

【1】14族元素のダイヤモンド構造をもつ単体結晶について、単位格子の一辺の長さ(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。

元素	格子定数/Å	結合解離エネルギー/kJ mol <sup>-1</sup>	$E_g$ /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
$\alpha$ -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理由を簡潔に述べよ。  
 (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理由を簡潔に述べよ。  
 (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か。計算することにより解答せよ。なお、可視領域は概ね 380 nm ~ 750 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。 $h = 6.6 \times 10^{-34}$  Js,  $c = 3.0 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>,  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  C。  
 (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) 設問(a,b)を参考にして、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。

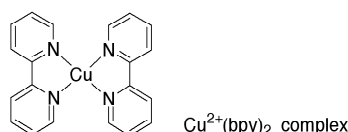
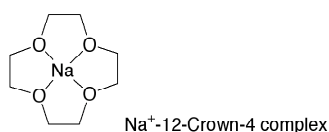
【2】第四周期元素のうち、K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn の原子番号は順に 19 から 30 である。d-d 遷移は遷移金属化合物の発色原因の一つである。例えば、NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O は緑色、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O は青色である。陰イオンが SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> や ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> のように配位能の弱い場合には、水溶液や水和結晶中で、水分子が金属イオンに配位していることが多い。

- 1) 1s<sup>2</sup>... という記述法に従って、O 原子および Cr<sup>2+</sup> イオンの基底電子配置を記せ。  
 2) CaSO<sub>4</sub> と ZnSO<sub>4</sub> は無色である。d 軌道上の電子数に着目してその理由を述べよ。  
 3) 低スピンのニッケル(II) 錯体は平面四配位構造であり、高スピンの場合は六配位構造をとることが普通である。この構造をとること理由を述べよ。  
 4) 高スピンニッケル(II)錯体の磁化率から求められる有効磁気モーメント(スピンのみ)をボーア磁子単位で算出せよ。  
 5) Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O はほぼ無色である。パウリの排他原理とフント則に基づいて、その理由を述べよ。  
 6) ほぼ無色の Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O を水に溶かしても無色のままであるが、アセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)に溶かすと赤色を呈する。このように着色した原因を説明せよ。赤色であることを説明する必要はなく、有色であること理由を定性的に述べるだけでよい。  
 7) [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] の立体異性体は何通りあるか、構造式を描いて答えよ。

【3】次の熱力学的データ(kJ mol<sup>-1</sup>)に基づいて  
 フッ素の電子親和力(eV)を求めよ、  
 $e = 1.60 \times 10^{-19}$  C,  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

$\text{Cs(s)} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CsF(s)}$	$\Delta H_f = -565.3$
$\text{Cs(s)} \longrightarrow \text{Cs(g)}$	$\Delta H_{\text{vap}} = 78.2$
$\text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{F(g)}$	$\Delta H_{\text{diss}} = 158.2$
$\text{Cs(g)} \longrightarrow \text{Cs}^+(\text{g})$	$E_i = 375.3$
$\text{Cs}^+(\text{g}) + \text{F}^-(\text{g}) \longrightarrow \text{CsF(s)}$	$U = -767$

【4】Lewis の酸・塩基には「硬い/軟らかい」という概念がある。(ア)次の下左、下右の2つの化合物はどのような組み合わせに相当するか。(イ)これらの安定性の理由を理論的背景に基づいて説明せよ。



【5】<sub>42</sub>Mo<sub>2</sub> 分子の金属間結合は六重結合であるという考え方がある。(i) Mo-Mo 方向を z 軸にとり、4d 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。5s 原子軌道同士の結合も記せ。(ii) 続いて電子を配置せよ。(iii) 最後に結合次数を算出せよ。