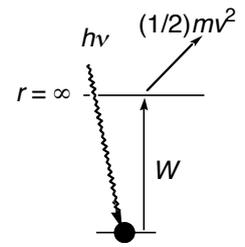


無機物質工学宿題 2 (「無機化学演習」小倉著丸善より)

石田

2・3* 原子のイオン化エネルギーは、それに高エネルギーの単色光を当てて放出する電子の運動エネルギーを測定することによって求められる。いま、584 Å の光をクリプトンにあてたところ、 $1.59 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ の速度の電子が放出された。クリプトンのイオン化エネルギーを計算せよ。



ヒント：

2・9 次表の結合エネルギー D を用いて、H 原子と Cl 原子の電気陰性度を求めよ。ただし、F の電気陰性度は 4.0 とする。

| | H ₂ | F ₂ | Cl ₂ | HF | HCl |
|-------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----|-----|
| $D[\text{kJ mol}^{-1}]$ | 436 | 155 | 243 | 566 | 431 |

ヒント：

Pauling の定め方 (配布資料)

$k = 96.48 \text{ kJ/mol}$

これは実は eV との換算定数。

【例題 3・7】 NaCl 型結晶 ($M_{\text{NaCl}} = 1.748$) である LiF と NaI の格子エネルギーを求めよ。ただし、He 型と Ne 型の Born 指数はそれぞれ 5 と 7 である。さらに、LiF と NaI の原子間距離はそれぞれ 2.01 \AA と 3.23 \AA である。また、表 3・4 の熱力学的データを用いてフッ素とヨウ素の電子親和力を計算せよ。

表 3・4 LiF と NaI の熱力学的データ [kJ mol^{-1}]

| | ΔH_f | ΔH_{vap} | ΔH_{diss} | E_i |
|-----|--------------|-------------------------|--------------------------|-------|
| LiF | -604.8 | 160 | 269.2 | 517.5 |
| NaI | -290.5 | 108.7 | 212.3 | 493.2 |

ヒント：§5.6.2 と §6.5

Born の補正をやると、実測値に近づく。

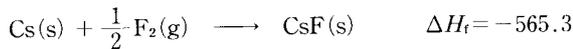
【例題 3・9】* ある単元素 (密度 3.62 g cm^{-3}) からなる金属結晶を X 線で測定したところ、塩化セシウム型構造であった。

- (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) この単位格子の一辺を 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° を -1 倍することになる。

$$EA = -\Delta H^{\circ}$$

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・17* 金の構造は、X 線測定によれば立方最密格子である。

- (1) 単位格子中の原子の数と最近接原子の数は何個か。
- (2) この結晶 1 cm^3 中に含まれる原子数は何個か。ただし、単位格子の一辺の長さは 4.078 \AA とする。
- (3) 金の密度を 19.3 g cm^{-3} として金の原子量を計算せよ。

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

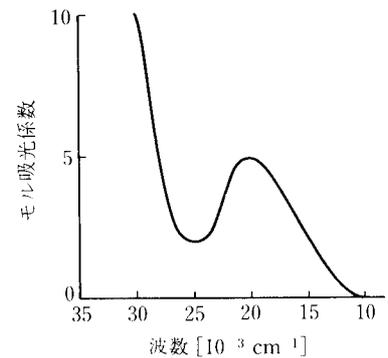
ヒント：アボガドロ定数と原子量表が必要。

追加問 3.1：単体が示す性質として、金属と（真性）半導体の違いを、
(1) 電導性の温度依存性、(2) バンド、(3) 周期表上の元素の性質の3つの立場から、説明せよ。

7・7 水溶液 (25°C) 中において $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ と $\text{Zn}(\text{en})^{2+}$ のエントロピー変化を計算し、これらの錯イオン生成反応と ΔS° の関係を考察せよ。ただし、 NH_3 錯体の $\log \beta_2 = 5.01$ 、 $\Delta H^\circ = -28.0\text{kJmol}^{-1}$ 、en 錯体の $\log \beta_1 = 6.15$ 、 $\Delta H^\circ = -27.6\text{kJmol}^{-1}$ である。

ヒント： β_2 は第二配位段階の安定度定数で (p.142)、 $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ である。なお、錯体/錯イオンでは配位圏を明示するために [] 記号を用いることが普通。

【例題 8・4】 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ の吸収極大波長 (nm および Å) と配位子場分裂エネルギー (kJmol^{-1}) を求めよ。
[$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{3+}$ の可視吸収スペクトルを右図に示す。



追加問 8.1：電子スペクトル（紫外可視吸収スペクトル）を測定すると、 Cu^{2+} 錯体は可視部領域に吸収を示すのに、 Cu^+ 錯体ではこの領域に吸収帯がみられないのはなぜか。

8・2* 次の金属イオンが高スピン型の八面体形と四面体形錯体をつくるとき、両者の配位子場安定化エネルギーの差を計算せよ。ただし、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$ とする。
(1) Cr^{2+} , (2) Mn^{2+} , (3) Fe^{2+}

8・3 (1) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (2) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (3) CoF_6^{3-} , (4) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, (5) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (6) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の Δ_o およびスピンド形成に必要なエネルギー B は表 8・2 のとおりである。それぞれの錯体のスピンド状態を示せ。

表 8・2 Δ_o と B の値

| | $\Delta_o[\text{cm}^{-1}]$ | $B[\text{cm}^{-1}]$ | | $\Delta_o[\text{cm}^{-1}]$ | $B[\text{cm}^{-1}]$ |
|--|----------------------------|---------------------|--|----------------------------|---------------------|
| $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ | 13900 | 23500 | $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ | 23000 | 21000 |
| $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ | 7800 | 25500 | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ | 33000 | 17600 |
| CoF_6^{3-} | 13000 | 21000 | $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ | 9300 | 22500 |

追加 8.4：高スピンドの Mn^{2+} は理想的に近い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。なぜか。

追加 8.5：次の語句を説明せよ。

(1) 分光化学系列 (2) キレート配位子 (3) d^2sp^3 混成 (4) dsp^2 混成

【例題 7・2】 CoBr_4^{2-} は四面体形錯体であるが、この錯体のすべての対称操作の種類と数を示せ。

7・4* 次の錯体の対称要素をすべて列記せよ。

