

(問題4の続き)

$$U = N_A \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (\text{iii})$$

ここで  $N_A$  はアボガドロ定数,  $e$  は電気素量,  $\epsilon_0$  は真空の誘電率,  $r$  はイオン間距離である。また  $A$  はマードルンク定数,  $n$  は斥力に対する補正を与える値で, ともに結晶の構造によって決まるパラメータである。塩化ナトリウム型の構造では  $A=1.75$ ,  $n=9$  をとることが知られている。

塩化ナトリウムの格子エネルギー  $U=767 \text{ kJ mol}^{-1}$  から式(iii)を用いて, この結晶におけるイオン間距離  $r$  を算出せよ。計算に必要な定数として,  $N_A=6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  と  $(e^2/4\pi\epsilon_0)=2.3 \times 10^{-28} \text{ J m}$  を用い, 有効数字2桁で求めよ。

- (5) ネオンが塩素と反応して塩化ナトリウムと同じ構造のイオン結晶をつくると仮に考える。  $\Delta H_f^\theta < 0$  となるための  $U$  の値を計算により求めよ。次に, このときのイオン間距離  $r$  を算出し,  $\text{Cl}^-$  のイオン半径である  $1.8 \times 10^{-10} \text{ m}$  より小さくなることを示せ。なお, このことはこのイオン結晶が実際には生成しないことを示している。

問2 分子中の電子に対して, そのエネルギーと空間分布を規定する軌道を考えることができる。この軌道が分子軌道, その理論が分子軌道法である。分子軌道法では, 結合にあずかる一対の原子軌道が重なりあう(相互作用する)ことで2つの新しい分子軌道ができると考える。このとき新しくできる分子軌道には, 結合を強める軌道である結合性軌道と結合を弱める軌道である反結合性軌道がある。

分子軌道法の理論に基づいて, 以下の設問(1)~(5)に答えよ。

- (1) 基底状態の酸素原子の電子配置は  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  である。すなわち, 3つある  $2p$  軌道に4個の電子が配置されている。このうち不対電子となっている電子は何個あるか。
- (2) 酸素原子の  $2p$  軌道同士の相互作用により形成される分子軌道は,  $\sigma 2p_x$ ,  $\sigma^* 2p_x$ ,  $\pi 2p_y$ ,  $\pi^* 2p_y$ ,  $\pi 2p_z$ ,  $\pi^* 2p_z$  である。ここで\*は反結合性軌道であることを示している。これら6つの分子軌道のうち,  $\pi 2p_y$  軌道および  $\pi^* 2p_y$  軌道に配置される電子について, それぞれ電子の空間分布を図示せよ。
- (3) 設問(2)にあげた6つの分子軌道のエネルギー準位の関係と, 酸素分子ができたときに電子がどのように配置されるかを図示せよ。
- (4) 液体酸素は常磁性を示すことが知られている。設問(3)で解答した電子配置にもとづいてこの性質があらわれる理由を説明せよ。
- (5) 2個の酸素原子からなる化合物としては, 酸素分子( $\text{O}_2$ )の他に二酸素イオン( $\text{O}_2^+$ )と超酸化物イオン( $\text{O}_2^-$ )がある。これら3種類の化合物の結合エネルギーの大小関係を示し, そのように推定した理由を述べよ。