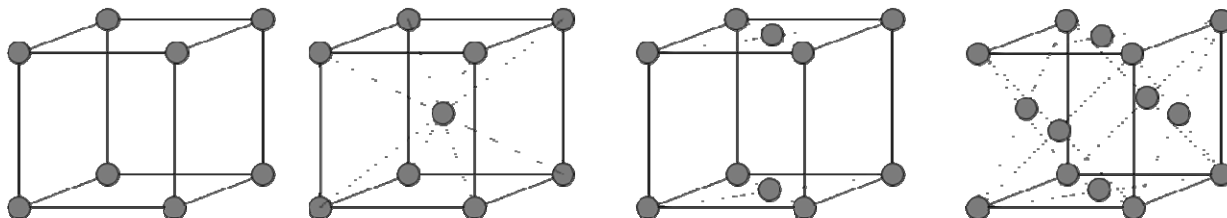
また, Sc から Cu までの第1イオン化エネルギーがほぼ同じ大きさである理由を説明せよ。

学生番号 ( ) 氏名 ( )

[3] 次の文を読み、以下の(1)~(3)に答えなさい。

結晶は規則的に繰り返す“構造の要素”からできていて、この構造の要素は原子であったり、分子であったりする。空間格子は、これらの図形の位置を表す点で構成される図形である。空間格子は点が三次元的に無限に配列したものであり、結晶の基本構造を決めている。単位胞は仮想的な平行六面体であって、並進によって繰り返される図形の一単位を含む。単位胞は、(壁を構成するレンガのような) 基本的な単位であって、これから並進の変位だけによって結晶全体が形成されるものと考えることができる。単位胞は、ふつう隣り合う格子点を直線で結んでつくる。このような単位胞を単純単位胞という。場合によっては、中心または二つの相対する面上にも格子点がある。無限個の異なる単位胞によって同じ格子を示すことができるが、ふつうは辺が最も短く、また辺同士が互いにできるだけ垂直に近くなるものを選ぶ。単位胞の辺の長さを  $a$ ,  $b$ ,  $c$  で表し、それらの間の角度を  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  で表す。単位胞は、それが持っている回転対称要素に注目して、七つの結晶系に分類される。三次元では、異なる空間格子は14個しかなく、ブラベ格子という。

(1) 単位胞には、単純単位胞 [P] の他に I, C および F の 4 種類がある。単純単位胞の例にならって、I, C および F 単位胞の名称を [ ] 内に記入せよ。ここで、I, C および F は単位胞の略号である



[例: 単純] 単位胞 (P) [ 体心 ] 単位胞 (I) [ 底心 ] 単位胞 (C) [ 面心 ] 単位胞 (F)  
(「底心」を「底」と書き間違えていましたので訂正しました。)

(2) 正方晶系では、 $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  であり、ブラベ格子の中には4種類の単位胞のうちP単位胞とI単位胞がある。正方F単位胞がブラベ格子のなかに含まれない理由を、図を描いて説明せよ。

正方面心胞は格子定数  $a$  が  $a/\sqrt{2}$  である正方体心胞と同じであるから。

(この解答例では、図を省略していますが、試験の際には必ず図を描いてください)

[4] 次の文を読み、以下の(1)~(3)に答えなさい。

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  $90^\circ$  より十分大きいときには無視できる。

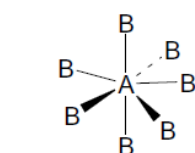
ここで、lp (lone pair) は非共有電子対を、bp (bonding pair) は共有結合電子対を表している。

(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)  $AB_3$



五方両錐

(3)  $AB_4$

(4)  $AB_5$

(5)  $AB_6$

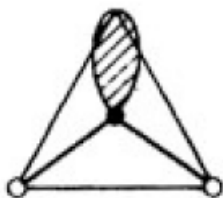
(2) VSEPR 則に基づいて次の化合物の構造を図示せよ。ただし、非共有電子対がある場合には、

[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 ( )

[5] 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  $90^\circ$ 、 $180^\circ$  または  $270^\circ$  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  $120^\circ$  または  $240^\circ$  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。

(1) 5種類の対称操作の名称を挙げ、その記号(シェーンフリース)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。

(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。

(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。

[6] 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  $496\text{kJmol}^{-1}$  と小さい。一方、Cl の電子親和力は  $348\text{kJmol}^{-1}$  と大きい。したがって、Na は  $\text{Na}^+$  に、Cl は  $\text{Cl}^-$  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  $\text{NaCl}$  となる。クーロン力には方向性がないので、 $\text{Cl}^-$  は  $\text{Na}^+$  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。  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  は、それぞれ [ ⑤ ] 配位をとり、 [ ⑥ ] 格子を形成する。

ヘキサアンミンコバルト(III)塩化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 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、自由に動けるという点である。この電子を [ ⑧ ] という。

(1) 文中の [ ① ] ~ [ ⑧ ] に当てはまる語句または記号を記せ。

[①                    ], [②                    ], [③                    ], [④                    ]  
[⑤                    ], [⑥                    ], [⑦                    ], [⑧                    ]

(2) 正八面体型6配位の金属錯体に、2種類またはそれ以上の配位子があるとき、構造異性体、立体異性体など様々な異性体が存在する。たとえば、 $\text{ML}_3\text{X}_3$ 型錯体(LとXは異なる配位子)の立体異性体には fac-異性体と mer-異性体が存在する。facはfacial(表面の)、merはmeridional(子午線の)の略である。

$[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ の fac-異性体と mer-異性体を図示して、fac-異性体と mer-異性体の立体的な違いについて説明せよ。