

生体機能システム演習第一 石田担当分 その1

(「無機化学演習」小倉興太郎著(丸善)より)

*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。

- 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、 $1.59 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ 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 eVの原子に、ある波長の光を当てたところ、 $2.45 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ 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 BMである。Cu²⁺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 cm^{-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 $[-(1/2)(h/2\pi), \beta\text{-スピン状態}]$ 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。 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 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) 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き、25°Cにおける N_α と N_β の比を求めよ。

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・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。

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