

原子番号と元素記号の対応は、 $Z=1$ (H) から 36 (Kr) まで順に以下の通りである。

H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.

【1】 VSEPR に基づいて、(i) CH_3^- (メチル陰イオン), (ii) ClO_3^- , (iii) O_3 の分子構造を予想せよ。

【2】 14 族元素のダイヤモンド構造をもつ単体結晶について、格子定数、結合解離エネルギー、バンドギャップ E_g は右表のようになっている。

表 第 14 族のダイヤモンド構造をもつ元素に見られる周期的な傾向

元 素	格子定数/Å	結合解離エネルギー/ kJ mol^{-1}	E_g/eV
C(ダイヤモンド)	3.57	346	5.4
Si	5.43	222	1.1
Ge	5.66	188	0.66
α -Sn	6.49	146	0.1

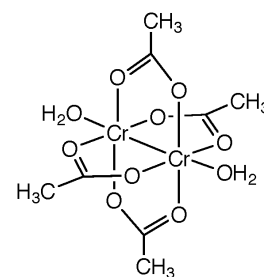
- (a) 原子間距離と共有結合の強さの関係を記し、そのようになることの理由を簡潔に述べよ。
 (b) 結合解離エネルギー と E_g の関係を記し、そのようになることの理由を簡潔に述べよ。
 (c) 共有結合性結晶と金属結合性結晶は、それぞれ E_g の大きさとどのように関連づけられるか。
 (d) 一般に結晶を加圧すれば格子体積は小さくなる。設問 (a,b) を参考にして、Ge 結晶を加圧したとき、 E_g にどのような変化が見られるかを予想せよ。

【3】 次の表のデータを用いて、LiF 結晶の格子エネルギーを求めよ。

	生成熱 kJ mol^{-1}	解離熱 kJ mol^{-1}	気化熱 kJ mol^{-1}	電子親和力 kJ mol^{-1}	イオン化エネルギー kJ mol^{-1}
LiF	-616.9				
Li			+160.7		+520.5
F ₂		+157.8			
F				+328.0	

【4】

- (a) Cr の (ア) 原子および、(イ) 2 価陽イオンの基底電子配置を、それぞれ $1s^2 \dots$ の書式に従って記せ。
 (b) $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (右図) の $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間は四重結合であるという考え方があ。18 電子則に基づいて、これを説明せよ。
 (c) この化合物について、分子軌道法によっても $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間が四重結合であることを示すことができる。(ア) Cr-Cr 方向を z 軸にとり、3d 原子軌道同士の重なりを図示しつつ、 $\sigma, \pi, \delta, \delta^*, \pi^*, \sigma^*$ 結合を定義せよ。配位子場 (結晶場) 分裂はさしあたり無視してよい。(イ) 続いて電子を配置せよ。(ウ) 最後に結合次数を算出せよ。



$[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

【5】 高スピンの Mn^{2+} は理想的な正八面体構造をとりやすいが、高スピン Mn^{3+} は軸方向に変形 (延伸または圧縮) していることが多い。なぜか。

【6】 次の語句を 2 行程度で説明せよ。絵を使ってもよい。

- (1) Madelung 定数 (2) Mulliken の定義による電気陰性度 (3) キレート効果 (4) 共鳴と平衡の違い (5) Moseley の法則 (6) HSAB (7) Δ - Λ 異性 (8) 逆供与