

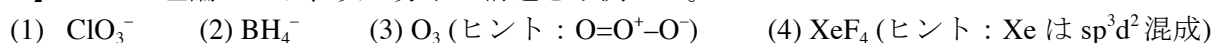
電卓（電卓機能に限る）使用可。裏面の原子番号・原子量表および物理定数表を使ってよい。

- 【1】 Moseley は、一連の元素について特性 X 線（K 線と L 線）の波長を測定した。波長から振動数 ν を求め、その平方根を原子番号 Z の順に配列したところ直線上に並ぶことがわかった。特性 X 線の放出にかかわる二つのエネルギー準位を理解するためには、量子論を必要とする。その当時発表されたばかりの Bohr の原子模型と調和させつつ、Moseley は実験結果を解釈した。この解釈を説明せよ。 Z から差し引かれている数値の意味にも言及せよ。

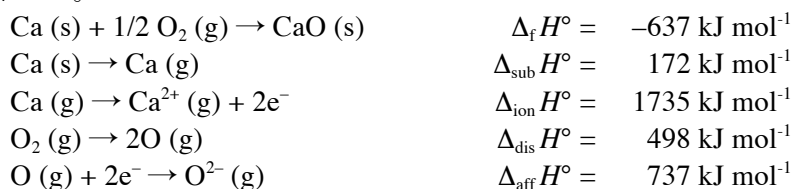
$$\text{K 系列の場合: } \nu^{1/2} = Q_K \{(3/4)v_0\}^{1/2} \quad Q_K = Z - 1$$

$$\text{L 系列の場合: } \nu^{1/2} = Q_L \{(5/36)v_0\}^{1/2} \quad Q_L = Z - 7.4$$

- 【2】 VSEPR 理論により、次の分子の構造を予測せよ。



- 【3】 酸化カルシウムの格子エネルギーを、以下に示すデータを用いて計算せよ。エネルギー準位図を描くこと。



- 【4】 ${}_{24}\text{Cr}$ 原子の電子配置を記せ。次に、6重結合を持つと言われる Cr_2 分子の電子配置を記せ。このとき、原子軌道の対称性に留意した重なりの様子をスケッチし、エネルギー準位図も記すこと。重要でない内殻の電子配置については $[\text{Ar}_2 \text{ 芯}]$ というように略記してよい。

- 【5】 NaCl 型結晶の限界半径比を求めよ。

- 【6】 14族元素のダイヤモンド構造をもつ単体結晶について、格子定数、結合解離エネルギー、バンドギャップ E_g は右表のようになっている。同族の Pb は構造が異なり、面心立方格子をもつ。

表 第14族のダイヤモンド構造をもつ元素に見られる周期的な傾向

元 素	格子定数/Å	結合解離エネルギー/ kJ mol^{-1}	E_g/eV
C(ダイヤモンド)	3.57	346	5.4
Si	5.43	222	1.1
Ge	5.66	188	0.66
α -Sn	6.49	146	0.1

- (a) 原子間距離と共有結合の強さの関係を記し、そのようになることの原因を簡潔に述べよ。
 (b) 結合解離エネルギーと E_g の関係を記し、そのようになることの原因を簡潔に述べよ。
 (c) 共有結合性結晶と金属結合性結晶は、それぞれ E_g の大きさとどのように関連づけられるか。
 (d) Ge の単結晶は無色透明、着色、黒色のいずれに最も近い。計算することにより解答せよ。なお、可視領域は概ね 380 nm ~ 760 nm である。 E_g に相当する光の波長を吸収端として、それより大きなエネルギーの光がすべて吸収されるものとして考えよ。
 (e) 一般に結晶を加圧すれば格子体積は小さくなる。共有結合は強くなるか、弱くなるか。
 (f) 前問に基づき、Ge 結晶を加圧したとき、 E_g にどのような変化が見られるかを予想せよ。

- 【7】 八面体結晶場(配位子場)分裂エネルギー Δ_0 およびスピン対形成に必要なエネルギー P の大きさにより、低/高スピンの電子配置が決まる。 $3d^6$ (たとえば Fe^{2+}) について、

- (a) 低スピンと高スピンのそれぞれの電子配置を描き、
 (b) それぞれの電子配置についての結晶場安定化エネルギーを Δ_0 と P を用いて表し、
 (c) 最後に低/高スピンの電子配置を与える条件を求めよ (Δ_0 と P を用いて表現)。

- 【8】 CuF_2 結晶で、 Cu^{2+} には6個のフッ化物イオンが配位している。6つの Cu-F 結合のうち4つが 193 pm、2つが 227 pm である。このようになる理由を定性的に答えよ。

原子番号	元 素 名	元素記号	原 子 量
1	水	素 H	1.008
2	ヘリ	ム He	4.003
3	リチウム	ウ Li	6.941* [§]
4	ベリリウム	ム Be	9.012
5	ホウ素	素 B	10.81
6	炭素	素 C	12.01
7	窒素	素 N	14.01
8	酸素	素 O	16.00
9	フッ素	素 F	19.00
10	ネオン	ン Ne	20.18
11	ナトリウム	ム Na	22.99
12	マグネシウム	ウ Mg	24.31
13	アルミニウム	ム Al	26.98
14	ケリシイ	素 Si	28.09
15	リン	ン P	30.97
16	硫黄	素 S	32.07
17	塩素	素 Cl	35.45
18	アルゴン	ン Ar	39.95
19	カリウム	ム K	39.10
20	カルシウム	ム Ca	40.08
21	スカンジウム	ム Sc	44.96
22	チタン	ム Ti	47.87
23	バナジウム	ム V	50.94
24	クロム	ム Cr	52.00
25	マンガン	ム Mn	54.94
26	鉄	素 Fe	55.85
27	コバルト	ト Co	58.93
28	ニッケル	ル Ni	58.69
29	銅	素 Cu	63.55
30	亜鉛	鉛 Zn	65.38*
31	ガリウム	ム Ga	69.72
32	ゲルマニウム	ム Ge	72.63
33	ヒ素	素 As	74.92
34	セレン	ン Se	78.96 [†]
35	臭素	素 Br	79.90
36	クリプトン	ン Kr	83.80
37	ルビウム	ム Rb	85.47
38	ストロンチウム	ム Sr	87.62
39	イットリウム	ム Y	88.91
40	ジルコニウム	ム Zr	91.22
41	ニオブ	ム Nb	92.91
42	モリブデン	ム Mo	95.96*
43	テクネチウム	ム Tc	(99)
44	ルロニウム	ム Ru	101.1
45	ロジウム	ム Rh	102.9
46	パラジウム	ム Pd	106.4
47	銀	素 Ag	107.9
48	カドミウム	ム Cd	112.4
49	インジウム	ム In	114.8
50	スズ	素 Sn	118.7
51	アンチモン	ム Sb	121.8
52	テルル	ル Te	127.6
53	ヨウ素	素 I	126.9
54	キセノン	ン Xe	131.3
55	セシウム	ム Cs	132.9
56	バリウム	ム Ba	137.3
57	ラランタン	ム La	138.9

物 理 量	記 号	数 値 と 単 位
真空中の高速度	c_0	$299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$
電気素量	e	$1.602\,176 \times 10^{-19}\text{ C}$
ファラデー定数	$F = eN_A$	$9.6485 \times 10^4\text{ C mol}^{-1}$
ボルツマン定数	k, k_B	$1.380\,65 \times 10^{-23}\text{ J K}^{-1}$ $8.6173 \times 10^{-5}\text{ eV K}^{-1}$
気体定数	$R = kN_A$	$8.314\,47\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ $8.205\,78 \times 10^{-2}\text{ dm}^3\text{ atm K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
プランク定数	h $\hbar = h/2\pi$	$6.626\,07 \times 10^{-34}\text{ J s}$ $1.054\,57 \times 10^{-34}\text{ J s}$
アボガドロ定数	N_A	$6.022\,14 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
電子の静止質量	m_e	$9.109\,38 \times 10^{-31}\text{ kg}$
真空の誘電率	ϵ_0 $4\pi_0\epsilon_0$	$8.854\,19 \times 10^{-12}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$ $1.112\,65 \times 10^{-10}\text{ J}^{-1}\text{ C}^2\text{ m}^{-1}$
ボーア磁子	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.274\,01 \times 10^{-24}\text{ J T}^{-1}$
ボーア半径	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	$5.291\,77 \times 10^{-11}\text{ m}$
リュードベリ定数	$R_\infty = m_e e^4/8h^3 c_0 \epsilon_0^2$	$1.097\,37 \times 10^5\text{ cm}^{-1}$