

無機化学期末試験 web 版 担当: 石田 2021年2月2日1限

試験時間は70分とし、この時間経過後にGClassroomに提出すること。  
答案の書類様式は、これまで宿題などで提出してきた好きな方法のいずれでも構わない。提出時間が著しく遅い場合には当方から問い合わせることがある。

原子番号と元素記号の対応は、Z=1から36まで順に以下の通りである。

H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.

【1】基底状態で次の原子あるいはイオンはそれぞれ何個の対電子を持っているか。電子配置、 $1s^2 \dots$  を書いてから答えよ。

(1) C (2)  ${}_{20}\text{Ca}$  (3)  ${}_{25}\text{Mn}$  (4)  ${}_{29}\text{Cu}^+$  (5)  ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$

【2】次の分子の構造を予測せよ。図などを用いて理由も述べること。

(1)  ${}^-\text{CH}_3$  (メチル陰イオン) (2)  $\text{Cl-S(O)-Cl}$  (塩化チオニル)  
(3)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ :  $dsp^2$ 混成) (4)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$  (1,2,3-ブタトリエン)  
(5)  $[\text{Ni}(\text{edta})]^{2-}$  ( $\text{H}_4\text{edta}$ : エチレンジアミン四酢酸)

【3】あるハロゲン化アルカリ MX (M は金属、X はハロゲン) の結晶格子エネルギーを、以下に示す反応エンタルピー (単位 kJ/mol) の値を用いて計算せよ。

M(s)の昇華: $\text{M(s)} \rightarrow \text{M(g)}$	+79
M(g)のイオン化: $\text{M(g)} \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) + \text{e}^-(\text{g})$	+376
$\text{X}_2(\text{g})$ の解離: $\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{X(g)}$	+242
X(g)への電子の付加: $\text{X(g)} + \text{e}^-(\text{g}) \rightarrow \text{X}^-(\text{g})$	-354
MX(s)の生成: $\text{M(s)} + 1/2\text{X}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MX(s)}$	-433

【4】塩化セシウム型イオン結晶の限界半径比を求めよ。考え方も記すこと。塩化セシウム型結晶は、体心立方格子の最近接原子を交互に陽/陰イオンで配置したものに相当する。平方根はそのまま表記してよい。

【5】 $\text{B}_2$  の分子軌道の電子配置を、 $\sigma_{1s}^2 \dots$  の様式に従って記せ。なお、 $\text{B}_2$  は基底状態で  $S = 1$  の常磁性を示すという実験事実を分子軌道準位に関するヒントとせよ。

【6】チタン酸バリウムは化学式  $\text{BaTiO}_3$  で表わされる、ペロブスカイト構造をもつ人工鉱物である。極めて高い比誘電率を持つことからセラミックコンデンサなどの誘電体材料として広く使用されている。

(1) 結晶格子を描いて、この誘電挙動の原理を説明せよ。

(2)  ${}_{56}\text{Ba}$  を  ${}_{20}\text{Ca}$  に置換したら、誘電性はどのように変化するかを、理由を添えて予想せよ。

【7】動脈血と静脈血の色の違いは、ヘム中心の  ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$  イオン上の酸素分子の有無によって引き起こされる  $\text{Fe}^{2+}$  イオンのスピン状態の変化によるものである。 $\text{Fe}^{2+}$  イオンには近位ヒスチジン残基の N 原子が配位している。

(1)  $\text{Fe}^{2+}$  イオンの d 軌道分裂様式を描け。ヘムからの配位結合が比較的短いため、アキシャル伸長型の結晶場を適用できる。

(2) 酸素分子の配位した状態と配位していない状態ではどちらが低スピン、高スピンであるか。電子を配置して答えよ。配位子の数が結晶場の強さを決定づけると考えよ。

(3) 酸素分子の代わりに一酸化炭素 (CO) が配位すると、その配位結合が強いために CO が脱離できず、酸素運搬機能が損なわれる。CO の配位が強いのなぜか、理由を添えて答えよ。

【8】次の語句を2、3行で説明せよ。絵を使ってよい。

(1) 半導体的電導挙動 (2) Moseley の法則 (3) Madelung 定数  
(4) HSAB (5) キレート効果