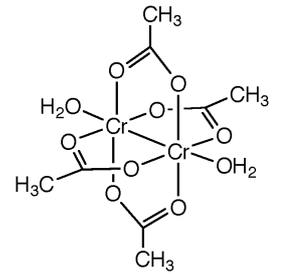


- 【1】 Moseley は、一連の元素について特性 X 線 (K 線と L 線) の波長を測定した。波長から振動数 ν を求め、その平方根を原子番号 Z の順に配列したところ直線上に並ぶことがわかった。特性 X 線の放出にかかわる二つのエネルギー準位を理解するためには、量子論を必要とする。その当時発表されたばかりの Bohr の原子模型と調和させつつ、Moseley は実験結果を解釈した。この解釈を説明せよ。 Z から差し引かれている数値の意味にも言及せよ。

$$\begin{aligned} \text{K 系列の場合: } \nu^{1/2} &= Q_K \{(3/4)\nu_0\}^{1/2} & Q_K &= Z - 1 \\ \text{L 系列の場合: } \nu^{1/2} &= Q_L \{(5/36)\nu_0\}^{1/2} & Q_L &= Z - 7.4 \end{aligned}$$

【2】

- (a) ${}_{24}\text{Cr}$ の (ア) 原子および、(イ) 2価陽イオンの基底電子配置を、それぞれ $1s^2 \dots$ の書式に従って記せ。
- (b) $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (右図) の $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間は四重結合であるという考え方がある。18 電子則に基づいて、これを説明せよ。
- (c) この化合物について、分子軌道法によっても $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{2+}$ 間が四重結合であることを示すことができる。(ア) $\text{Cr}-\text{Cr}$ 方向を z 軸にとり、3d 原子軌道同士の重なりを図示しつつ、 $\sigma, \pi, \delta, \delta^*, \pi^*, \sigma^*$ 結合を定義せよ。配位子場 (結晶場) 分裂はさしあたり無視してよい。(イ) 続いて電子を配置せよ。(ウ) 最後に結合次数を算出せよ。



$[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

- 【3】 Lewis の酸・塩基には「硬い/軟らかい」という概念がある。当初は経験則として提案されたものであったが、現在では理論的背景に基づいて説明されている。(ア) 2つの競合する相互作用の存在と、(イ) どのような場合にどちらの相互作用が優勢となるか、を説明せよ。

- 【4】 NaCl ($d=2.77 \text{ \AA}$) の溶解熱 ($\Delta H_{\text{sol}}^{\text{NaCl}}$) を Na^+ と Cl^- の溶媒和熱 ($\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Na}^+}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Cl}^-}$) および格子エネルギーを用いて Born-Haber サイクルから計算せよ。 $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Na}^+} = -405.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{Cl}^-} = -362.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $U = -780.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ を用いよ。

この場合の Born-Haber サイクルとは、「ヘスの法則」(ポテンシャルは経路に依らない) の適用のことだと考えよ。

- 【5】 単体が示す性質として、金属と (真性) 半導体の違いを、(1) 電導性の温度依存性、(2) バンド構造、(3) 周期表上の元素の占める位置、の 3つの立場から、知るところを述べよ。

- 【6】 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の Δ_o およびスピ対形成に必要なエネルギー B は、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ では $\Delta_o = 7800 \text{ cm}^{-1}$, $B = 25500 \text{ cm}^{-1}$ であり、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ では $\Delta_o = 33000 \text{ cm}^{-1}$, $B = 17600 \text{ cm}^{-1}$ である。それぞれの錯体の基底スピン状態を示せ。(Mn と Fe の原子番号はそれぞれ 25, 26 である)

- 【7】 錯化合物の構造について、常磁性のニッケル(II)錯体は正八面体に近いが、銅(II)錯体は引き延ばされた八面体もしくは平面正方形であることが多い。d 軌道のエネルギー準位図を描いて、この理由を述べよ。(Ni と Cu の原子番号はそれぞれ 28, 29 である)