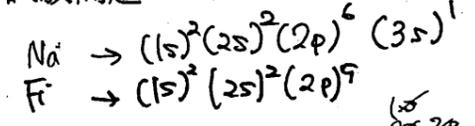


H	He
Li Be B C N O F	Ne
Na Mg Al Si P S Cl	Ar
K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr	

2023. 7. 24

基礎無機化学 I 2023 年度 試験問題

(100 点満点)



① 問1 原子軌道を性格づける三つの量子数をあげ、それらの間の関係を説明せよ (10 点)

問2 次の(1)~(5)の遊離原子 (基底状態) について、電子配置と不対電子の数を示せ。ただし、閉殻電子配置は希ガスの元素記号で示すこと (10 点)

参考: 希ガスの原子番号と元素記号: 2He, 10Ne, 18Ar, 36Kr, 54Xe, 86Rn
 解答例: Ag の場合 $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^1$

- (1) $_{13}\text{Al}$, (2) $_{26}\text{Fe}$, (3) $_{33}\text{As}$, (4) $_{50}\text{Sn}$, (5) $_{60}\text{Nd}$
- (1) $[\text{Ne}](3s)^2(3p)^1$
 (2) $[\text{Ar}](3d)^6(4s)^2$
 (3) $[\text{Ar}](4s)^2(4p)^3(4d)^1$
 (4) $[\text{Kr}](5s)^2$

② 問3 次の文章を読み、以下の問い (1)~(3) に答えよ。

原子 (金属原子を除く) の大きさを決める原子半径には [A] 半径と [B] 半径がある。[A] 半径は化学結合がないときの原子間の最近接距離に基づくものである。一方、[B] によって結びついている原子間の距離から求められるのが [B] 半径である。一般に、[A] 半径 [C] [B] 半径となる。これらの原子半径は同種の原子間の距離から求められるが、その値は異種原子間の距離に対しても適用できる。

イオン結晶における陽イオンと陰イオンの最近接距離は各イオンのイオン半径の和になる。イオン結合する相手イオンが異なっても、それぞれのイオンの半径はほぼ一定であることが実験的に確かめられている。しかし、同種イオンからなるイオン結晶は存在しないため、その値を簡単に求めることはできない。イオン半径を決めるために様々な方法が提案されており、例えば Pauling は「同じ希ガス電子配置の二つのイオン (例えば $_{11}\text{Na}^+$ と $_{9}\text{F}^-$) の半径は、最外殻電子に作用する有効核電荷に逆比例 (反比例) する」と仮定して、種々のイオンの半径を定めた。

(1) [A] と [B] に入る語をそれぞれ書け。また、[C] に入る数学記号 (=, >, <, \geq , \leq) を書け (6 点)。

(2) ダイヤモンドの炭素-炭素原子間距離は 1.54 Å である。また、四塩化炭素 (CCl₄) の炭素-塩素原子間距離は 1.78 Å である。これらのデータから、炭素および塩素の [B] 半径をそれぞれ求めよ (単位 Å, 小数第二位まで) (4 点)。

(3) 有効核電荷は例えば Slater の規則^{注)}を用いて見積もることができる。この規則を用いて、フッ化ナトリウム結晶の Na⁺-F⁻ 間距離 2.31 Å から、Pauling の方法により Na⁺ のイオン半径を求めよ (単位 Å, 小数第二位まで)。計算過程も示すこと (15 点)。

注) Slater の規則 (一部抜粋): ns, np 軌道にある 1 個の電子に対する他の電子の遮蔽効果を考えるとき, ns, np にある他の電子は 35%, n-1 殻の各電子は 85%, さらにそれより内側の軌道の電子は 100% 遮蔽する。例えば, N の場合, 陽子数 7, 電子配置 (1s)²(2s)²(2p)³ であるから, 2s, 2p 電子に対する有効核電荷は $7 - 0.35 \times 4 - 0.85 \times 2 = 3.90$ となる。

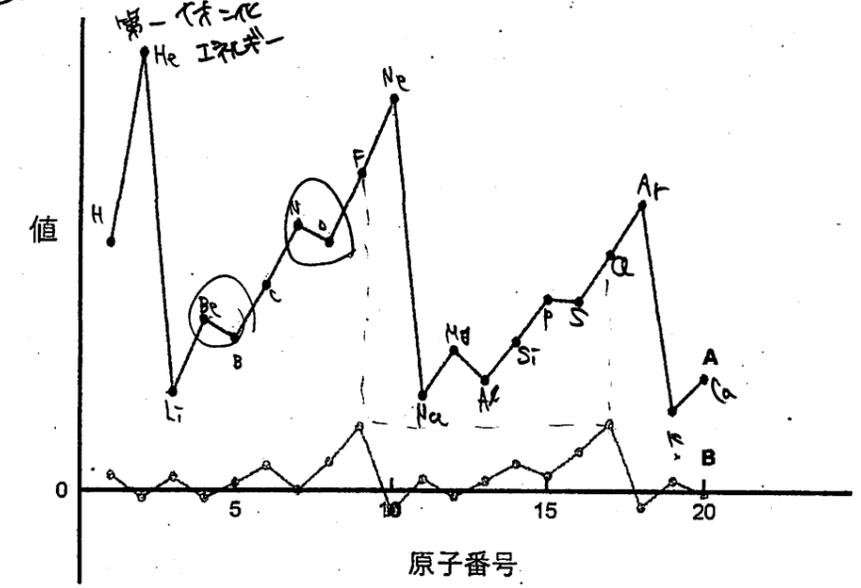
$\text{Na} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$
 $\text{F} \quad (1s)^2(2s)^2(2p)^5$

$1 - 0.85 \times 8 - 1 \times 2 = 1 - 8.8 = -2.2$
 $9 - 0.35 \times 6 - 0.85 \times 2 = 9 - 2.1 - 1.7 = 9 - 3.8 = 5.2$

$$\begin{array}{r} 0.4230 \\ 23 \\ \hline 208 \\ 120 \\ \hline 104 \\ 105 \\ \hline 155 \\ 40 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1.61 \\ 1.23 \\ \hline 1.423 \\ 877 \\ 853 \\ \hline 240 \\ 1422 \end{array}$$

④ 問4 次の図 (原子番号による値の変化) について、以下の問い(1)・(2)に答えよ。



(1) グラフ A (上), グラフ B (下) は (a) 第一イオン化エネルギー, (b) 電子親和力, (c) 電気陰性度のいずれの傾向を表しているか。それぞれ記号で答えよ (6 点)。

(2) グラフ A において, (a) 原子番号 3→10 では全般に右上がりの傾向にあるが, (b) 原子番号 4→5 では右下がりになり, (c) 原子番号 7→8 でも右下がりになっている。(a)~(c)の理由をそれぞれ説明せよ (9 点)。

△ 問5 CaSO₄ は水に若干溶けるが, BaSO₄ は水にほとんど溶けない。その理由を述べよ。必要であれば次のデータを用いよ (10 点)。

イオン半径 (Å): Ca²⁺ 1.00, Ba²⁺ 1.35, SO₄²⁻ 2.30
 格子エネルギー (kJ/mol): CaSO₄ 2480, BaSO₄ 2374
 水和熱 (kJ/mol, 25°C): Ca²⁺ 1602, Ba²⁺ 1332

	CaSO ₄	BaSO ₄
$\frac{U}{r}$	2.30	1.7

$$\begin{array}{r} 1.17 \\ 1.35 \\ \hline 950 \\ 945 \\ \hline 5 \end{array}$$

⑤ 問6 F₂ の分子軌道エネルギー図 (最外殻のみ) を描き、それに基づいて, (1) F-F 結合の結合次数, (2) F₂ 分子の磁性 についてそれぞれ説明せよ (10 点)。

△ 問7 電子対反発則に基づいて, (a) BF₃ 分子, (b) BrF₃ 分子 の構造をそれぞれ推定せよ (10 点)。

問8 F₂ は Cl₂ よりも水中での酸化力が強い。この理由について, 結合エネルギー, 電子親和力, 水和熱 の三つの語をすべて用いて説明せよ (10 点)。

