

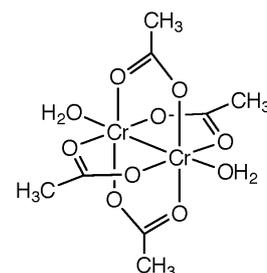
$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$,
 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$. 電卓使用可。

【1】 VSEPR (価電子殻電子対反発) に基づいて、メタン、アンモニア、水の分子構造はどのように説明されるか。また、H-X-H 結合角に見られる傾向についてはどうか。

【2】 CsCl 型結晶の限界半径比を求めよ。なお、CsCl 型では各イオンの配位数は 8 である。

【3】

- (a) ^{24}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 Cr^{2+} - Cr^{2+} 間は四重結合であるという考え方があ。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 Cr^{2+} - Cr^{2+} 間が四重結合であることを示すことができる。(ア) Cr-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。



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

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

【4】 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。

- (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。計算することにより解答せよ。なお、可視領域は概ね $380 \text{ nm} \sim 760 \text{ nm}$ 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。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。

【5】 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の Δ_{Oct} およびスピン対形成に必要なエネルギー B は、 $\Delta_{\text{Oct}} = 7800 \text{ cm}^{-1}$, $B = 25500 \text{ cm}^{-1}$ である。Fe の原子番号は 26 である。この Fe^{2+} における基底電子配置は、高スピンか低スピンか? 低スピンと高スピンのそれぞれの電子配置を描き、結晶場安定化エネルギーを Δ_{Oct} と B で表すこと。次にその大小を比較すること。

【6】 次の語を数行で説明せよ。必要ならば図式を用いたり、特定の物質で例示してもよい。

- (i) 質量欠損 (ii) ペロブスカイト (iii) Madelung 定数 (iv) Δ, Λ 異性
 (v) キレート効果 (vi) 有効磁気モーメント μ_{eff} (vii) HSAB
 (viii) モーズレーの法則 (ix) ポーリングの定義による電気陰性度
 (x) アレニウス式