

無機化学 I

西原寛

平成 15 年度

[受験した感想]

過去問の組み合わせでした。講義も親父ギャグを除けばいい講義です。まじめに勉強したら絶対に報われる試験ですのでがんばりましょう。点群の問題は講義中のレポートからの出題ですのでしっかりと復習しておきましょう。

[特記事項]

指標表がついてきています。シュライバーの指標表が全部ついてました。

問題 1 有効核電荷 Z_{eff} を求める Slater の方法は以下の通りである。

- 電子を 1s/2s,2p/3s,3p/3d/4s,4p/4d/4f にグループ分けする。
- 対象とする電子より高準位にある電子の寄与は 0 とする。
- 対象とする電子と同じ主量子数の準位にある電子の寄与は 0.35 とする。ただし対象とする電子が 1s 電子の場合は、別の 1s 電子の寄与は 0.30 とする。
- 対象とする電子が d,f 電子の場合は、内側の殻中の電子の寄与は 1 とする。
- 対象とする電子が s,p 電子の場合は一つ内側の殻中の電子の寄与は 0.85 であり、更に内側の電子の寄与は 1 とする。

また、陽イオン (M^{n+}) と陰イオン (X^{n-}) の構成比が 1:1 のイオン結晶の形を求める Pauling の方法は以下の通りである。

- イオン半径 $r(M^{n+})$, $r(X^{n-})$ の比 ρ は (最外殻が同じ主量子数ならば) 有効核電荷 $Z_{eff}(M^{n+})$, $Z_{eff}(X^{n-})$ から求められる。

$$\rho = r(M^{n+})/r(X^{n-}) = Z_{eff}(X^{n-})/Z_{eff}(M^{n+})$$

- ρ と配位数、結晶構造との関係は、以下のようである。

ρ	配位数	結晶構造
>0.7	8	CsCl 型
0.4-0.7	6	NaCl 型
0.2-0.4	4	
0.1-0.2	3	

- 1) Slater の方法を用いて Mg^{2+} と O^{2-} の 2p 電子についての Z_{eff} を求めなさい。
- 2) MgO の結晶内の $Mg-O$ の距離は 2.10\AA である。 Mg^{2+} と O^{2-} のイオン半径をそれぞれ求めなさい。
- 3) Pauling の方法に従い、結晶構造について議論しなさい。

問題 2 (存在し難いイオンであるが) 次亜フッ素酸イオン、 OF^- について次の問いに答えなさい。

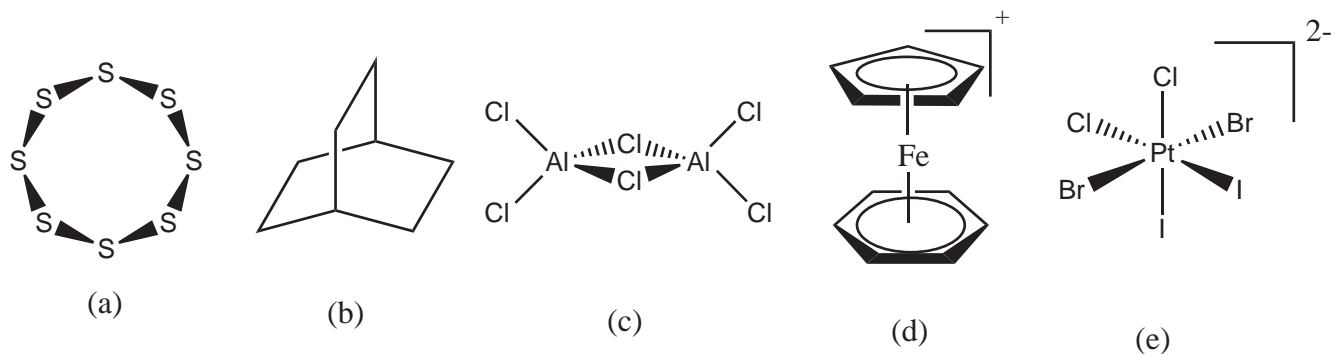
- 1) 分子軌道のエネルギーダイアグラムを図示しなさい。
- 2) 結合次数および不対電子数が幾つかを答えなさい。

3) この陰イオンに H^+ が付加するとき、どの位置に結合するかを答え、その理由を述べなさい。

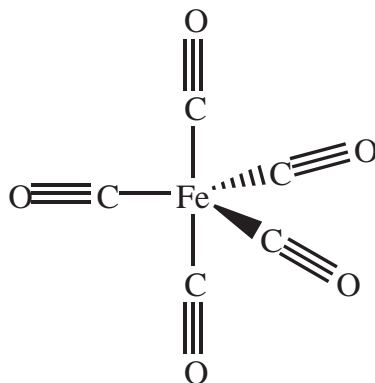
問題 3 BH_3 と NH_3 について次の問に答えなさい。

- 1) VSEPR モデルでそれぞれの分子形を推定しなさい。
- 2) 1) で答えたそれぞれの構造が属する点群を答えなさい。
- 3) BH_3 はホウ素の水素化物でボラン (borane) と呼ばれるが、実際には熱力学的に不安定な分子であり、ボラン類の中で最も安定な最小の物はジボラン B_2H_6 である。一方アンモニア (ammonia) NH_3 は安定な分子である。この安定性の違いについて考えるとこを述べなさい。

問題 4 以下の化学構造の属する点群を答えなさい。



問題 5 下に示した三方両錐形 (trigonal bipyramidal) の構造を持つ $[Fe(CO)_5]$ のシクロヘキサン溶液の赤外吸収スペクトルを測定したところ、CO 伸縮振動に帰属される鋭く中程度の強度の吸収ピークが $2022cm^{-1}$ に、強い吸収ピークが $2000cm^{-1}$ に現れた。これらの実験結果を以下に示した手準に従って考えなさい。



- 1) この分子の属する点群を決める。
- 2) 指標票から対称操作を全て抜き出す。それぞれの対称操作を行ったとき、5つのCOのうち位置が分からないものは1、変わるものは0として足し合わせる。
- 3) 結果に合う既約表現の組み合わせを決める。
- 4) 指標票において x, y, z のある既約表現を元に赤外活性なCO伸縮振動の既約表現を求める。
- 5) $2022cm^{-1}$ の吸収ピークと $2000cm^{-1}$ の吸収はそれぞれどんな既約表現で表されるかについて考察しなさい。

問題 6 アンモニアを溶媒として用いた場合、水を溶媒とした場合とどのような違いがあるか、具体例 (化学反応式) を一つ挙げて述べなさい。

問題 7 亜ヒ酸 H_3AsO_3 の pKa は 9.2 であるが、亜リン酸 H_3PO_3 の pKa は 1.8、ホスフィン酸 (次亜リン酸) pKa は 1.2 である。オキソ酸の pKa に関する Pauling の規則、 $\text{pKa} = 8 - 5p(\text{for } \text{O}_p\text{E}(\text{OH})_q)$ を踏まえて、上記 3 つの酸の構造を記述しなさい。