2018 年度化学 C 演習①

(計算問題は有効数字3桁で答えよ。)

1. 電気陰性度の意味、および下記の式の各記号の意味を示せ。

$$\chi_{AR} = 0.744 + \frac{3590 Z}{r^2}$$

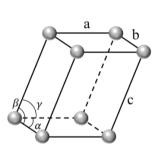
$$\chi_{M} = \frac{1}{2} (I + E_a)$$

2. 以下の図のカッコ内に適切な語句を記入し、さらに、下記の物質をア〜エ内にあてはまるものを選べ。

Li Li₂O LiC Ge Ga O₂ Cl₂ NF₃ MgO GaN MgF₂ CF₄

- 3. Pt 結晶は面心立方格子で、密度は 21.45 g/cm3 である。格子定数と最近接原子間の距離を求めよ。
- 4. 7つの結晶系の名称を記入し、各辺の長さ、角度の大きさの組み合わせを以下のア~ウ、A~Hから選べ。

| 辺の: | 長さ | 角层 | 变 |
|-----|-------------------|----|--|
| ア | a=b=c | A | $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ |
| イ | $a=b \neq c$ | В | $\alpha = \beta = 90^{\circ} \ \gamma \neq 90^{\circ}$ |
| ウ | $a \neq b \neq c$ | С | $\alpha = 90^{\circ} \ \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$ |
| | | D | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$ |
| | | Е | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^{\circ}$ |
| | | F | $\alpha=120^\circ~\beta=\gamma=90^\circ$ |
| | | G | $\alpha=\beta=120^{\circ}\ \gamma=90^{\circ}$ |
| | | Н | $\alpha = \ \beta = \gamma = 120^\circ$ |



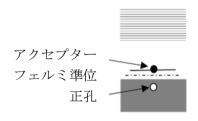
5. 以下の()に適切な語句を埋めよ。

結晶中の原子の配列は7つの結晶系と (ア)種類の複合格子の組み合わせであらわされる。 このうち、重複するものを除いた (イ)種類をブラベ格子と呼ぶ。

- 6. ミラー指数 (222) および (002) の面を図に示しなさい。
- 7. ブラッグの式を示せ。ただし、記号の意味も記述すること。
- 8. CsCl 結晶における Cs-Cl イオン間距離は 356 pm である。(100)面からの 1 次および 2 次の回折角度を求めよ。ただし、 測定に用いられる X 線の波長は 154 pm とする。
- 9. 以下の表は、陽イオンと陰イオンの半径比をもとに、配位数、形、結晶構造をまとめたものである。空欄に当てはまる数値、語句を示せ。数値は有効数字2ケタで記すこと。

| | | · · · · | | |
|---|------------|--------------------|------|-----|
| | r_c/r_a | ア以上 | イ以上 | ウ以上 |
| _ | 工 | 4 | 6 | 8 |
| | 形 | 正四面体 | 正八面体 | 才 |
| | 結晶構造(AB型) | ZnS 型 | カ | キ |
| | 結晶構造(AB2型) | SiO ₂ 型 | ク | ケ |

- 10. Rb+とBrのしゃへい定数およびイオン半径比を求めよ。また、RbBrの結晶構造を推定せよ。
- 11. HI のイオン間距離を 169 pm として双極子モーメントを計算せよ。また、HI のイオン性が 0.05 であると仮定して、測定される双極子モーメントの値を推定せよ。($1\,D=3.336\,\times\,10^{-30}\,$ C·m、電子の電荷量 $e=1.602\,\times\,10^{-19}\,$ C)
- 12. 狭義のファンデルワールス力について説明せよ。その際、原子間距離と力との関係性も示せ。
- 13. 下図の p 型半導体のバンド図を参考にして、真性半導体と n 型半導体のバンド構造を図示せよ。また、カッコ内に適切な語句を入れよ。



pn 接合を形成すると(ア)作用が見られる。この構造は、(イ)や(ウ)などの機能デバイスに応用されている。

- 14. ダイヤモンドおよびグラファイトはどちらも炭素からなる結晶である。これらを比較してどちらの電気伝導性が高いかを述べ、その理由を説明せよ。
- 15. ヘキサクロロ白金(IV)は (ア)配位の (イ)構造の錯体である。

この錯体の化学式を示し、カッコ内に適切な語句を入れよ。

(イ) 構造における配位場による d 電子のエネルギーの分裂を図示せよ。

中心金属の電子数が以下の場合、その電子配置を下図に記入し、結晶場安定化エネルギー CFSE および不対電子数を示せ。

- $\bigcirc d^2$
- ②強い場における d5
- ③弱い場における d⁶
- $(4)d^{10}$

元素の周期表2012年版

| 英 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|----------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 1 | * * 1.00784~ 1.00811 | | | | | | | | | | | | | | (07 | | | ² He ヘリウム 4.002602 |
| | ³ Li | ⁴ Be | | 原子番号 | ¹ H | 一一元素記 | 号 ^{注 1} | | | | | | ⁵ B | ⁶ C | 7 N | ⁸ O | 9 F | ¹⁰ Ne |
| 2 | リチウム 6.938~ 6.997 | ベリリウム 9.012182 | | 元素名 | 水 排票量(20 | 10000 | | | | | | | ホウ素 10.806~ 10.821 | 炭素 12.0096~ 12.0116 | 窒素 14.00643~ 14.00728 | 酸素 15.99903~ 15.99977 | フッ素 18.9984032 | ネオン 20.1797 |
| | ¹¹Na | 12 Mg | | | | | | | | | | | ¹³ AI | 14 Si | ¹⁵ P | ¹⁶ S | ¹⁷ Cl | ¹⁸ Ar |
| 3 | ナトリウム 22.98976928 | マグネシウム 24.3050 | | | | | | | | | | | アルミニウム 26.9815386 | ケイ素 28.084~ 28.086 | リン 30.973762 | 硫 黄 32.059~ 32.076 | 塩 素 35.446~ 35.457 | アルゴン 39.948 |
| | ¹⁹ K | ²⁰ Ca | ²¹ Sc | ²² Ti | ²³ V | ²⁴ Cr | ²⁵ Mn | ²⁶ Fe | ²⁷ Co | ²⁸ Ni | ²⁹ Cu | 30 Zn | 31 Ga | | 33 As | 34 Se | 35 Br | 36 Kr |
| 4 | カリウム | カルシウム | スカンジウム | チタン | パナジウム | クロム | マンガン | 鉄 | コパルト | ニッケル | 鋼 | 亜鉛 | ガリウム | ゲルマニウム | ヒ素 | セレン | 臭業 | クリプトン |
| | 39.0983 | 40.078 | 44.955912 | 47.867 | 50.9415 | 51.9961 | 54.938045 | 55.845 | 58.933195 | 58.6934 | 63.546 | 65.38 | 69.723 | 72.63(1) | 74.92160 | 78.96 | 79.904 | 83.798 |
| | 37 Rb | 38 Sr | ³⁹ Y | ⁴º Zr | ⁴¹ Nb | ⁴² Mo | 43 Tc* | ⁴ Ru | ⁴⁵ Rh | ⁴6 Pd | ⁴ ⁷ Ag | ⁴⁸ Cd | ⁴⁹ In | ⁵⁰ Sn | ⁵¹ Sb | ⁵² Te | 53 | ⁵⁴ Xe |
| 5 | ルビジウム | ストロンチウム | イットリウム | ジルコニウム | ニオブ | モリブデン | テクネチウム | ルテニウム | ロジウム | パラジウム | 銀 | カドミウム | インジウム | スズ | アンチモン | テルル | ヨウ素 | キセノン |
| | 85.4678 | 87.62 | 88.90585 | 91.224 | 92.90638 | 95.96 | (99) | 101.07 | 102.90550 | 106.42 | 107.8682 | 112.411 | 114.818 | 118.710 | 121.760 | 127.60 | 126.90447 | 131.293 |
| | 55 Cs | 56 Ba | 57~71 | ⁷² Hf | ⁷³ Ta | 74 W | 75 Re | ⁷⁶ Os | [™] Ir | ⁷⁸ Pt | 79 Au | [®] Hg | 81 TI | 82 Pb | 83 Bi* | 84 Po* | 85 At* | 86Rn* |
| 6 | セシウム | パリウム | ランタノイド | ハフニウム | タンタル | タングステン | レニウム | オスミウム | イリジウム | 白金 | 金 | 水銀 | タリウム | 鉛 | ピスマス | ポロニウム | アスタチン | ラドン |
| | 132.9054519 | 137.327 | 333741 | 178.49 | 180.94788 | 183.84 | 186.207 | 190.23 | 192.217 | 195.084 | 196.966569 | 200.59 | 204.382~ 204.385 | 207.2 | 208.98040 | (210) | (210) | (222) |
| | 87 Fr* | **Ra* | 89~103 | 104 Rf* | 105Db* | 106Sg* | ¹⁰⁷ Bh* | 108Hs* | 109 Mt* | 110 Ds* | 111Rg* | ¹¹² Cn* | 113 Uut* | 114 FI* | 115 Uup* | 116 Lv* | | 118 Uno * |
| 1 | フランシウム | ラジウム | アクチノイド | ラザホージウム | ドブニウム | シーポーギウム | ボーリウム | ハッシウム | マイトネリウム | ダームスタチウム | レントゲニウム | 1 | ウンウントリウム | フレロビウム | ウンウンベンチウム | リバモリウム | | ウンウンオクチウム |
| | (223) | (226) | | (267) | (268) | (271) | (272) | (277) | (276) | (281) | (280) | (285) | (284) | (289) | (288) | (293) | | (294) |

| 57~71 | ⁵⁷ La | ⁵⁸ Ce | ⁵⁹ Pr | ⁶⁰ Nd | ⁶¹ Pm* | 62 Sm | ⁶³ Eu | ⁶⁴ Gd | ⁶⁵ Tb | ⁶⁶ Dy | ⁶⁷ Ho | ⁶⁸ Er | ⁶⁹ Tm | ⁷⁰ Yb | ⁷¹ Lu |
|---------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|--------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| ランタノイド | ランタン | セリウム | ブラセオジム | ネオジム | プロメチウム | サマリウム | ユウロピウム | ガドリニウム | テルビウム | ジスプロシウム | ホルミウム | エルピウム | ツリウム | イッテルビウム | ルテチウム |
| | 138.90547 | 140.116 | 140.90765 | 144.242 | (145) | 150.36 | 151.964 | 157.25 | 158.92535 | 162.500 | 164.93032 | 167.259 | 168.93421 | 173.054 | 174.9668 |
| 89~103 | 89 Ac* | 90 Th* | ⁹¹ Pa* | ⁹² U* | 93 Np* | 94 Pu* | 95 Am* | [∞] Cm [*] | 97 Bk* | 98 Cf* | 99 Es* | 100Fm* | 101 Md* | ¹⁰² No* | ¹⁰³ Lr* |
| アクチノイド | アクチニウム | トリウム | プロトアクチニウム | ウラン | ネプツニウム | プルトニウム | アメリシウム | キュリウム | パークリウム | カリホルニウム | アインスタイニウム | フェルミウム | メンデレビウム | ノーベリウム | ローレンシウム |
| ,,,,,,, | (227) | 232.03806 | 231.03588 | 238.02891 | (237) | (239) | (243) | (247) | (247) | (252) | (252) | (257) | (258) | (259) | (262) |

©2012日本化学会 原子量専門委員会

注1:元素記号の右肩の*はその元素には安定同位体が存在しないことを示す。そのような元素については放射性同位体の質量数の一例を ()内に示した。ただし、Bi, Th, Pa, Uについては天然で特定の同位体組成を示すので原子量が与えられる。 注2:この周期表には最新の原子量「原子量表(2012)」が示されている。原子量は単一の数値あるいは変動範囲で示されている。原子量が範囲で示されている10元素には複数の安定同位体が存在し、その組成が天然において大きく変動するため単一の数値で原子量が与えられない。その他の74元素については、原子量の不確かさは示された数値の最後の桁にある。

| H 2.20 3.06 | e Model Kanta | aced a | uwijek: Nastin | | | | He 5.5 |
|--------------------------|------------------|--------|-------------------|------------------------|------|------|---------------|
| 2.20 | | | | | | | |
| Li | Be | В | С | N | 0 | F | Ne |
| 0.98 | 1.57 | 2.04 | 2.55 | 3.04 | 3.44 | 3.98 | |
| 1.28 | 1.99 | 1.83 | 2.67 | 3.08 | 3.22 | 4.43 | 4.60 |
| 0.97 | 1.47 | 2.01 | 2.50 | 3.07 | 3.50 | 4.10 | 5.10 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| 0.93 | 1.31 | 1.61 | 1.90 | 2.19 | 2.58 | 3.16 | |
| 1.21 | 1.63 | 1.37 | 2.03 | 2.39 | 2.65 | 3.54 | 3.36 |
| 1.01 | 1.23 | 1.47 | 1.74 | 2.06 | 2.44 | 2.83 | 3.30 |
| K | Ca | Ga | Ge | $\mathbf{A}\mathbf{s}$ | Se | Br | Kr |
| 0.82 | 1.00 | 1.81 | 2.01 | 2.18 | 2.55 | 2.96 | 3.0 |
| 1.03 | 1.30 | 1.34 | 1.95 | 2.26 | 2.51 | 3.24 | 2.98 |
| 0.91 | 1.04 | 1.82 | 2.02 | 2.20 | 2.48 | 2.74 | 3.10 |
| Rb | Sr | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 0.82 | 0.95 | 1.78 | 1.96 | 2.05 | 2.10 | 2.66 | 2.6 |
| 0.99 | 1.21 | 1.30 | 1.83 | 2.06 | 2.34 | 2.88 | 2.59 |
| 0.89 | 0.99 | 1.49 | 1.72 | 1.82 | 2.01 | 2.21 | 2.40 |
| Cs | Ba | T1 | Pb | Bi | | | |
| 0.79 | 0.89 | 2.04 | 2.33 | 2.02 | | | |
| 0.70 | 0.90 | 1.80 | 1.90 | 1.90 | | | |
| 0.86 | 0.97 | 1.44 | 1.55 | 1.67 | | | |

2018年度化学C演習①模範解答

1. 電気陰性度の意味: 分子内の原子が電子(電子対×)を引き寄せる強さの相対的な尺度

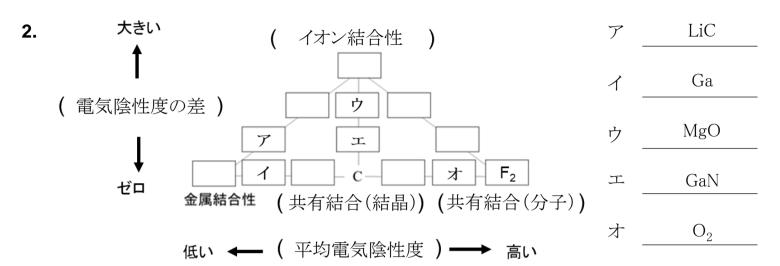
記号 χ_{AR} オールレッド・ロコウの電気陰性度 χ_{M} マリケンの電気陰性度

z (価電子の)有効核電荷

(原子の)共有結合半径

I イオン化エネルギー

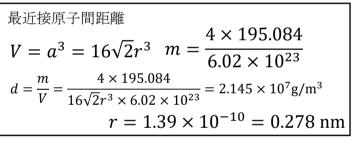
E_a 電子親和力



3.

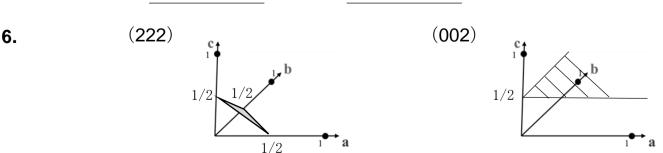
$$a = 2\sqrt{2}r = 2\sqrt{2} \times 1.39 \times 10^{-10}$$

 $= 3.92 \times 10^{-10} = 0.392 \text{ nm}$



| 4. | | 名称 | 辺の長さ | 角度 | | 名称 | 辺の長さ | 角度 |
|----|------------------|-----|------|----|-----|-----|------|----|
| | 1 | 立方晶 | ア | А | (5) | 三方晶 | ア | D |
| | 2 | 正方晶 | イ | А | 6 | 単斜晶 | ウ | В |
| | 3 | 直方晶 | ウ | А | 7 | 三斜晶 | ウ | Е |
| | (4) | 六方晶 | イ | F | | | | |





7. ブラッグの式: $2d\sin\theta = n\lambda$

記号の意味: d: 面間隔 θ : 回折角 n: 回折の次数 λ : 波長

CsCl型構造
$$2r = \sqrt{3}a$$
 ブラッグの式より $\theta = \sin^{-1}\frac{n\lambda}{2d}$

$$\therefore a = \frac{2\sqrt{3}}{3}r$$

一次
$$\theta = \sin^{-1}\frac{1 \times 154}{2 \times 411} = 10.8^{\circ}$$
 二次 $\theta = \sin^{-1}\frac{2 \times 154}{2 \times 411} = 22.0^{\circ}$

$$=\frac{2\sqrt{3}}{3} \times 356 \text{ pm} = 411 \text{ pm}$$

1次: 10.8° 2次: 22.0°

9.

ア 0.23 イ 0.41 ウ 0.73 エ (陽イオンの)配位数

オ 立方体 カ NaCl型 キ CsCl型 ク TiO₂型 ケ CaF₂型

10.

$$k_{\rm r} = \begin{bmatrix} (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 \\ (3d)^{10} (4s)^2 (4p)^6 \end{bmatrix}$$

$$: \sigma = [(8-1) \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 10 \times 1]$$

= 27.75

イオン半径比
$$Z_{\rm eff}=Z-\sigma$$
 Rb⁺ = 37 - 27.75 = 9.25

$$Br^- = 35 - 27.75 = 7.25$$

$$\therefore \frac{r_{\rm Br^-}}{r_{\rm Rb^+}} = \frac{7.25}{9.25} = 0.78$$

結晶構造

0.784 > 0.73より

CsCl型

11. 双極子モーメント

$$\mu_{\text{permanent}} = qr$$

$$= \frac{1.602 \times 10^{-19} \times 1.69 \times 10^{-10}}{3.36 \times 10^{-10}}$$

$$= 8.12 \text{ D}$$

イオン性が0.05の場合

$$8.12 D \times 0.05$$

$$= 0.406 D$$

ファンデルワールス力とは電子のゆらぎによる瞬間双極子誘起双極子の相互作用であり **12**.

すべての分子間にはたらく。また、その大きさは距離の6乗に反比例する。

13. 真性半導体

n型半導体 伝導帯 フェルミ準位 価電子帯

ア整流

太陽電池

ウ LEDなど

伝導帯

フェルミ準位

価電子帯

14. 伝導性が高い方: グラファイト

理由: 非局在化したπ電子がキャリアとしてはたらくため。

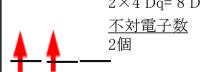
15.

化学式: [PtCl₆]²⁻

ア 6 イ 八面体

分裂したd軌道 $d_{x^2-v^2}d_{z^2}$ 6Dq 4Dq $d_{xy}d_{yz}d_{zx}$

CFSE 2×4 Dq= 8 Dq 不対電子数



② 強い場におけるd5 5×4 Dq= 20 Dq <u>不対電子数</u> 1個

③ 弱い場におけるd6 $\frac{1}{4\times4}$ Dq - 2×6 Dq = 4 Dq <u>不対電子数</u>

