無機化学　期末試験

石田

必要ならば裏面をご利用下さい。

【1】NO、NO^+、NO^- の分子軌道準位は次のように表される。ただしエネルギー準位の高低を ＜ や ＝ で示している。

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$

（1）NO^- の電子配置を、σ_{1s}^2…　の書式で記せ。

（2）NO、NO^+、NO^- の結合次数を求め、どの結合が最も強いかを答えよ。

【2】　次の分子の予測構造を記せ。さらに (1)〜(3) においては非水素原子の混成状態を付せ。

(1) CH_3^+　　(2) BH_4^-　　(3) O_3 (ヒント：$O{=}O^+{-}O^-$)　　(4) XeF_4 (ヒント：Xe は sp^3d^2 混成)

【3】１４族元素のダイヤモンド構造をもつ単体結晶について、格子定数、結合解離エネルギー、バンドギャップ E_g は右表のようになっている。

表　第 14 族のダイヤモンド構造をもつ元素に見られる周期的な傾向

元　素	格子定数/ Å	結合解離エネルギー/kJ mol^{-1}	E_g/eV
C(ダイヤモンド)	3.57	346	5.4
Si	5.43	222	1.1
Ge	5.66	188	0.66
α-Sn	6.49	146	0.1

(1)　原子間距離と共有結合の強さの関係を記し、そのようになることの理由を簡潔に述べよ。

(2)　結合解離エネルギー と E_g の関係を記し、そのようになることの理由を簡潔に述べよ。

(3)　共有結合性結晶と金属結合性結晶は、それぞれ E_g の大きさとどのように関連づけられるか。

(4)　Ge の単結晶は無色透明、着色、黒色のいずれに最も近いか。計算することにより解答せよ。なお、可視領域は概ね 380 nm 〜 760 nm である。E_g に相当する光の波長を吸収端として、それより大きなエネルギーの光がすべて吸収されるものとして考えよ。

(5)　一般に結晶を加圧すれば格子定数は小さくなる。共有結合は強くなるか、弱くなるか。

(6)　Ge 結晶を加圧すると、E_g はどうなるか、(7) 電気伝導度はどうなるか、予想せよ。

【4】 酸化カルシウムの格子エネルギーを、以下に示すデータを用いて計算せよ。解答にはエネルギー準位図を添えること。

$Ca(s) + 1/2\ O_2(g) \rightarrow CaO(s)$	$\Delta_f H^\circ =$ –637 kJ mol^{-1}
$Ca(s) \rightarrow Ca(g)$	$\Delta_{sub} H^\circ =$ 172 kJ mol^{-1}
$Ca(g) \rightarrow Ca^{2+}(g) + 2e^-$	$\Delta_{ion} H^\circ =$ 1735 kJ mol^{-1}
$O_2(g) \rightarrow 2O(g)$	$\Delta_{dis} H^\circ =$ 498 kJ mol^{-1}
$O(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(g)$	$\Delta_{aff} H^\circ =$ 737 kJ mol^{-1}

【5】高スピンの Mn^{2+} は理想的な正八面体構造をとりやすいが、高スピン Mn^{3+} は軸方向に変形（延伸または圧縮）していることが多い。電子配置を記して、この理由を述べよ。

【6】動脈血と静脈血の色の違いは、ヘム中心の酸素分子の有無によって引き起こされる Fe^{2+}イオンのスピン状態の変化による。Fe^{2+}イオンはヒスチジン残基の N 原子が配位した四角錐構造を有する。

(1)　Fe^{2+}イオンの d 軌道分裂様式を描け。アキシャル伸長型の八面体結晶場で考えてよい。

(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（5 個と 6 個）が結晶場の強さを決定づけると考えよ。

(3) 酸素分子の替わりに一酸化炭素（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。この配位が強いのはなぜか、「逆供与」(back donation) という語と Fe-CO（C 側で配位する）周辺の構造式または電子式を用いて、その理由を述べよ。

【７】次の語句を２行程度で説明せよ。絵を使ってよい。

(1) β 崩壊　　(2) HSAB　　(3) δ 結合　　(4)（吸収スペクトルの）スピン禁制

(5) *fac* / *mer*　　(6) Moseley の法則　　(7) キレート効果　　(8) 変位型強誘電体

原子番号	元素名	元素記号	原子量	原子番号	元素名	元素記号	原子量
1	水素	H	1.008	58	セリウム	Ce	140.1
2	ヘリウム	He	4.003	59	プラセオジム	Pr	140.9
3	リチウム	Li	6.941*§	60	ネオジム	Nd	144.2
4	ベリリウム	Be	9.012	61	プロメチウム	Pm	(145)
5	ホウ素	B	10.81	62	サマリウム	Sm	150.4
6	炭素	C	12.01	63	ユウロピウム	Eu	152.0
7	窒素	N	14.01	64	ガドリニウム	Gd	157.3
8	酸素	O	16.00	65	テルビウム	Tb	158.9
9	フッ素	F	19.00	66	ジスプロシウム	Dy	162.5
10	ネオン	Ne	20.18	67	ホルミウム	Ho	164.9
11	ナトリウム	Na	22.99	68	エルビウム	Er	167.3
12	マグネシウム	Mg	24.31	69	ツリウム	Tm	168.9
13	アルミニウム	Al	26.98	70	イッテルビウム	Yb	173.1
14	ケイ素	Si	28.09	71	ルテチウム	Lu	175.0
15	リン	P	30.97	72	ハフニウム	Hf	178.5
16	硫黄	S	32.07	73	タンタル	Ta	180.9
17	塩素	Cl	35.45	74	タングステン	W	183.8
18	アルゴン	Ar	39.95	75	レニウム	Re	186.2
19	カリウム	K	39.10	76	オスミウム	Os	190.2
20	カルシウム	Ca	40.08	77	イリジウム	Ir	192.2
21	スカンジウム	Sc	44.96	78	白金	Pt	195.1
22	チタン	Ti	47.87	79	金	Au	197.0
23	バナジウム	V	50.94	80	水銀	Hg	200.6
24	クロム	Cr	52.00	81	タリウム	Tl	204.4
25	マンガン	Mn	54.94	82	鉛	Pb	207.2
26	鉄	Fe	55.85	83	ビスマス	Bi	209.0
27	コバルト	Co	58.93	84	ポロニウム	Po	(210)
28	ニッケル	Ni	58.69	85	アスタチン	At	(210)
29	銅	Cu	63.55	86	ラドン	Rn	(222)
30	亜鉛	Zn	65.38*	87	フランシウム	Fr	(223)
31	ガリウム	Ga	69.72	88	ラジウム	Ra	(226)
32	ゲルマニウム	Ge	72.63	89	アクチニウム	Ac	(227)
33	ヒ素	As	74.92	90	トリウム	Th	232.0
34	セレン	Se	78.96†	91	プロトアクチニウム	Pa	231.0
35	臭素	Br	79.90	92	ウラン	U	238.0
36	クリプトン	Kr	83.80	93	ネプツニウム	Np	(237)
37	ルビジウム	Rb	85.47	94	プルトニウム	Pu	(239)
38	ストロンチウム	Sr	87.62	95	アメリシウム	Am	(243)
39	イットリウム	Y	88.91	96	キュリウム	Cm	(247)
40	ジルコニウム	Zr	91.22	97	バークリウム	Bk	(247)
41	ニオブ	Nb	92.91	98	カリホルニウム	Cf	(252)
42	モリブデン	Mo	95.96*	99	アインスタイニウム	Es	(252)
43	テクネチウム	Tc	(99)	100	フェルミウム	Fm	(257)
44	ルテニウム	Ru	101.1	101	メンデレビウム	Md	(258)
45	ロジウム	Rh	102.9	102	ノーベリウム	No	(259)
46	パラジウム	Pd	106.4	103	ローレンシウム	Lr	(262)
47	銀	Ag	107.9	104	ラザホージウム	Rf	(267)
48	カドミウム	Cd	112.4	105	ドブニウム	Db	(268)
49	インジウム	In	114.8	106	シーボーギウム	Sg	(271)
50	スズ	Sn	118.7	107	ボーリウム	Bh	(272)
51	アンチモン	Sb	121.8	108	ハッシウム	Hs	(277)
52	テルル	Te	127.6	109	マイトネリウム	Mt	(276)
53	ヨウ素	I	126.9	110	ダームスタチウム	Ds	(281)
54	キセノン	Xe	131.3	111	レントゲニウム	Rg	(280)
55	セシウム	Cs	132.9	112	コペルニシウム	Cn	(285)
56	バリウム	Ba	137.3	114	フレロビウム	Fl	(289)
57	ランタン	La	138.9	116	リバモリウム	Lv	(293)

物理量	記号	数値と単位
真空中の高速度	c_0	299 792 458 m s^{-1}
電気素量	e	$1.602\ 176\times10^{-19}$ C
ファラデー定数	$F = eN_A$	9.6485×10^{4} C mol^{-1}
ボルツマン定数	k, k_B	$1.380\ 65\times10^{-23}$ J K^{-1}
		8.6173×10^{-5} eV K^{-1}
気体定数	$R = kN_A$	8.314 47 J K^{-1} mol^{-1}
		$8.205\ 78\times10^{-2}$ dm^3 atm K^{-1} mol^{-1}
プランク定数	h	$6.626\ 07\times10^{-34}$ J s
	$\hbar = h/2\pi$	$1.054\ 57\times10^{-34}$ J s
アボガドロ定数	N_A	$6.022\ 14\times10^{23}$ mol^{-1}
電子の静止質量	m_e	$9.109\ 38\times10^{-31}$ kg
真空の誘電率	ε_0	$8.854\ 19\times10^{-12}$ J^{-1} C^2 m^{-1}
	$4\pi\varepsilon_0$	$1.112\ 65\times10^{-10}$ J^{-1} C^2m^{-1}
ボーア磁子	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\ 01\times10^{-24}$ J T^{-1}
ボーア半径	$a_0 = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\ 77\times10^{-11}$ m
リュードベリ定数	$R_\infty = m_e e^4/8h^3c_0\varepsilon_0^2$	$1.097\ 37\times10^{5}$ cm^{-1}