

物質工学演習 B 石田担当分 その1

(「無機化学演習」小倉興太郎著(丸善)より)

指名して、黒板を前にして解いてもらいます。その評価を成績に加味していきます。

2・1 Slaterの規則を用いて、次の原子のしゃへい定数、有効核電荷、第一イオン化エネルギーを計算せよ。

(1) ${}_{19}\text{K}$, (2) ${}_{23}\text{V}$, (3) ${}_{5}\text{B}$, (4) ${}_{55}\text{Cs}$

2・2 ${}_{1}\text{H}$ と ${}_{3}\text{Li}$ の第一イオン化エネルギーはそれぞれ 1312kJ mol^{-1} と 520kJ mol^{-1} である。Heの1s電子とLiの2s電子に対する有効核電荷を計算せよ。また、これらの値が本来の核電荷と異なる原因を説明せよ。

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\AA 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。

2・4* イオン化エネルギーが 10.5eV の原子に、ある波長の光を当てたところ、 $2.45 \times 10^6\text{ms}^{-1}$ の速度で電子が放出された。入射光の波長はいくらか。

2・5 硫酸銅 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の磁気モーメントは 1.95BM である。 Cu^{2+} のスピンのみ磁気モーメントを計算し、実測値との差が何に起因するかを考察せよ。

2・6* p軌道の1個の電子の磁気量子数 m_l は、 $-1, 0, 1$ の値をとりうるが、それぞれのエネルギーはすべて等しい(縮退している)。しかし、これに磁場がかかると異なったエネルギーに分裂する(Zeeman効果)。いま、 5cm^{-1} のエネルギー差に分裂させるには、いくらの強さの磁場が必要か。

2・7** 不対電子をもった物質は常磁性を示す。この物質を磁場 B 中におくと、エネルギーの低い状態 $[-(1/2)(h/2\pi)$, β -スピン状態]か、エネルギーの高い状態 $[(1/2)(h/2\pi)$, α -スピン状態]のいずれかとなる。 β 状態は次式で示されるエネルギーが外部から与えられるとき α 状態に移移する。

$$h\nu = g\mu_B B$$

ここで、 g は物質固有の値であるが、自由電子の場合2.002である。

(1) これは、常磁性共鳴吸収法の原理であるが、いま 1cm のマイクロ波を用いた場合、自由電子が共鳴する磁場はいくらか。

(2) α 状態と β 状態にある電子数 N_α と N_β が Boltzmann分布 $[N_\alpha = N_\beta \exp(-\Delta E/kT)]$ をしているとすると、 25°C における N_α と N_β の比を求めよ。

2・8* Li原子の電気陰性度は1.06である。これに、波長 79.5nm の光を当てたところ、 10.2eV のエネルギーをもった電子が放出された。Li原子の電子親和力を計算せよ。

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。

表 2・5

	H_2	F_2	Cl_2	HF	HCl
$D[\text{kJ mol}^{-1}]$	436	155	243	566	431

3・1 ヘリウムの二原子分子 He_2 は不安定であり、むしろ単原子分子 He として存在することを分子軌道法に基づいて証明せよ。

*と**を取り上げる可能性が高い。無記号は平易なので自習できる。

- 3・2* NO^+ , NO , NO^- の分子軌道エネルギー準位図を描き, 結合次数を示せ. また, 常磁性か反磁性かを判定せよ.
- 3・3 次の塩化セシウム型化合物の格子エネルギーを計算せよ. M_{CsCl} は 1.763 である.
- (1) CsF ($d=3.00 \text{ \AA}$), (2) CsCl (3.56 \AA)
 (3) CsBr (3.71 \AA), (4) CsI (3.95 \AA)
- 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・5 NaCl の単位格子の長さは ($\text{Na}-\text{Cl}-\text{Na}$) 5.63 \AA である. NaCl の密度を求めよ.
- 3・6** CsCl は, 25°C で塩化セシウム型構造であるが, 高温では塩化ナトリウム型構造となる.
- (1) 塩化セシウム型と塩化ナトリウム型構造の単位格子一辺の長さ a と単位格子内に含まれる原子数を求めよ. ただし, Cs^+ 1.69 \AA , Cl^- 1.81 \AA である.
 (2) 25°C における CsCl の密度は 4.24 g cm^{-3} である. CsCl の式量を求めよ.
 (3) 450°C における CsCl の密度はいくらか.
- 3・7 次のハロゲン化アルカリの原子間距離を用いて, 各ハロゲンとアルカリ金属のイオン半径を計算せよ.
- $\text{NaF } 2.31 \text{ \AA}, \text{ RbBr } 3.43 \text{ \AA}, \text{ CsI } 3.95 \text{ \AA}$
- 3・8 六配位と八配位のイオン結晶における r_+/r_- の限界値はそれぞれ 0.414 と 0.732 であることを示せ.
- 3・9* 八配位の結晶であるヨウ化タリウムの $r_{\text{Tl}^+}/r_{\text{I}^-}$ が限界値にあるとき次の間に答えよ.
- (1) 核間距離 d を 3.81 \AA として, I^- のイオン半径を求めよ.
 (2) Tl^+ のイオン半径を求めよ.
 (3) 塩化タリウムの d を 3.49 \AA とすれば, 八配位の Cl^- イオンの半径はいくらになるか.
- 3・11* KI ($d=3.53 \text{ \AA}$) の格子エネルギーを求め, 次のデータ (kJ mol^{-1}) よりヨウ素の電子親和力を計算せよ.
- $\Delta H_f(\text{KI}) = -329.8, \quad \Delta H_{\text{vap}}(\text{K}) = 90.7$
 $\Delta H_{\text{diss}}(\text{I}_2) = 212.3, \quad E_1(\text{K}) = 416.3$
- 3・12 前問のヨウ素の電子親和力, 解離エネルギーおよび次のデータ (kJ mol^{-1}) を用いて, RbI ($d=3.66 \text{ \AA}$) の生成熱を求めよ.
- $\Delta H_{\text{vap}}(\text{Rb}) = 83.2, \quad E_1(\text{Rb}) = 400.9$
- 3・15 体心立方格子は面心立方格子ほど最密充填ではない. この空間率が 68% であることを証明せよ.
- 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 3.5 g cm^{-3} とすると, Kr の原子半径はいくらか.