

- (1) 単体が示す性質として、金属と(真性)半導体の違いを、(i) 電導性の温度依存性、(ii) バンド、(iii) 周期表上の元素の性質の3つの立場から、説明せよ。各1行程度。
- (2) ゲルマニウムの電導率 σ を温度を変えつつ測定し、縦軸に $\ln \sigma$ ($\log_e \sigma$)、横軸に $1/T$ のプロットを描くと、 $-4.35 \times 10^3 \text{ K}$ の勾配をもつ直線となった。このゲルマニウムのバンドギャップは何 eV か。なお、フェルミエネルギーはギャップの丁度真ん中に位置するために、 $2E_a = E_g$ となる、とせよ。
- (3) (i) アレン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) の中央の炭素は結合角が 180° である。両端の水素の空間的配置がわかるように分子構造を描け。その際、中央の炭素の混成状態を明らかにして、 π 結合の発生する様子を図示すること。unique axis (この場合は分子長軸) を z 軸に選ぶ習慣がある。
(ii) ケテン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) や CO_2 は、アレンと『等電子的 (isoelectronic)』である。酸素原子の混成状態を明らかにして、その非共有電子対の存在を、空間的配置がわかるように描け。
- (4) 次の事柄を、混成軌道の s 性パーセンテージという概念を用いて説明せよ。
(i) 1,3-ブタジエンの中央の C-C 結合は、ブタンのそれより短い。(半径に言及)
(ii) アセチレンはアセチリド(カルボアニオンの一種)を作りやすい。(電気陰性度に言及)
- (5) CH_4 , NH_3 , H_2O の結合角は、それぞれ 109.5 , 107.3 , 104.5° である。この傾向を C, N, O 原子の sp^3 混成軌道を用いて説明せよ。
- (6) VSEPR (価電子殻電子対反発) に基づいて、次の分子の構造を予想せよ。
 BCl_3 , NCl_3 , SCl_2

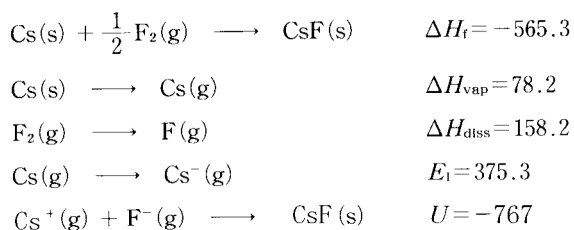
【例題 3・9】* ある単元素(密度 3.62 g cm^{-3}) からなる金属結晶を X 線で測定したところ、塩化セシウム型構造であった。

- (1) この結晶構造の名称は何か。
(2) 単位格子内の原子数は何個か。
(3) この単位格子の一边を 4.82 \AA とすると、原子量はいくらか。

コメント：(1) の名称は CsCl に使うことはできない。 Cs と Cl が異なるから、対称要素(操作)が(1)に合致しないので。

3・4* NaCl 型結晶である KCl (密度 2.004 g cm^{-3}) の原子間距離は 3.138 \AA である。Avogadro 定数を計算せよ。

3・10 次の熱力学的データ (kJ mol^{-1}) に基づいてフッ素の電子親和力 (eV) を求めよ。



ヒント：電子親和力を正の値で表記するならば、電子付加反応のエンタルピー変化 ΔH^0 を -1 倍することになる。
 $EA = -\Delta H^0$

3・13* NaCl ($d=2.77 \text{ \AA}$) の溶解熱 ($\Delta H_{\text{sol}}^{\text{NaCl}}$) を Na^+ と Cl^- の溶媒和熱 ($\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Na}^+}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Cl}^-}$) および格子エネルギーを用いて Born-Haber サイクルから計算せよ。 $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Na}^+} = -405.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Cl}^-} = -362.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $U = -780.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いよ。

3・18* クリプトンは立方最密格子である。密度を 3.5 g cm^{-3} とすると、Kr の原子半径はいくらか。

ヒント：アボガドロ定数と原子量表が必要。