

[無機化学 II(専門)](全2題)

[問題1]

NaCl 結晶に関する次の文を読み、問 A~C に答えよ。

電荷 z_1e , z_2e をもつ一対のイオンの間に働くクーロンエネルギーは、真空の誘電率を ϵ_0 、二つのイオン間の距離を R とすると、 $z_1z_2e^2/(4\pi\epsilon_0R)$ で与えられる。

NaCl 結晶の場合、各陽イオンには第1近接の陰イオンが距離 r のところにあり、第2近接の陽イオンが $\sqrt{2}r$ のところにあり、第3近接の陰イオンが $\sqrt{3}r$ のところにある。よって、一つのイオンとその第1から第3近接イオンの間に働くクーロンエネルギーの合計は (a) で与えられる。同様にして、第4近接以降の寄与も考慮すると、一つのイオンに働くクーロンエネルギーの合計 E_C は $-Ae^2/(4\pi\epsilon_0r)$ で与えられる。ここで A はマーデルング定数と呼ばれ、NaCl の場合、 $A = 1.748$ である。

さて、各イオンは点電荷では無く、極めて接近すると互いに反発しあう電子雲でできている。この短距離の反発エネルギーの合計 E_R を単純に B/r^n で表そう。ここで B , n は定数とする。

全エネルギー $E_T = E_C + E_R$ が極小になるときの $r = r_0$ が NaCl の安定構造に対応する。よって E_T は、定数 B を消去して、(b) で与えられる。

以上から、気体の Na^+ , Cl^- イオンから NaCl 結晶 1 モルが生成するとき放出されるエネルギー(格子エネルギー) U は、 N をアボガドロ定数とすると、(c) で与えられる。

問 A 上の空欄 a~c にあてはまる式を答えよ。

問 B NaCl の場合、 $r_0 = 2.81 \times 10^{-10}$ m である。 $n = 8$ として、 $N = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C²J⁻¹m⁻¹, $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C を用いて、NaCl の格子エネルギー(単位: kJ mol⁻¹) を求めよ。

問 C 次の熱力学的データを用いて、NaCl の格子エネルギーを見積もり、問 B で得られた値と比較せよ。 $\text{Na}(\text{固})$ と $\text{Cl}_2(\text{気})$ から $\text{NaCl}(\text{固})$ が生成するとき放出されるエネルギー(411 kJ mol⁻¹)、 $\text{Na}(\text{固})$ の昇華エネルギー(108 kJ mol⁻¹)、 $\text{Cl}_2(\text{気})$ の解離エネルギー(242 kJ mol⁻¹)、 $\text{Na}(\text{気})$ のイオン化エネルギー(496 kJ mol⁻¹)、 $\text{Cl}(\text{気})$ の電子親和力(349 kJ mol⁻¹)。

[問題2]

問A 3つの遷移金属イオン Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} について, 次の問 (a) ~ (c) に答えよ.

- (a) 3つのイオンが自由イオンである場合について, 基底状態の項記号を例にならって答えよ (例 $\text{Ti}^{3+} : {}^2D$)
- (b) 3つのイオンは, ミョウバン化合物中において6つの水分子に配位される. ミョウバン化合物中における3つのイオンのスピン状態は, ほぼ自由イオンのものと同じである. 水分子よりも非常に強い結晶場を生じる配位子の場合でも, 中心イオンのスピン状態が不変であると考えられるイオンは3つのうちどれか. 1つ選んで答えよ. 理由も簡単に示せ.
- (c) ミョウバン化合物中における6つの水分子からなる八面体型の立体構造を比べると, あるイオンのものは他の2つのものとは異なっている. どのイオンの八面体型立体構造か. 理由も簡単に示せ.

問B 図1および図2は2つの八面体型高スピン錯体の光吸収スペクトルである. これらのスペクトルに対応する錯体はどれか. 次のアからエの選択群よりそれぞれ1つずつ選び, 記号で答えよ. 理由も簡単に示せ. ただし, 縦軸はモル吸光係数 ϵ , 横軸は光の波数 ν を表す.

選択群: { ア $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, イ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ウ $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$,
エ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ }

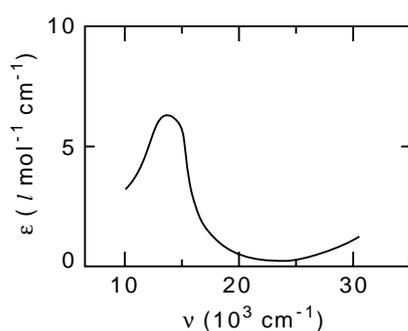


図1

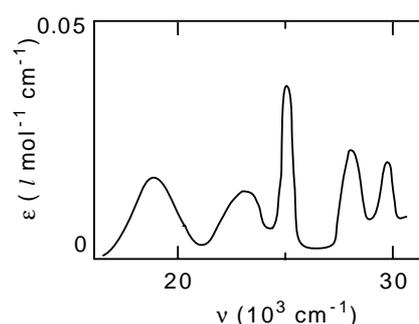


図2

問 C 図 3 に 2 価金属イオンの水和エネルギー (発熱を正とする) を示した。次の問

(a), (b) に答えよ。

- (a) Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} の水和エネルギーは順にほぼ直線的に増加している。理由を簡単に示せ。
- (b) Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} 以外のイオンの水和エネルギーは直線からずれており、これらの値は V^{2+} と Ni^{2+} で極大を示している。理由を述べよ。

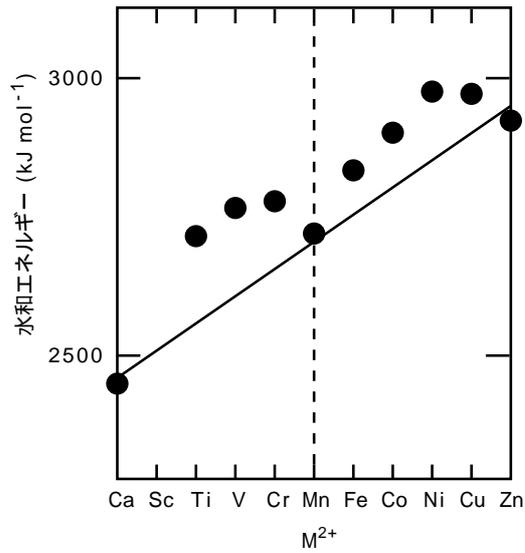


図 3