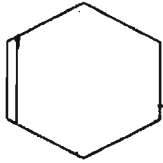


- 1) CH_4 、 NH_3 、 H_2O の立体構造を図示し、 $\angle\text{H-C-H}$ 、 $\angle\text{H-N-H}$ 、 $\angle\text{H-O-H}$ の大きさの順番およびそのようになる理由を VSEPR モデルを用いて説明せよ。
- 2) シクロヘキセン (図を参照) の水素化エネルギーの実験値 118.6kJ/mol とベンゼンの水素化エネルギーの実験値 205.3kJ/mol からベンゼンの π 電子の非局在化エネルギーを算出せよ。式や答えのみでなく非局在化エネルギーとは何かおよび算出方法の説明も記すこと。

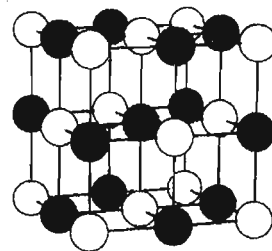


シクロヘキセン

- 3) アリルアニオン ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$) の分子軌道を、 π 電子のみを対象とし (π 電子近似)、分子軌道関数 Ψ は原子軌道関数 χ_1, χ_2, χ_3 の一次結合 $c_1\chi_1 + c_2\chi_2 + c_3\chi_3$ で表現 (LCAO 法)、さらにヒュッケル近似を使用して求めたい。ここでクーロン積分を α 、共鳴積分を β とすると
 - 1) 得られる 3 種類の分子軌道およびその軌道エネルギーを χ_1, χ_2, χ_3 および α 、 β をもちいて記述せよ。分子軌道はエネルギーの小さい順から Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 と表現せよ。
 - 2) アリルアニオンでは π 電子は 4 つある。一番安定な電子配置状態をエネルギー準位図を用いて表現せよ。電子のスピンも考慮すること。
 - 3) アリルアニオンの全 π 電子エネルギーおよび非局在化エネルギーを α 、 β を用いて表現せよ。2 個の π 電子が入ったエチレン分子の全 π 電子エネルギーは $2(\alpha + \beta)$ 、電子が 2 個入って孤立した p 軌道の全 π 電子エネルギーは 2α であることは使用してよろしい。

- 4)
 - 1) 酸・塩基の定義を 3 通り紹介せよ。
 - 2) Co^{3+} イオンに F^- を 6 つ配位結合させて正八面体型の $[\text{CoF}_6]^{3-}$ イオンを作製した場合、 F^- イオンは酸として働いたか、塩基として働いたか。理由を沿えて答えよ。
 - 3) 錯体の分光化学系列とは何かを説明せよ。また分光化学系列によると $\text{NH}_3 > \text{F}^-$ であるが、これを用いて $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は非磁性であるが $[\text{CoF}_6]^{3-}$ イオンは常磁性である理由をエネルギー準位図を用いながら説明せよ。
(ヒント：Co 金属の電子配置は $[\text{Ar}]3d^74s^2$ である。)

- 5)
 - 1) 体心格子の本当の定義を述べよ。また図に示す岩塩構造は体心格子か否かを理由もつけて記述せよ。
 - 2) 立方晶の本当の定義を述べよ。また底心立方格子は原理的にあり得ない理由を述べよ。
- 6)
 - 1) 溶液の場合の物質の光透過率、吸収係数とは何か。入射光の強度を I_0 、透過光の強度を I 、光路長を l 、溶液の濃度を c として記述せよ。



岩塩構造

- 2) 平滑に磨いた金属はある波長より長い光は反射するが、その波長より短い光は反射しない。また殆どの金属は微粒子にすると黒色となる。これらの理由を「バンド構造」、「価電子帯」、「伝導帯」、「禁制帯」なるキーワードを用いて説明せよ。
- 3) 半導体および絶縁体はある波長より長い光は透過するが、それより短い光は吸収する。この理由を「バンド構造」、「価電子帯」、「伝導帯」、「バンドギャップ」なるキーワードを用いて説明せよ。