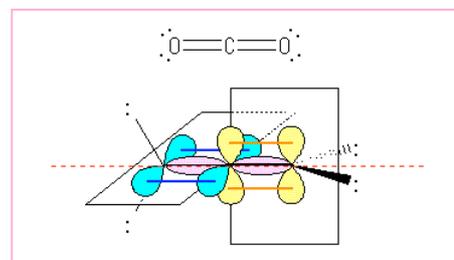


## 無機化学 宿題 その2

石田

- [1] 最大値の現れる族は、 $I_2$  で1族、 $I_1$  で18族、 $EA$  で17族となる。 $EA$  は第0次イオン化に相当。
- [2]  $Z_{\text{eff}}(\text{K}^+) = 7.75$ ,  $Z_{\text{eff}}(\text{Cl}^-) = 5.75$  ゆえ、イオン間距離を反比例配分して、  
 $r(\text{Cl}^-) = 1.80 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{K}^+) = 1.34 \text{ \AA}$
- [3]  $IE = R(Z_{\text{eff}}/n_{\text{eff}})^2$   $R$  はリュードベリ定数  
 ボーアモデルに対して、核電荷の代わりに有効核電荷を用いる。遮蔽定数から求める。  
 さらに、主量子数の代わりに有効主量子数を用いるとさらに一致度が高い。これも遮蔽の効果を取り入れたもので、軌道半径は  $n^2$  程には広がらないという現実の系に合わせた補正である。 $(n_{\text{eff}}$  は講義では登場させなかった。 $n$  のままだと実測との一致が悪く、 $n_{\text{eff}}$  で精度が格段に向上する。)  
 $n_{\text{eff}} = 1.0 (n=1), 2.0 (2), 3.0 (3), 3.7 (4), 4.0 (5), 4.2 (6)$   
 (1)  $\sigma = 16.8$ ,  $Z_{\text{eff}} = 2.2$ ,  $IE = 4.8 \text{ eV}$   
 以下順に、(2) 19.7, 3.3, 10.8 eV; (3) 2.4, 2.6, 10.2 eV; (4) 52.8, 2.2, 3.7 eV
- [4] イオン性 = 実測の双極子モーメント / 100%イオンのときの双極子モーメント計算値  
 $\mu = qr$  ゆえ、 $\mu_{\text{calc}} = 1.48 \times 10^{-29} \text{ Cm}$ ; 実測との比をとると、0.41
- [5]  $\Delta_{\text{HF}} = 270.5 \text{ kJ/mol}$   
 $\chi_{\text{H}} = \chi_{\text{F}} - 0.102\sqrt{270.5} = 2.3_2$  複号で差の方を選ぶのは、HがFより陽性であることから判断  
 $\Delta_{\text{HCl}} = 91.5 \text{ kJ/mol}$   
 $\chi_{\text{Cl}} = \chi_{\text{H}} + 0.102\sqrt{91.5} = 3.3_0$  複号で和の方を選ぶのは、ClがHより陰性であることから判断
- [6] 電子配置を、 $1s^2 \dots$  のように書いてから。  
 (1)  $S=0$  なので、 $\mu = 0 \text{ BM}$ ; (2)  $S=1$  なので、 $\mu = 2.8 \text{ BM}$ ; (3)  $S=2$  なので、 $\mu = 4.9 \text{ BM}$ .
- [7] 教科書にある
- [8] d軌道の形成する分子軌道はプリントを参照下さい。  
 一般には、下から、 $\sigma$ 、 $\pi$  (2重)、 $\delta$  (2重)、 $\delta^*$  (2重)、 $\pi^*$  (2重)、 $\sigma^*$ ができる。  
 これに加えて、s軌道から $\sigma$ と $\sigma^*$ もできる。  
 $5d$ と $6s$ からなる分子軌道の相対的上下関係は必ずしも予測できるわけではないが、6重結合であるということからすると、12個の電子が全て結合性軌道に配置されるようにエネルギー準位を予想して描くことになる。
- [9] 総電子対数 (総配位数ともいう) は、順に、3、4、4なので、平面三角、三角錐、くの字。  
 結合角を予想するなら、 $\text{NCl}_3$  ではやや  $109.5$  度よりも狭く、 $\text{SCl}_2$  では  $109.5$  度よりもかなり狭い。
- [10] 中央の炭素はいずれも  $sp$  混成。 $\pi$ 結合は、左側と右側でそれぞれ別のp軌道が使われるため、すわなち、 $\pi(2p_y)$ と $\pi(2p_z)$ を形成するため、互いに直交した $\pi$ 結合となる。  
 右図は  $\text{CO}_2$  の $\pi$ 軌道のスケッチ。Cは $sp$ 、Oは $sp^2$ 。  
 さらに、等電子(isoelectronic)分子は分子軌道の構造も等しい。



- [11]  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  混成では s 性はそれぞれ、25, 33, 50%である。s軌道はp軌道に比べて核に近いところにある。  
 (i)  $sp^2$ 混成の炭素は  $sp^3$ 混成の炭素より、共有結合半径が小さい。  
 (ii)  $sp$ 混成の炭素は、 $sp^2$ や $sp^3$ 混成の炭素に比べて電気陰性が高い。