

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

- 【1】 (i) ケテン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$) は、アレン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) や二酸化炭素と等電子的である。ケテンの炭素原子 (2つ) と酸素原子の混成状態を明らかにせよ。
 (ii) ケテンの水素原子および非共有電子対の存在をその空間的配置がわかるように描け。

- 【2】 問2 安定な錯化合物には「18 電子則」(あるいは「有効原子番号則」) が成り立つものが多い。
 (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) 一酸化炭素の主たる極限構造を示すことにより、配位子 CO がどちらの原子で配位しやすいかを述べよ。
 (c) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ の顕著な安定性を、18 電子則により説明せよ。

- 【3】 2・9 次表の結合エネルギー D を用いて、H 原子と Cl 原子の電気陰性度を求めよ。ただし、F の電気陰性度は 4.0 とする。

	H_2	F_2	Cl_2	HF	HCl
$D[\text{kJ mol}^{-1}]$	436	155	243	566	431

なお、Pauling の定義 (下式) に従うこと。

$$D(\text{AB}) = \{D(\text{AA}) + D(\text{BB})\}/2 + 96.48 (\chi_A - \chi_B)^2$$

電卓不所持で平方根計算が必要な場合でも、工夫して筆算し、有効数字 2 桁で答えよ。

- 【4】 3・13* 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」の適用のことであると読め。

- 【5】 ゲルマニウムの電導率 σ を温度を変えつつ測定し、方眼紙の縦軸に $\ln \sigma$ を、横軸に $1/T$ をとったところ、 $-4.35 \times 10^3 \text{ K}$ の勾配をもつ直線となった。このゲルマニウムのバンドギャップは何 eV か。なお、通常のアレニウスプロットから得られる E_a に対して、 $2E_a = E_g$ となることに注意せよ。

- 【6】 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、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は緑色、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ は青色である。陰イオンが SO_4^{2-} や ClO_4^- 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。

- $1s^2 \dots$ という記述法に従って、 $_{6}\text{C}$ 原子および Ni^{2+} イオンの基底電子配置を記せ。
- ZnSO_4 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。
- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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。
- ほぼ無色の $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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_3CN) に溶かすと赤色を呈する。このように着色した原因を考えよ。赤色であることを説明する必要はなく、有色であることの理由を定性的に述べるだけでよい。
- 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の理由を述べよ。
- 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。
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ の立体異性体は何通りあるか、構造式を描いて答えよ。