

問 1. 化学的に類似した分子の沸点は, 通常分子量の大きいものや, 周期表の下の元素からなるものほど高くなる. 例えばヘキサン(C_6H_{14})の沸点はペンタン(C_5H_{12})より高いし, ハロゲン類の沸点は $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$ である. ところが第 15 族および第 16 族の水素化物では, 以下に示すようにいずれも第二周期の化合物(NH_3 および H_2O)の沸点が, 第三周期の化合物(PH_3 および H_2S)の沸点より極端に大きくなっている. 第二周期の化合物の沸点がきわめて高い事, それに比べ第三周期になったとたんに沸点が大きく下がることの原因を, 電気陰性度の違いを考慮に入れて説明せよ. (配点 10 点)

参考: 沸点一覧

第 15 族の水素化物 NH_3 : $-33\text{ }^\circ\text{C}$, PH_3 : $-88\text{ }^\circ\text{C}$, AsH_3 : $-55\text{ }^\circ\text{C}$, SbH_3 : $-17\text{ }^\circ\text{C}$

第 16 族の水素化物 H_2O : $100\text{ }^\circ\text{C}$, H_2S : $-61\text{ }^\circ\text{C}$, H_2Se : $-42\text{ }^\circ\text{C}$, H_2Te : $-2\text{ }^\circ\text{C}$

問 2. 周期表において, 下に移動した場合と左右に移動した場合の元素の性質の変化には明らかな傾向が存在する. これに関し, 以下の問に答えよ.

(a) 例えば第 1 族元素を例にとり, $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ と周期表を下に移動していった際にイオン化傾向(+1 価へのなりやすさ)や反応性にどんな変化が起きるのかを述べよ. またそのような変化の原因を説明せよ. (4 点)

(b) 例えば Li から F までの第二周期の元素を考えたとき, 周期表を右に移動した際にどのような変化が起こるか? 全原子に関して個別に述べる必要は無く, 右に移動すると, 例えば第一イオン化エネルギー(最外殻電子を 1 つ引き抜くのに必要なエネルギー), 電気陰性度, 原子半径などにどのような変化が起きるかの全体的な傾向に関して記せばよい. (4 点)

(c) 周期表を右に移動した際にそのような変化が起きる理由を, 隣り合った二つの元素である C と N に対しスレーターの規則を適用した結果をもとに, 簡単に説明せよ. (5 点)

問 3. 第 1 族元素である Li , Na , K , Rb , Cs の 5 種類の元素のカチオン(M^+)に関し,

(a) 小さなアニオンであるフッ化物イオンとの塩(M^+F^-)5 種類を, 水への溶解度が高い順に並べよ(4 点)

(b) 大きなアニオンであるヨウ化物イオンとの塩(M^+I^-)の場合は, この順序はどうなるか?(4 点)

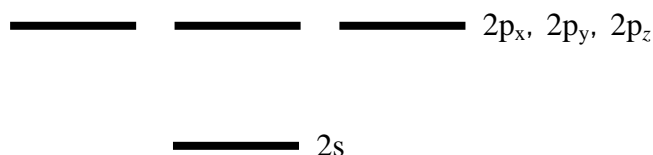
(c) 上記の二つの順序が異なる理由を説明せよ. ただしここで, カチオンの半径を r_c , アニオンの半径を r_a としたときに, 結晶中の格子エネルギー E_1 と, 水中での水和エネルギー E_2 はそれぞれ

$$E_1 \propto -\frac{1}{r_c + r_a} \qquad E_2 \propto -\left(\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_a}\right)$$

に比例すると考えて良い. (6 点)

問 4. 窒素分子 N_2 は非常に安定であるが、周期表の一つ下のリンを用いた P_2 や、もう一つ下のヒ素からなる As_2 はそれほど安定では無い。なぜ N_2 は安定なのか、そしてなぜ P_2 や As_2 はあまり安定で無いのかを説明せよ。(10 点)

問 5. 以下の図は、酸素原子の最外殻軌道を、縦軸をエネルギーとして描いたものである。



2s 軌道は低いエネルギーを持ち、3つの 2p 軌道が同じエネルギーであることがわかる。さて、この酸素原子が 2 つ結合すると酸素分子を形成する。この時、以下の間に答えよ。

(a) 酸素分子 (O_2) の分子軌道がどのようになっているのか、上図と同じように縦軸をエネルギーとして表せ。1s 軌道から生まれる分子軌道は無視してよく、2s 軌道、2p 軌道から作られる分子軌道だけを書けば良い。(4 点)

(b) 書いた軌道全てに対し、元の酸素原子のどの軌道とどの軌道が組み合わさってできているのかを書き込め。例えば、一つの酸素原子の 2s 軌道と、もう一つの酸素原子の 2p_x 軌道からできているのなら、(2s+2p_x) などと書けば良い。なお、2 つの酸素原子を結ぶ方向(結合軸方向)を z 方向とする。(4 点)

(c) 書いた軌道に電子を書き込み(その際、スピンもわかるよう矢印として書き込むこと)、酸素分子の電子配置を示せ。またそれを利用し、酸素分子が磁性を持つことを説明せよ。(4 点)

問 6. ハロゲン分子の結合エネルギー(正しくは、結合解離エンタルピー)は以下の通りである。

F_2 : 159 kJ/mol, Cl_2 : 243 kJ/mol, Br_2 : 193 kJ/mol, I_2 : 151 kJ/mol (数字が大きい方が結合が強い)

通常、周期表の下の元素ほど結合距離が長く結合エネルギーは小さくなるのだが、ハロゲン分子の場合 F_2 の結合エネルギーが Cl_2 に比べて小さく、結合が弱い事がわかる。この理由を説明せよ。(10 点)

問 7. 第 18 族元素(希ガス元素)は非常に反応性が低く、アニオンにもカチオンにもなりにくく、他の原子との結合もほとんど作らない。この理由に関し、以下の間に答えよ。

(a) 原子番号 18 番の Ar を例として、正イオンにも負イオンにもなりにくいことを、スレーターの規則を使いイオン化しやすい前後の元素(負イオンになりやすい Cl と、正イオンになりやすい K)と比較することで説明せよ。なお Ar の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$ である。(6 点)

(b) 希ガス元素は安定な結合を作りにくい。ここでは He_2 という仮想的な分子を考え、この分子の分子軌道とそこでの電子配置を使い、安定な分子にはならないことを説明せよ。(5 点)

回答 & 解説

問 1 回答例:

周期表の右上に位置する酸素や窒素原子は電気陰性度が非常に大きく、水素との結合が大きく分極している。このため近くの分子との間で水素結合を作ることができ、これが分子を強く引き留め沸点を高くしている。

解説:

結合が強く分極した結果、酸素や窒素原子は負に、水素原子は正に帯電し、隣接する分子との間で O-H ……O のような水素結合を作る事が知られている。これが分子間を強く結びつけるため、沸点が高くなっている。一方、周期を一つ下がった硫黄やリンは電気陰性度が水素原子とほとんど差が無く、分極は生じない。このため水素結合もほとんど発生せず、分子は比較的自由に飛び出すことが可能となる。

問 2 回答例:

(a) 周期表を下に下がるほどカチオンになりやすくなり、反応性が上がる。これは最外殻軌道の主量子数が増え電子が原子核から遠くなるために、電子を引き留めておく引力が弱くなるためである。

(b) 周期表を右に行くほどイオン化エネルギーや電気陰性度は増え、原子の半径は小さくなる。

(c) 炭素原子と窒素原子にスレーターの規則を適用すると、最外殻電子に対する有効核電荷は以下のよう求められる。

$$\begin{aligned} \text{炭素: } & 6(\text{原子核の電荷}) - 0.85 \times 2(1s \text{ の電子による遮蔽}) - 0.35 \times 3(2s, 2p \text{ の電子による遮蔽}) \\ & = +3.25 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{窒素: } & 7(\text{原子核の電荷}) - 0.85 \times 2(1s \text{ の電子による遮蔽}) - 0.35 \times 4(2s, 2p \text{ の電子による遮蔽}) \\ & = +3.90 \end{aligned}$$

このように、周期表を右に行くと有効核電荷が増え、電子はより強く原子核に引き寄せられる。この結果イオン化エネルギーや電気陰性度は増え、半径は小さくなる。

解説:

周期表を一段下に下がると、最外殻電子から見た有効核電荷は比較的同じ値を保ったまま、最外殻電子の主量子数が増える。有効核電荷が同じならば、主量子数が大きい＝原子核から遠い & エネルギーが高い、ということの意味するので、周期表の下の元素ほど原子核と電子との間の引力は弱く、電子は容易に引きはがされるようになっていく。

周期表を右に移動すると、核の電荷が+1 され、(典型元素では)最外殻の電子が 1 つ増える。電子が 1 つ増えた事による最外殻電子に対する遮蔽効果を考えると、最外殻電子と同じ主量子数の電子が 1 つ増えるのだから、0.35 だけ増える。核の電荷が+1 され、遮蔽は 0.35 増えるのだから、最外殻電子から見れば差し引きで+0.65 だけ有効核電荷が増えることになる。つまり周期表を右に行くほど有効核電荷が増え、電子はそれだけ強く原子核に引き寄せられる事になる。このため原子はイオン化しにくくなり、また強い引力で引きつけられるのだから電子はより原子核の近くに寄っていき、原子は小さくなる。

問3 回答例:

(a) CsF > RbBr > KCl > NaF > LiF

(b) LiI > NaI > KI > RbI > CsI

(c) カチオンの半径とアニオンの半径が似たような値の時、結晶時のエネルギーと水中でのエネルギーは

$$E_1 \propto -\frac{1}{2r_c} \qquad E_2 \propto -\left(\frac{2}{r_c}\right)$$

と、ほぼ同程度の値となり、溶けてもそれほど大きな安定化は見込めない。

一方、カチオンの半径がアニオンの半径より遙かに小さいときは、与えられた式は

$$E_1 \propto -\frac{1}{r_a} \qquad E_2 \propto -\frac{1}{r_c}$$

と近似できる。ここで、カチオンの半径の方が遙かに小さいのだから、 E_1 よりも E_2 の方が非常に大きな負の値となることがわかる。つまり、溶けて水和した方がとてもエネルギーが低い。このように、カチオンとアニオンのサイズに大きな差があるときには溶けやすくなるため、アニオンが小さいのか大きいのかによって、カチオンが大きい方が溶けやすいのか、小さい方が溶けやすいのかが入れ替わる。

解説:

一般的に、アニオンとカチオンのサイズが大きく違う方が塩は水に溶けやすい。アルカリ金属を考えると、周期表で下に位置するほど最外殻電子の主量子数が大きく、原子が大きくなる＝小さなアニオンとの組み合わせが溶けやすくなる。逆に周期表で上の元素ほど小さく、この場合は大きなアニオンとの塩が溶けやすい。

イオンサイズが違うほど溶けやすいことの説明は解答の(c)が説明となっている。

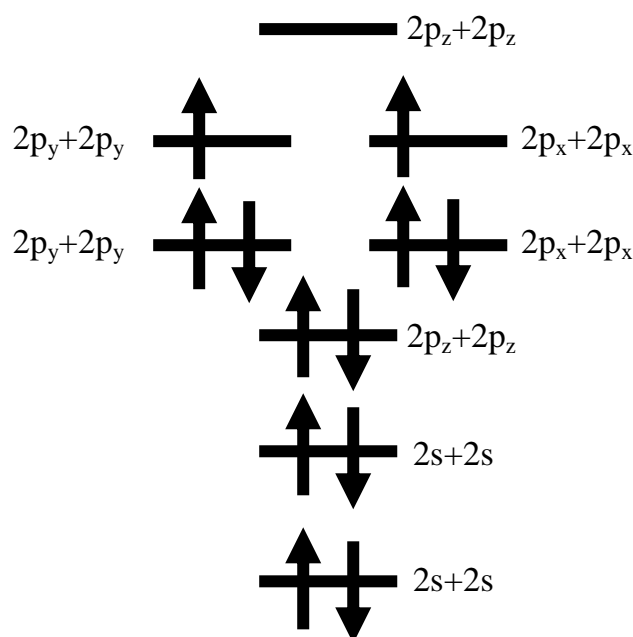
問4 解答:

窒素分子は三重結合で原子が結びつけられており、結合が非常に強い。このため安定である。一方、周期表を下に降りていくと、原子のサイズは大きくなり結合は弱くなる。特に π 結合の強さは極端に弱くなるため、二重結合や三重結合は安定では無くなる。このため下の方の元素である P や As では、二原子分子を作りにくくなる。

解説:

周期表の下の方の元素ほど結合距離は長く、共有結合は弱い傾向にある。さらに、原子間が広がりすぎるため π 結合は非常に作りにくい。二重結合や三重結合といった炭素や窒素でよく見られる結合は1つの σ 結合+2つの π 結合であるが、 π 結合が非常に弱い周期表の下の方の元素ではほとんど見られない。

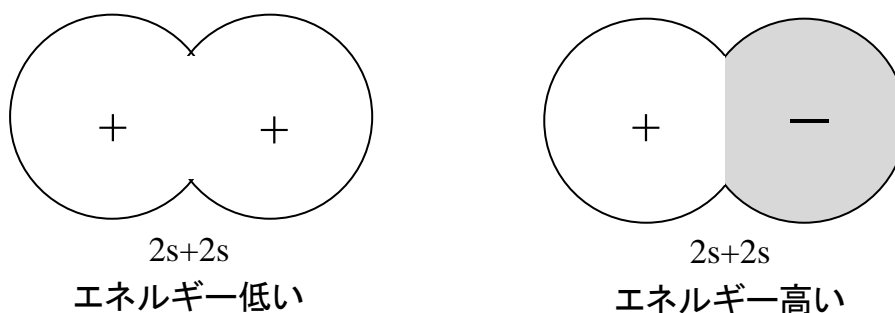
問 5 解答:(a),(b),(c)



電子が入っている最もエネルギーの高い軌道は、同じエネルギーに二つの軌道が存在している。酸素分子ではここに電子が 2 つ入るため、別々の軌道に 1 つずつ、ペアを作らずに電子が入ることになる。ペアを作っていない電子は磁性を持つので、それが二つ存在する酸素分子も磁性を持つ。

解説:

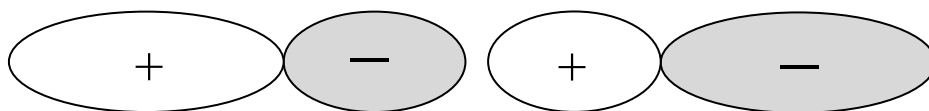
原子が組み合わさって分子を作ると、元の「原子軌道」が組み合わさってできた新しい軌道である「分子軌道」を生み出す。電子はこの「分子軌道」に入っていくことになる。分子軌道を作る際の量子論的な基本的な約束は、(1)近いエネルギーの軌道ほど組み合わせやすい、(2)空間的に重なり大きい軌道ほど組み合わせやすい、(3)2 つの軌道が組み合わさると、元のバラバラな軌道より安定な 1 つの軌道と、同じくらい不安定になった 1 つの軌道の計 2 つの軌道が生まれる、の 3 つである。問題中の酸素分子で言えば、2s 軌道と 2s 軌道はエネルギーが同じなので混ざりやすいし、空間的にも良く重なる。このため 2 つの酸素原子のもつ 2 つの 2s 軌道からは、安定な軌道が一つと、不安定な軌道が一つの計 2 つの酸素分子の軌道が生まれる。



同様に, p_z 軌道 (z は原子を結ぶ方向) 同士も良く重なり, エネルギーも同じなので組み合わせさせて分子軌道を作る. これらは重なりが大きいのでかなりの安定 (ただし $2s$ 軌道から出来る軌道よりはエネルギーが高い) & かなり不安定な軌道となる.

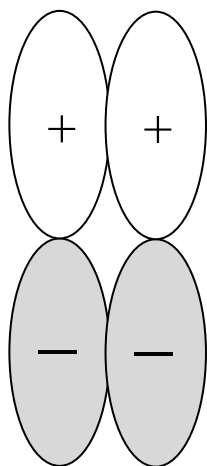


$2p_z+2p_z$
エネルギー低い

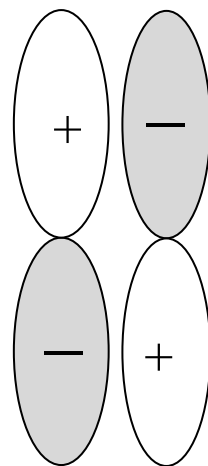


$2p_z+2p_z$
エネルギー高い

$2p_x$ 軌道同士, $2p_y$ 軌道同士も重なりがあるため組み合わせさせて新たな軌道を作るが, 重なりが小さいためエネルギーの安定化 & 不安定化は小さい. このため, ちょっと安定な軌道とちょっと不安定な軌道が出る. なお, $2p_x$ 軌道と $2p_y$ 軌道は向いている方向が 90 度違うだけでそれ以外は完全に同じなので, 出来上がる軌道も同じエネルギーになる.



$2p_x+2p_x$ (または $2p_y+2p_y$)
エネルギーちょっと低い

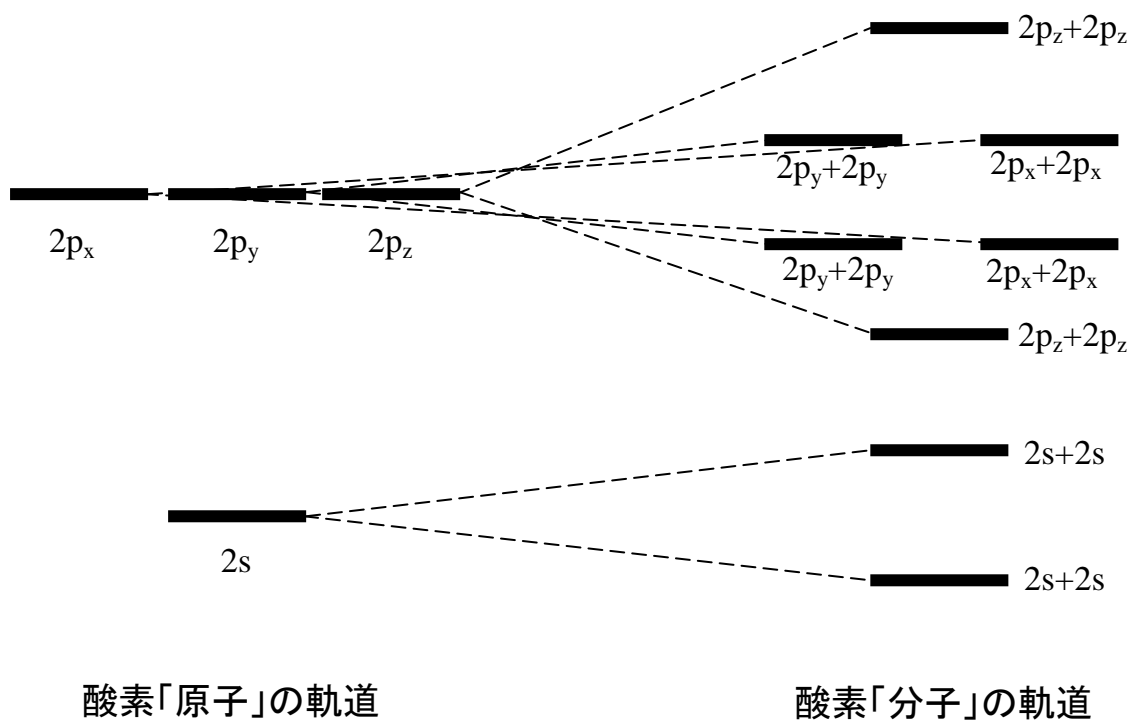


$2p_x+2p_x$ (または $2p_y+2p_y$)
エネルギーちょっと高い

従って, 酸素分子の分子軌道は, エネルギーの低い方から順に

$2s+2s$ のエネルギーの低い軌道, $2s+2s$ のエネルギーの高い軌道, $2p_z+2p_z$ のエネルギーの低い方の軌道, $2p_x+2p_x$ のエネルギーのちょっと低い方の軌道 (全く同じエネルギーに, $2p_y+2p_y$ も), $2p_x+2p_x$ のエネルギーのちょっと高い方の軌道 (全く同じエネルギーに, $2p_y+2p_y$ も), $2p_z+2p_z$ のエネルギーの高い方の軌道, という順になる.

元々の酸素原子の軌道からどのぐらいエネルギーが変わったのか、を合わせて書くと、下のようになる。



図中の点線は、元々の原子の時の軌道が、どのような分子軌道に組み込まれているかを示すために書き入れている。重なり大きい p_z 軌道同士が組み合わさると、元々の p_z 軌道より「かなり安定」と「かなり不安定」な2つの軌道に分裂することがわかる。一方、重なり小さい p_x 軌道同士、 p_y 軌道同士が重なっても、エネルギーの安定化や不安定化はほんの少ししか無い。

問 6 解答:

第二周期の原子は小さいため、結合距離が短い。ハロゲン原子のような非共有電子対を持つ原子同士の結合を考えた場合、結合距離が短すぎると二つの原子の持つ非共有電子対同士が強く反発してしまうため、結合が不安定化する。このため塩素分子に比べ、フッ素分子の結合は切れやすい。

解説:

非共有電子対を持つ原子同士の結合では、この非共有電子対同士の間には強い反発が働く。特に第二周期の原子である窒素、酸素、フッ素はその一つ下のリン、硫黄、塩素に比べ原子半径が小さいため、N-N、O-O、F-F などの単結合は非常に短くなり、従って結合両端の原子の持つ非共有電子対の距離も近くなってしまふ。これは非常に強い反発を引き起こし、そのため結合は切れやすくなる。

問 7 解答:

(a)Ar の最外殻電子(主量子数=3)の有効核電荷を、スレーターの規則を使って求める。

$$\begin{aligned} \text{有効核電荷} &= 18(\text{核の電荷}) - 1 \cdot 2(1s \text{ 電子による遮蔽}) - 0.85 \cdot 8(2s, 2p \text{ 電子による遮蔽}) \\ &\quad - 0.35 \cdot 7(\text{同じ主量子数の, 他の 7 つの電子による遮蔽}) = 6.75 \end{aligned}$$

一方、電子を引きつける力が非常に強い Cl 原子の最外殻電子に対する有効核電荷は

$$\begin{aligned} \text{有効核電荷} &= 17(\text{核の電荷}) - 1 \cdot 2(1s \text{ 電子による遮蔽}) - 0.85 \cdot 8(2s, 2p \text{ 電子による遮蔽}) \\ &\quad - 0.35 \cdot 6(\text{同じ主量子数の, 他の 6 つの電子による遮蔽}) = 6.10 \end{aligned}$$

つまり、Ar は Cl 原子以上に強く最外殻電子を引きつけているので、(通常なかなかカチオンにはならない)Cl 原子よりもさらにカチオンになりにくい。

次に、アニオンへのなりやすさを考える。アニオンになった(Ar の負イオン)と仮定し、この時の最外殻電子をどの程度保持できるか、を考えてみる。Ar の負イオンでは、最外殻電子は 4s 軌道になる。この 4s 電子から見た有効核電荷を考えると、

$$\begin{aligned} \text{有効核電荷} &= 18(\text{核の電荷}) - 1 \cdot 2(1s \text{ 電子による遮蔽}) \\ &\quad - 1 \cdot 8(\text{主量子数が 2 小さい } 2s, 2p \text{ 電子による遮蔽}) \\ &\quad - 0.85 \cdot 8(\text{主量子数が 1 小さい, } 3s, 3p \text{ 電子による遮蔽}) = 1.2 \end{aligned}$$

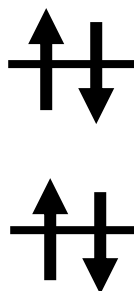
一方、非常に電子を放出しやすい K の最外殻電子に対する有効核電荷を考えると、

$$\begin{aligned} \text{有効核電荷} &= 19(\text{核の電荷}) - 1 \cdot 2(1s \text{ 電子による遮蔽}) \\ &\quad - 1 \cdot 8(\text{主量子数が 2 小さい } 2s, 2p \text{ 電子による遮蔽}) \\ &\quad - 0.85 \cdot 8(\text{主量子数が 1 小さい, } 3s, 3p \text{ 電子による遮蔽}) = 2.2 \end{aligned}$$

である。つまり、Ar の負イオンは、「電子を非常に放出しやすい K 原子」以上に電子を出しやすく、容易に中性の Ar に戻ってしまうことがわかる。

このため、Ar はカチオンにもアニオンにもなりにくい。

(b) He₂ 分子の分子軌道と、そこでの電子配置を書くとなつたようになる。



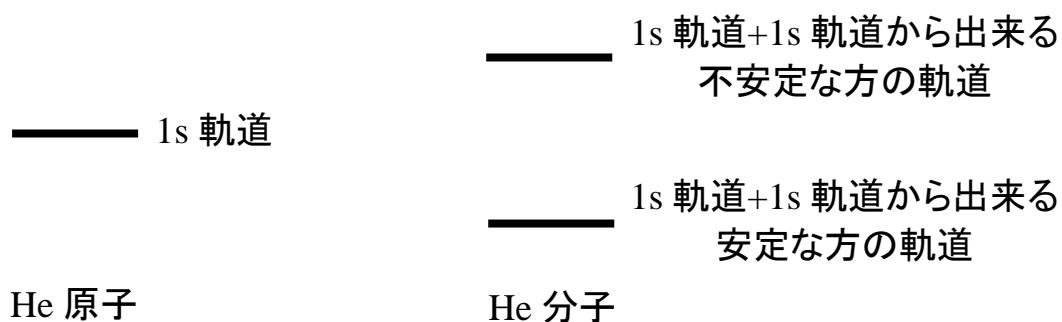
結合性軌道に電子が2つ、反結合性軌道に電子が2つ入るため、結合の次数はゼロとなつてしまう。つまり安定な結合は作れない。

解説:

(a)は読んだままである。

(b)He 原子の最外殻軌道は 1s 軌道であり、ここに二つの電子が入っている。2つの He 原子が結合を作ると、この2つの原子の2つの 1s 軌道が組み合わさり、新たに2つの分子軌道へと再編成される(元の 1s 軌道より安定な結合性軌道と、元の 1s 軌道よりエネルギーの高い反結合性軌道)。

この時のエネルギーを書くと以下ようになる。



He 原子は原子 1 つあたり電子を 2 つ持つので、He 分子は電子を 4 つ持つ。そこで上図の分子軌道に電子を 4 つ詰めると、以下ようになる。この時、電子は安定になるものが 2 つ、不安定になるものが 2 つであり、結合を作ってもトータルでの安定化が全くない。そのため He₂ という分子を作る利点無く、バラバラの原子に戻ってしまう。

