

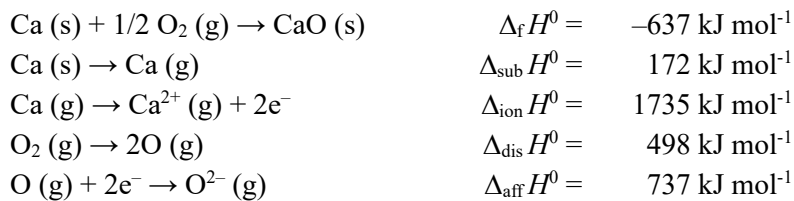
電卓（電卓機能に限る）使用可。ただし解答は筆算のできる水準としてある。裏面の原子番号・原子量表および物理定数表を使ってよい。答案には考え方や導出を記すこと。

【1】 (1) Moseley の法則とは何か。

(2) Moseley は、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、自らの実験結果を解釈して、次式を得た。式中の定数 (5/36 や -7.4) の意味をそれぞれ答えよ。

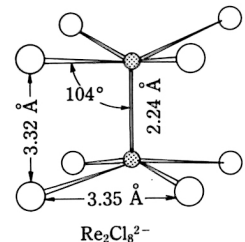
$$\begin{aligned} \text{K 系列の場合: } \nu^{1/2} &= Q_K \{(3/4)v_0\}^{1/2} & Q_K &= Z - 1 \\ \text{L 系列の場合: } \nu^{1/2} &= Q_L \{(5/36)v_0\}^{1/2} & Q_L &= Z - 7.4 \end{aligned}$$

【2】 酸化カルシウムの格子エネルギー U_{lat} 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。



【3】 $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ は右図のような構造をもつ。金属間距離が短く、塩素原子の配座が重なり型になるのは Re 間に 4 重結合性があるためである。

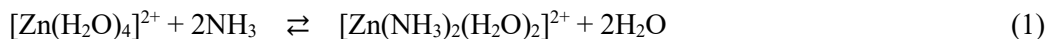
- (1) ${}_{75}\text{Re}$ と Re^{3+} の電子配置をそれぞれ書け。[${}_{54}\text{Xe}$ 芯]と書くことを許す。
- (2) 分子軌道準位図を用い、4 重結合を説明せよ。次に、電子配置を $\sigma_{1s}^2 \dots$ の例にならって記せ。ただし、主量子数 $n \leq 4$ の内殻を省いて答えよ。また、簡便のため結晶場を無視して Re_2^{6+} で考えてもよい。



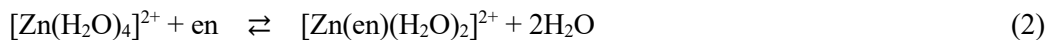
【4】 NaCl 型イオン結晶の限界半径比を求めよ。平方根は $\sqrt{\quad}$ の表記のまま答えてよい。

【5】 高スピンの Mn^{2+} は理想的な正八面体構造をとりやすいが、高スピン Mn^{3+} は軸方向に変形（延伸または圧縮）していることが多い。電子配置を記して、これらの理由を述べよ。

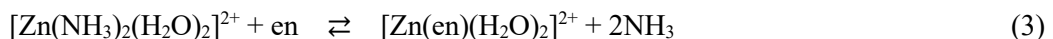
【6】 キレート効果に関する以下の設問に答えよ。ここで、en は $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$ である。 Δ は反応にかかわる物理量の変化を示す。物理量文字は通常の意味をもつものとする。標準状態の温度は 300 K とする。



$$\log K_1 = 5.01 \quad (\Delta G^0_1 = -28.6 \text{ kJ mol}^{-1}); \quad \Delta H^0_1 = -28.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\log K_2 = 6.15 \quad (\Delta G^0_2 = -35.1 \text{ kJ mol}^{-1}); \quad \Delta H^0_2 = -27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\log K_3 = x \quad (\Delta G^0_3 = y); \quad \Delta H^0_3 = z$$

- (1) 平衡定数 K と ΔG^0 の間の関係式を記せ。また、 ΔG^0 と ΔH^0 と ΔS^0 の間の関係式を記せ。
- (2) ΔH^0_1 と ΔH^0_2 を用いて ΔH^0_3 を表せ。また、 K_1 と K_2 を用いて K_3 を表せ。
- (3) $\log K_3$, ΔG^0_3 , ΔH^0_3 および ΔS^0_3 を有効数字 3 桁で求めよ。
- (4) ΔG^0_3 に対する、エンタルピー項とエントロピー項の寄与を定量的に評価せよ。
- (5) キレート効果とは何か。またその効果の現れる理由について 1 ~ 2 行で答えよ。

【7】 次の語句を 2 行程度で説明せよ。絵を使ってもよい。

- (1) $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ (2) フント則 (3) d^2sp^3 混成 (4) HSAB (5) 変位型強誘電体
- (6) 半導体と金属の電導度における温度係数 (7) MLCT (8) 逆配位 (逆供与)

原子番号	元素名	元素記号	原子量	原子番号	元素名	元素記号	原子量
1	水	H	1.008	58	セリウム	Ce	140.1
2	ヘリウム	He	4.003	59	プラセオジウム	Pr	140.9
3	リチウム	Li	6.941*	60	ネオジウム	Nd	144.2
4	ベリウム	Be	9.012	61	プロメチウム	Pm	(145)
5	ホウ素	B	10.81	62	サマリウム	Sm	150.4
6	炭素	C	12.01	63	ユロピウム	Eu	152.0
7	窒素	N	14.01	64	ガドリニウム	Gd	157.3
8	酸素	O	16.00	65	テルビウム	Tb	158.9
9	フッ素	F	19.00	66	ジスプロシウム	Dy	162.5
10	ネオン	Ne	20.18	67	ホルミウム	Ho	164.9
11	ナトリウム	Na	22.99	68	エールビウム	Er	167.3
12	マグネシウム	Mg	24.31	69	ツリウム	Tm	168.9
13	アルミニウム	Al	26.98	70	イッテルビウム	Yb	173.1
14	ケリウム	Si	28.09	71	ルテチウム	Lu	175.0
15	リン	P	30.97	72	ハフニウム	Hf	178.5
16	硫黄	S	32.07	73	タンタル	Ta	180.9
17	塩素	Cl	35.45	74	タングステム	W	183.8
18	アルゴン	Ar	39.95	75	レニウム	Re	186.2
19	カリウム	K	39.10	76	オスミウム	Os	190.2
20	カルシウム	Ca	40.08	77	イリジウム	Ir	192.2
21	スカンジウム	Sc	44.96	78	白金	Pt	195.1
22	チタン	Ti	47.87	79	金	Au	197.0
23	バナジウム	V	50.94	80	水銀	Hg	200.6
24	クロム	Cr	52.00	81	タリウム	Tl	204.4
25	マンガン	Mn	54.94	82	鉛	Pb	207.2
26	鉄	Fe	55.85	83	ビスマス	Bi	209.0
27	コバルト	Co	58.93	84	ポロニウム	Po	(210)
28	ニッケル	Ni	58.69	85	アスタチン	At	(210)
29	銅	Cu	63.55	86	ラントラン	Rn	(222)
30	亜鉛	Zn	65.38*	87	フランシウム	Fr	(223)
31	ガリウム	Ga	69.72	88	ラジウム	Ra	(226)
32	ゲルマニウム	Ge	72.63	89	アクチニウム	Ac	(227)
33	ヒ素	As	74.92	90	トリアウム	Th	232.0
34	セレン	Se	78.96†	91	プロトアクチニウム	Pa	231.0
35	臭素	Br	79.90	92	ウラン	U	238.0
36	クリプトン	Kr	83.80	93	ネプツニウム	Np	(237)
37	ルビジウム	Rb	85.47	94	プルトニウム	Pu	(239)
38	ストロンチウム	Sr	87.62	95	アメリシウム	Am	(243)
39	イットリウム	Y	88.91	96	キュリウム	Cm	(247)
40	ジルコニウム	Zr	91.22	97	バークリウム	Bk	(247)
41	ニオブ	Nb	92.91	98	カリホルニウム	Cf	(252)
42	モリブデン	Mo	95.96*	99	アインスタイニウム	Es	(252)
43	テクネチウム	Tc	(99)	100	フェルミウム	Fm	(257)
44	ルルテチウム	Ru	101.1	101	メンデレビウム	Md	(258)
45	ロジウム	Rh	102.9	102	ノーベリウム	No	(259)
46	パラジウム	Pd	106.4	103	ローレンシウム	Lr	(262)
47	銀	Ag	107.9	104	ラザホージウム	Rf	(267)
48	カドミウム	Cd	112.4	105	ドブニウム	Db	(268)
49	インジウム	In	114.8	106	シーボーギウム	Sg	(271)
50	スズ	Sn	118.7	107	ボーリウム	Bh	(272)
51	アンチモン	Sb	121.8	108	ハットシウム	Hs	(277)
52	テルル	Te	127.6	109	マイトネリウム	Mt	(276)
53	ヨウ素	I	126.9	110	ダームスタチウム	Ds	(281)
54	キセノン	Xe	131.3	111	レントゲニウム	Rg	(280)
55	セシウム	Cs	132.9	112	コペルニシウム	Cn	(285)
56	バリウム	Ba	137.3	114	フレロビウム	Fl	(289)
57	ラランタニウム	La	138.9	116	リバモリウム	Lv	(293)

物理量	記号	数値と単位
真空中の高速度	c_0	299 792 458 m s ⁻¹
電気素量	e	1.602 176 × 10 ⁻¹⁹ C
ファラデー定数	$F = eN_A$	9.6485 × 10 ⁴ C mol ⁻¹
ボルツマン定数	k, k_B	1.380 65 × 10 ⁻²³ J K ⁻¹ 8.6173 × 10 ⁻⁵ eV K ⁻¹
気体定数	$R = kN_A$	8.314 47 J K ⁻¹ mol ⁻¹ 8.205 78 × 10 ⁻² dm ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹
プランク定数	h $\hbar = h/2\pi$	6.626 07 × 10 ⁻³⁴ J s 1.054 57 × 10 ⁻³⁴ J s
アボガドロ定数	N_A	6.022 14 × 10 ²³ mol ⁻¹
電子の静止質量	m_e	9.109 38 × 10 ⁻³¹ kg
真空の誘電率	ϵ_0 $4\pi\epsilon_0$	8.854 19 × 10 ⁻¹² J ⁻¹ C ² m ⁻¹ 1.112 65 × 10 ⁻¹⁰ J ⁻¹ C ² m ⁻¹
ボーア磁子	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	9.274 01 × 10 ⁻²⁴ J T ⁻¹
ボーア半径	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$	5.291 77 × 10 ⁻¹¹ 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 × 10 ⁵ cm ⁻¹