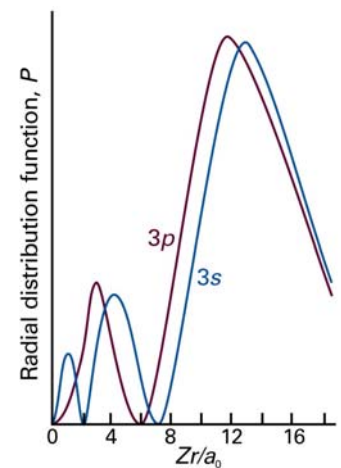


番号 () 氏名 ()

[1] 次の文を読んで、以下の問1～問4に答えよ。

水素型原子とは異なり、多電子原子では $2s$ オービタルと $2p$ オービタルは縮退していない。ある与えられた殻において、 s オービタルは一般に p オービタルよりもエネルギーの低いところにある。多電子原子中の電子は存在する他の全ての電子からのクーロン反発を受ける。もし電子が原子核から距離 r のところであれば、それが受ける反発力は、原子核の位置にあって半径 r の球の内部にある電子の全電荷に等しい大きさを持つ負の点電荷で表すことができる。この負の点電荷は電子のあらゆる位置にわたって平均すると、原子核の全電荷を Z_{eff} から $Z_{\text{eff}}e$ に引き下げる働きをする。ここで、 Z は原子番号、 e は電気素量であり、 Z_{eff} を [①] という。このとき、電子は [②] された核電荷のもとにあり、 Z と Z_{eff} の差を [②] 定数 σ という。すなわち、 $Z_{\text{eff}} =$ [③] である。ここで、[②] 定数は s 電子と p 電子で異なる。

図1. $3s$ 電子と $3p$ 電子の動径分布関数

問1. 文中の [①] ～ [③] に当てはまる語句、記号または式を記せ。

- ① []
 ② []
 ③ []

表1. 炭素原子の [②] 定数と [①]

元素	Z	オービタル	[②] 定数 σ	[①] Z_{eff}
C	6	$1s$	0.3273	5.6727
		$2s$	2.7834	3.2166
		$2p$	2.8642	3.1358

問2. 多電子原子では、ある与えられた殻に

において、 s オービタルは一般に p オービタルよりもエネルギーの低いところにある理由を説明せよ。

問3. 原子番号3のリチウム Li の最外殻電子の [①] は $Z_{\text{eff}} = 1.3$ と小さな値である。このことから、リチウムは低い第1イオン化エネルギーを持ち、その最外殻の電子は容易に取り除けることを説明せよ。

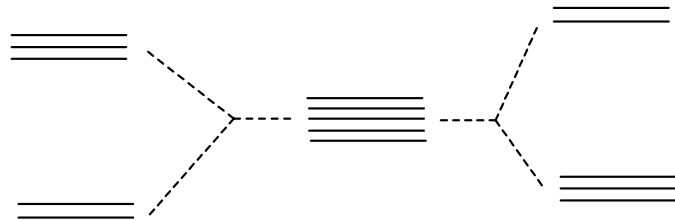
問4. 原子番号 $Z=6$ である炭素原子の各オービタルの [②] 定数と [①] を表1に示す。各電子のエネルギーは $1s \ll 2s < 2p$ の順であることを説明せよ。

[2] 次の文を読んで、問1および問2に答えよ。

3d 遷移金属原子が配位子によって取り囲まれている状態、すなわち金属錯体を考えよう。自由イオンの場合は3d オービタルの5つのエネルギー状態は縮重しているが、金属錯体の中心原子の電子状態は、周りの配位子の静電場の影響を受ける。そのため3d オービタルのエネルギー状態の縮重が解けて e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)および t_{2g} (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy})の2つに分裂する。これを配位子場分裂という。ここで、 e_g および t_{2g} はオービタルの対称性を表わす記号である。

問1 3d オービタル(d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy})の概形を示せ。座標軸を示してx, y, z 方向が分かるようにせよ。

問2 遷移金属錯体におけるd オービタルの配位子場分裂を図3に示す。四配位正四面体錯体の場合と六配位正八面体錯体の場合では、配位子場分裂の様子がどのように違うか説明せよ。



四配位正四面体錯体 自由イオン 六配位正八面体錯体

図2. 遷移金属錯体におけるd オービタルの配位子場分裂

[3] 次の文を読み、以下の問1および問2に答えなさい。

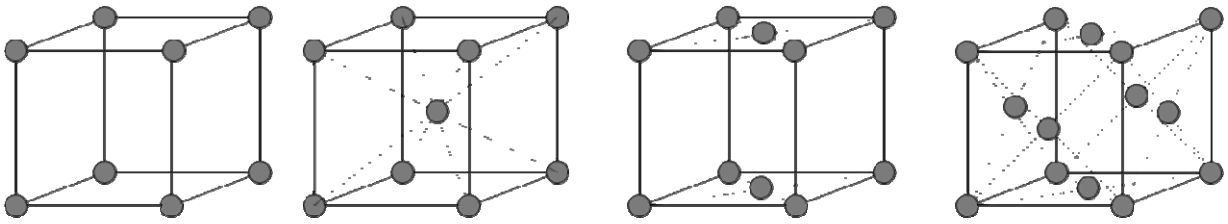
結晶は規則的に繰り返す“構造の要素”からできていて、この構造の要素は原子であったり、分子であったりする。格子は、これらの図形の位置を表す点で構成される図形である。空間格子は点が三次元的に無限に配列したものであり、結晶の基本構造を決めている。単位胞は仮想的な平行六面体であって、[①]によって繰り返される図形の一単位を含む。単位胞は、(壁を構成するレンガのような) 基本的な単位であって、これから [①] の変位だけによって結晶全体が形成されるものと考えることができる。単位胞は、ふつう隣り合う格子点を直線で結んでつくる。このような単位胞を単純単位胞という。場合によっては、中心または二つの相対する面上にも格子点がある。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 [②] 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、異なる空間格子は [④] 個しかなく、[⑤] 格子という。

問1 文中の [①] ~ [⑤] に当てはまる語句または数字を記せ。

- ① [], ② [], ③ [],
 ④ [], ⑤ []

問2 単位胞には、図3に示すように単純単位胞を含めて4種類ある。

(1) 単純単位胞の例にならって、次の単位胞の名称を [] 内に記入せよ。括弧内のアルファベット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)

図3. 4種類の単位胞

(2) 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単位胞、I単位胞とF単位胞がある。立方C単位胞がブラベ格子の中に含まれない理由を、図を描いて説明せよ。

[4] 配位化合物の異性体は、大きく分けると、構造異性体と立体異性体の2種類に分けることができる。さらに、立体異性体の中の光学異性体の例としては、 $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ がある。ここで、en はエチレンジアミン $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ を表しており、図4の構造式ではN-Nで表してある。(1)～(6)のうち、光学異性体のペアは何組あるか、また何番と何番が答えよ。

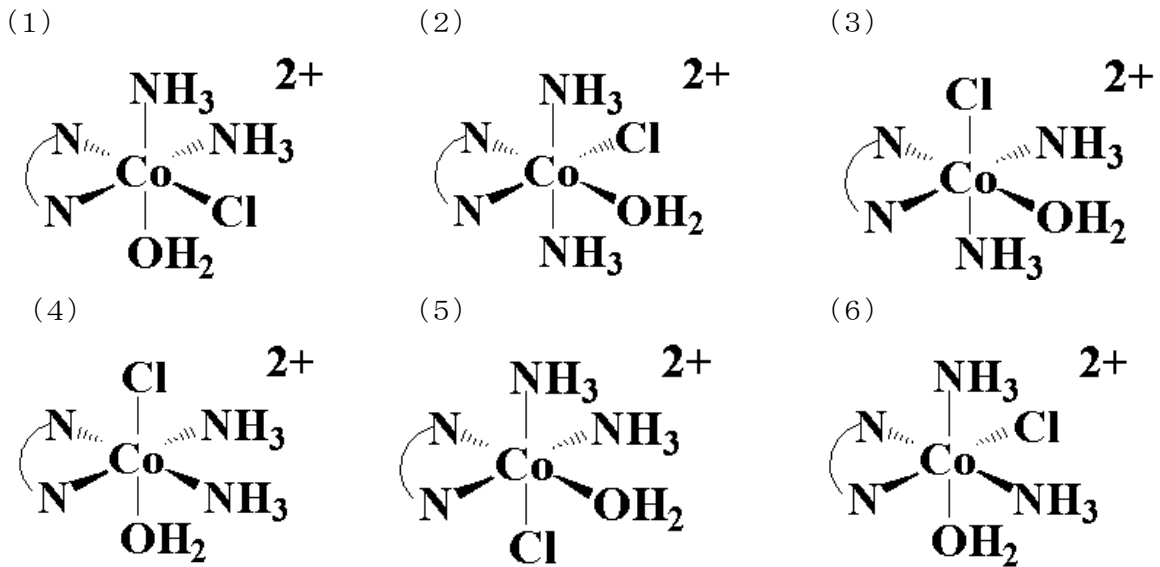


図4 $[\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^{2+}$ の異性体

光学異性体のペアの数 [組],
 []と[], []と[], []と[]

[5] 次の文を読んで、文中の [①] ～ [⑦] に当てはまる語句または数字を記せ。

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。

問(1) 文中の [①] ～ [⑦] に当てはまる語句または記号を記せ。

[①], [②], [③], [④]
 [⑤], [⑥], [⑦]