

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 図 1 は、H から Na までの元素について、Hartree-Fock 法に基づく孤立原子の最外殻 (outermost shell) 軌道エネルギーの概略と電子配置を示したものである。ここで実線は 1 電子軌道エネルギーを示している。ただし Li, Na については、内殻の軌道エネルギーも示されている。また比較のため、C から F について、第 1 イオン化エネルギー (実測値) の符号を逆転させたものを破線で表している。下の問 A~E に答えよ。

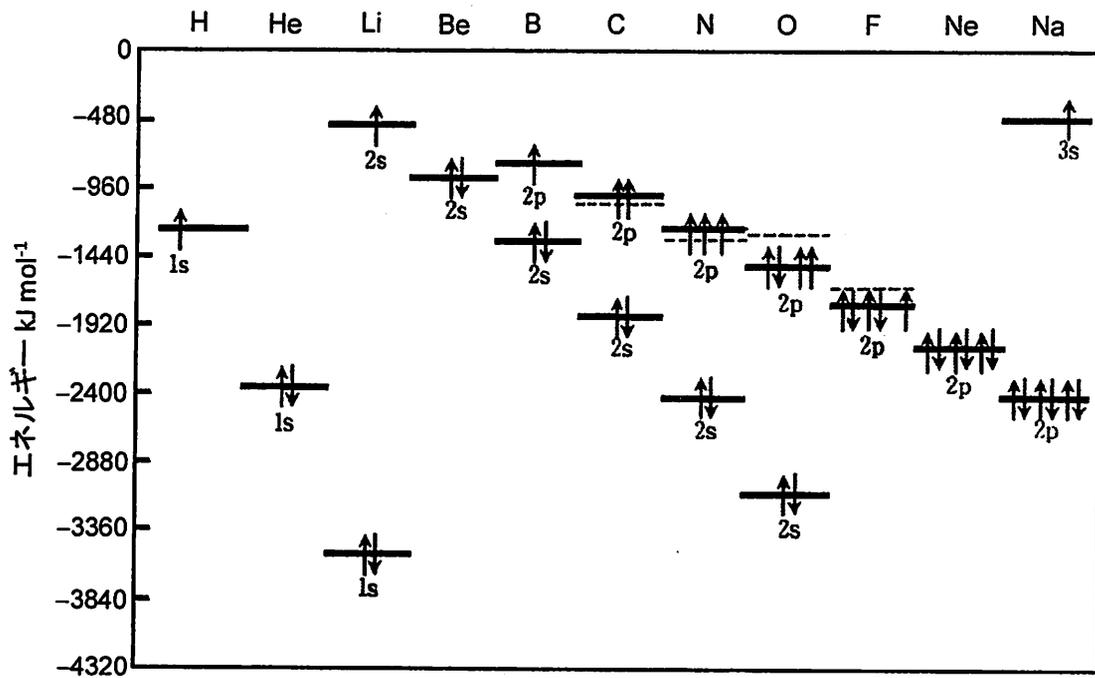


図 1

- 問 A 原子番号の増加に伴って、それぞれの軌道のエネルギーが低下するのはなぜか。簡潔に説明せよ。
- 問 B 1s, 2s, 2p 軌道の順に、原子番号増加に伴うエネルギー低下の度合いが小さくなるのはなぜか。簡潔に説明せよ。

- 問 C 図 1 において, C, N では 2p 軌道エネルギー (実線) の位置が破線よりも高エネルギー側にあるが, これに対して, O, F では実線と破線との相互関係が逆転している. この理由を簡潔に述べよ.
- 問 D 2 原子分子 LiH, LiF, HF のそれぞれの化学結合を, 電荷の偏りが分かるように例にならって記せ. その根拠も簡潔に述べよ. (例: $X^{\delta+}-Y^{\delta-}$)
- 問 E メタン, アンモニア, 水の順に沸点は高くなる. この理由について, 水素と中心原子の軌道エネルギーの関係, および分子の極性を考慮して説明せよ. ただし, これらの化合物の結合形成には sp^3 混成軌道が用いられ, 混成軌道のエネルギーは, 対応する s および p 軌道の加重平均 (weighted mean) で近似できると考えよ.

[問題 2] 無機塩の結晶構造に関する次の文章を読んで問 A~E に答えよ。

CsCl は (ア) 立方格子 (cubic lattice) をとり、単位格子 (unit cell) には Cs 原子が (a) 個、Cl 原子が (b) 個含まれる。

ハロゲン化銀 (silver halide) のうち、AgCl 及び AgBr は塩化ナトリウム (NaCl) 型構造をとる。この格子は (イ) 立方格子であり、単位格子には Ag 原子が (c) 個、ハロゲン原子が (d) 個含まれる。一方、AgI の室温での最安定構造は閃亜鉛鉱 (zinc blende) 型構造 (図 1) であり、Ag 原子のみに注目すると (ウ) 立方格子を形成している。Ag 原子に対する I 原子の配位数は (e) であり、単位格子には Ag 原子が (f) 個、I 原子が (g) 個含まれる。I 原子と Ag 原子のサイトを同種の原子が占める場合、この結晶構造は (エ) 型構造と呼ばれる。

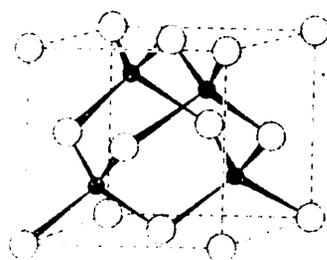


図 1 閃亜鉛鉱型構造の単位格子

必要に応じて次の値を用いてよい。

アボガドロ定数 (Avogadro constant)	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
原子量 (atomic weight)	Br 79.9, Ag 107.9, I 126.9
イオン半径 (ionic radius) (2 価)	Mg 86 pm, O 126 pm
格子定数 (lattice constant)	AgBr 578 pm, AgI 649 pm

問 A (ア) ~ (エ) に適切な語句を、(a) ~ (g) に適切な数値を記入せよ。

問 B AgBr 及び AgI の密度を有効数字 3 桁で求めよ。単位は g cm^{-3} とする。

問 C イオン結晶においては、「同種の電荷をもつイオン同士が接触せず、かつなるべく密に充填された構造をとる」と考えることで多くの結晶構造が説明できる。この観点から酸化マグネシウム (MgO) の結晶が、塩化ナトリウム型と塩化セシウム型の、どちらになるか説明せよ。ただし Mg 及び O は 2 価のイオンとして存在するものとする。

問 D 陽イオン及び陰イオンが、それぞれ半径 r および R の剛体球と近似できるとき、閃亜鉛鉱型構造の充填率 (packing factor) を r および R を用いて表せ。また $r=R$ のときの充填率を有効数字 2 桁で求めよ。

問 E AgI は閃亜鉛鉱型構造をとり問 C の考え方を満たさない。その理由を 50 字程度で説明せよ。