

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  $1312\text{kJ mol}^{-1}$  と  $520\text{kJ mol}^{-1}$  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、 $584\text{\AA}$  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  $10.5\text{eV}$  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  $1.95\text{BM}$  である。 $\text{Cu}^{2+}$  のスピンのみの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、 $5\text{cm}^{-1}$  のエネルギー差に分裂させるには、いくら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  $[-(1/2)(h/2\pi), \beta\text{-スピン状態}]$  か、エネルギーの高い状態  $[(1/2)(h/2\pi), \alpha\text{-スピン状態}]$  のいずれかとなる。 $\beta$  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  $\alpha$  状態に遷移する。

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

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  $1\text{cm}$  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)  $\alpha$  状態と  $\beta$  状態にある電子数  $N_\alpha$  と  $N_\beta$  が Boltzmann 分布  $[N_\alpha = N_\beta \exp(-\Delta E/kT)]$  をしているとするとき、 $25^\circ\text{C}$  における  $N_\alpha$  と  $N_\beta$  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  $79.5\text{nm}$  の光を当てたところ、 $10.2\text{eV}$  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

	$\text{H}_2$	$\text{F}_2$	$\text{Cl}_2$	HF	HCl
$D[\text{kJ mol}^{-1}]$	436	155	243	566	431

\*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。

結合エネルギーのうち、共有結合部分を求める必要がある。このとき、相加平均を使って下さい。無機物質工学で配布したプリント参照。相乗平均を用いる流儀もある(が、違いはわずかである)。

3・2\*  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^-$  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.  $M_{\text{CsCl}}$  は 1.763 である.

(1)  $\text{CsF}$  ( $d=3.00 \text{ \AA}$ ), (2)  $\text{CsCl}$  ( $3.56 \text{ \AA}$ )

(3)  $\text{CsBr}$  ( $3.71 \text{ \AA}$ ), (4)  $\text{CsI}$  ( $3.95 \text{ \AA}$ )

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

3・6\*\*  $\text{CsCl}$  は,  $25^\circ\text{C}$  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,  $\text{Cs}^+$   $1.69 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl}^-$   $1.81 \text{ \AA}$  である.

(2)  $25^\circ\text{C}$  における  $\text{CsCl}$  の密度は  $4.24 \text{ g cm}^{-3}$  である.  $\text{CsCl}$  の式量を求めよ.

(3)  $450^\circ\text{C}$  における  $\text{CsCl}$  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  $3.81 \text{ \AA}$  とし,  $\text{I}^-$  のイオン半径を求めよ.

(2)  $\text{Tl}^+$  のイオン半径を求めよ.

(3) 塩化タリウムの  $d$  を  $3.49 \text{ \AA}$  とすれば, 八配位の  $\text{Cl}^-$  イオンの半径はいくらになるか.

3・11\*  $\text{KI}$  ( $d=3.53 \text{ \AA}$ ) の格子エネルギーを求め, 次のデータ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) 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 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を用いて,  $\text{RbI}$  ( $d=3.66 \text{ \AA}$ ) の生成熱を求めよ.

$$\Delta H_{\text{vap}}(\text{Rb}) = 83.2, \quad E_1(\text{Rb}) = 400.9$$

おまけ問題:

${}_{24}\text{Cr}$  原子の電子配置を記せ. 次に, 6重結合を持つと言われる  $\text{Cr}_2$  分子の電子配置を記せ. このとき, 原子軌道の対称性に留意した重なりの様子をスケッチし, エネルギー準位図も記すこと.