

問題1 以下の文章を読み(あ)～(お)には下の選択肢の中から最も適当な語句や表式を選びなさい。
また、(3)、(7)には有効数字3桁の数値を、(1)、(2)、(4)～(6)には e , ϵ_0 , r_e などの本文の記号を用いた
計算式を入れなさい。特に、+と-の符号には注意すること。

正イオンとなって希ガスの電子配置をとる原子と、負イオンとなって希ガスの電子配置をとる原子
は、(あ)引力によって(い)結合を形成する。(い)結合を形成する2原子分子として、NaClを考
える。

2原子間の核間距離 r が無遠慮($r=\infty$)に離れたNa原子とCl原子の原子対のエネルギーを0とす
ると、核間距離 $r=\infty$ でのイオン対 Na^+Cl^- のポテンシャルエネルギー $V(r=\infty)$ は、Na原子のイオン化エ
ネルギー $\text{IE}(\text{Na})$ とCl原子の電子親和力 $\text{EA}(\text{Cl})$ を用いて、 $V(r=\infty) = (1)$ と表される。

次に、イオン対の核間距離を $r=\infty$ からある距離 r に近づけると、(あ)引力による安定化を受け、そ
の大きさは(2)と書ける。したがって、ある距離 r における原子対とイオン対のエネルギー差 ΔE は、
(1)を含めて、以下のように表される。

$$\Delta E = (1) + (2) \quad \dots \text{[式 a]}$$

Na原子のイオン化エネルギーは5.14 eV、Cl原子の電子親和力3.62 eVであることを用いて、[式 a]
から ΔE が0となる核間距離 $r=r_e$ を求めると、(3) Åとなる。すなわち、Na原子およびCl原子の
核間距離 r を(3) Åよりも小さくすると、(う)移動が起こり(え)結合性が増す。

そして、核間距離 r をさらに小さくすると、ある核間距離 r 以下では(お)による強い交換反発力
が働く。この交換反発エネルギー $V_{\text{ex}}(r)$ は B 及び ρ の二つのパラメータを用いて、 $V_{\text{ex}}(r) = B \exp(-r/\rho)$ と
表される。したがって、[式 a]に $V_{\text{ex}}(r)$ の項を加えると、以下の[式 b]のように表される。

$$\Delta E = (1) + (2) + B \exp(-r/\rho) \quad \dots \text{[式 b]}$$

イオン対 Na^+Cl^- の平衡核間距離 r_e とすると、核間距離 $r=r_e$ において、[式 b]の ΔE が極小となる
ことから、 $B = (4)$ と書ける。したがって、[式 b]に $r=r_e$ と $B = (4)$ を代入すると、

$$\Delta E = (1) + (5) [1 - (6)] \quad \dots \text{[式 c]}$$

となり、 $r=r_e$ における ΔE を表す[式 c]が得られる。この[式 c]に $r_e = 2.36$ Å、 $\rho = 0.288$ Åを代入
して ΔE の極小値を求めると(7) eVとなり、これは2原子分子NaClの結合エネルギーに相当する。

【(あ)～(お)に用いる選択肢】但し、同じ語句を何度選んでも良い。

ボーア理論、水素、分子内、クーロン、共有、フントの法則、分子間、配位、パウリの排他原
理、エネルギー、イオン、軌道、電子、波動方程式 (←ここまで選択肢)

問題1の解答欄 注意：計算の途中経過の詳細を記すこと。

細かな解説は別紙配布の補助プリントを必ず参照すること

(あ) クーロン (い) イオン (う) 電子 (え) イオン (お) パウリの排他原理

$$1 \quad \text{IE}(\text{Na}) - \text{EA}(\text{Cl}) \quad 2 \quad \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad 3 \quad 1.52 \times 1.60 \times 10^{-19} = e^2 / (4\pi\epsilon_0 r) \quad r = 0.947 \text{ (nm)} = \underline{9.47 \text{ (\AA)}}$$

$$4 \quad \text{[式 b]を一回微分してまとめる。} \quad B = \frac{\rho e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e^2} \exp\left(\frac{r_e}{\rho}\right)$$

$$5 \cdot 6 \quad B \text{ を代入してまとめると} \quad 5 \quad \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \quad 6 \quad \frac{\rho}{r_e}$$

$$7 \quad -3.84 \text{ } (-3.83 \text{ 及び } -3.85 \text{ でも可})$$

問題 2 ポーリングの経験的な定義に基づき、H と F から HF が生成するとき、H の電気陰性度を求めよ。但し、F の電気陰性度は 4.00 ($\chi_F = 4.00$)、また、それぞれの結合エネルギーは $D_{\text{H}_2} = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{\text{F}_2} = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{\text{HF}} = 563 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

$$\sqrt{\frac{\Delta_{AB}}{96.49}} = |\chi_A - \chi_B| \quad \Delta_{AB} = D_{AB} - \frac{1}{2}(D_{AA} + D_{BB})$$

上式に $D_{AA} = D_{\text{H}_2} = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{BB} = D_{\text{F}_2} = 157 \text{ kJ mol}^{-1}$, $D_{AB} = D_{\text{HF}} = 563 \text{ kJ mol}^{-1}$ を代入すると、 $|\chi_A - \chi_B| = 1.66$ であり、 $\chi_F - \chi_H = 1.66$ したがって、 $\chi_H = \underline{2.34}$ となる。

問題3 塩素とヨウ素の電気陰性度をそれぞれ $\chi_{\text{Cl}} = 3.16$ 、 $\chi_{\text{I}} = 2.50$ として以下の設問に答えなさい。導出過程を必ず示すこと。

- (1) 二つの原子 A、B の電気陰性度の差は、A、B からなる分子 AB の解離エネルギー D_{AB} と分子 AA および分子 BB の解離エネルギー D_{AA} および D_{BB} の平均値との差に依存する。次の解離エネルギーを用いて分子 ClI の解離エネルギーを求めなさい。 $D(\text{Cl-Cl}) = 239 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $D(\text{I-I}) = 149 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (2) ハロゲン化水素 HX 分子の双極子モーメントの大きさは H と X の電気陰性度の差の絶対値に比例するものとする。 $\chi_{\text{H}} = 2.10$ 、HCl 分子の双極子モーメントを 1.11 D として、HI 分子の双極子モーメントの大きさを D(デバイ)単位で求めなさい。
- (3) HI の結合距離は 0.1604 nm である。HI のイオン結合の度合いは何%か答えなさい。

解答

- (1) イオン結合の寄与： $96.5 \times (3.16 - 2.50)^2 = 42.0 \text{ kJ/mol}$
したがって、解離エネルギーは $42.0 + 239/2 + 149/2 = \underline{236 \text{ kJ/mol}}$

- (2) $1.11 \times [(2.50 - 2.10)/(3.16 - 2.10)] = \underline{0.419 \text{ D}}$

- (3) $0.419 / (4.80 \times 1.604) = \underline{5.44\%}$