

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。波数は波長 λ の逆数であり ($\lambda = 1/\tilde{\nu}$)、通常 [①] あたりの波の数で表わす。

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

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 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。[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] , [②] , [③] , [④]

(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 $R_H = 110,000 \text{ cm}^{-1}$ として計算せよ。

(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) () 系列, (2) () 系列 (3) () 系列

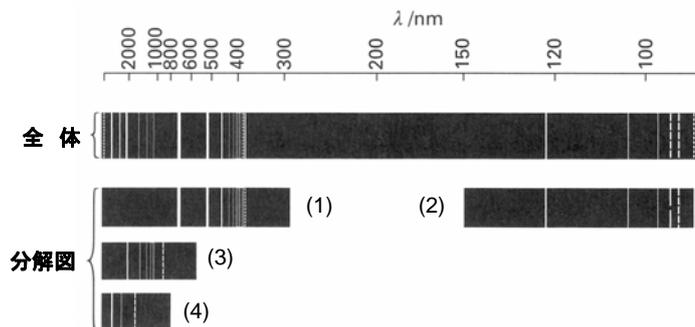


図 1. 水素原子のスペクトル. 実際のスペクトル(全体)と、これを系列(1)~(4)に分解したもの(分解図).

学生番号 () 氏名 ()

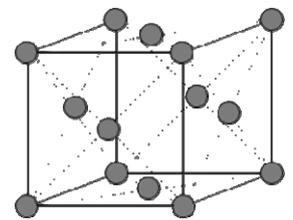
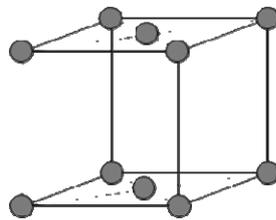
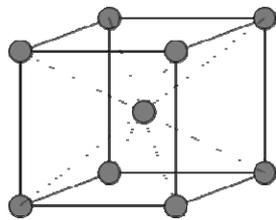
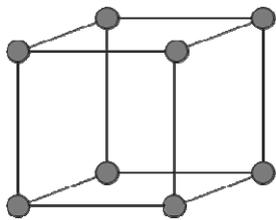
[3] 次の文を読み、以下の(1)~(3)に答えなさい。

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。[①] 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。[①] 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、[②] 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 [②] 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 α , β , γ 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、[③] 個の結晶系に分類される。三次元では、異なる [①] 格子は [④] 個しかなく、ブラベ格子という。

(1)文中の [①] ~ [④] に当てはまる語句、数字または記号を記せ。

[①], [②], [③], [④]

(2)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) [] 単位胞(I) [] 単位胞(C) [] 単位胞(F)

(3) 立方晶系では、 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ であり、ブラベ格子の中には 4 種類の単位胞のうち P, I, F の 3 種類の単位胞がある。立方 C 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。

[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° より十分大きいときには無視できる。

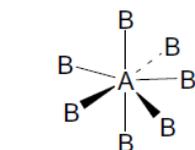
ここで、lp (lone pair) は非共有電子対を、bp (bonding pair) は共有結合電子対を表している。

(1) VSEPR 則に基づいて、次の分子の立体的な構造を図示して、例と同じように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

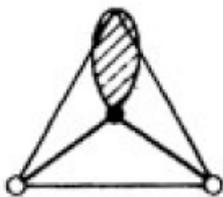
(5) AB_6

(2) VSEPR 則に基づいて次の化合物の構造を推定して図示せよ。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 ()

選択問題 [5 A] あるいは [5 B] のどちらか一方だけを選択して答えよ。選択する問題の番号を○印で囲みなさい。解答するのはどちらか一方だけです。両方解答してあった場合はゼロ点とします。

[5 A] 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。

(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。

【5B】 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、自由に動けるといふ点である。この電子を [⑧] 電子という。

(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) 右の図4を参考にして、立方最密充填(ccp)構造および六方最密充填(hcp)構造について説明せよ。

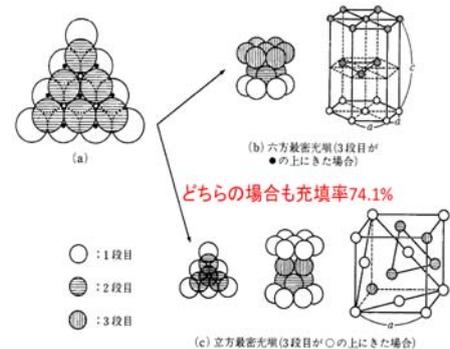


図4. 立方最密および六方最密充填構造