

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、 5cm^{-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。 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 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き、 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

*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* 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・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, 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.

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