

無機化学I

I - a 基底状態において以下の(i)~(iv)に挙げる電子配置を有する原子が何か答えなさい。

- (i) $(1s)^2(2s)^2(2p)^5$
 (ii) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^3$
 (iii) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$
 (iv) $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^6(4s)^2$

I - b 以下の問いについて、VSEPR (valence-shell electron pair repulsion) モデルに基づいて考え、答えなさい。

(1) 以下の(i)~(v)の分子の構造を各原子の空間配置が分かるように図示しなさい。中心原子に孤立電子対がある場合にはその向きも示しなさい。

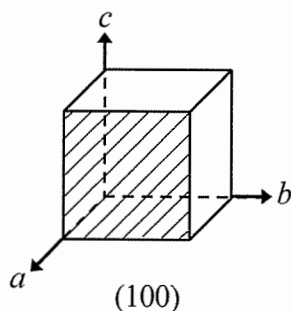
- (i) BI_3
 (ii) H_2O
 (iii) NH_3
 (iv) IF_5
 (v) SCl_4

(2) 上の(i)~(iii)の分子について、結合角が大きい順に並べ、その理由を説明しなさい。

I - c 以下の問いに答えなさい。

(1) 以下の例に従い、立方晶格子におけるミラー指数 (111)、(110)、(121)、(113)の格子面を描きなさい。

(例) (100)



(2) $\text{CuK}\alpha$ 線 (波長 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$) を用いて立方晶系 CsCl の X 線回折測定を行ったところ、 $2\theta = 30.6^\circ$ に(110)面の回折ピークが観測された。 CsCl の格子定数を求めなさい。なお、直交座標系では、面間隔 d と格子定数(abc)、ミラー指数(hkl)の間には以下の式(1)が成り立つ。また、 $\sin(15.3^\circ) = 0.264$ 、 $\sqrt{2} = 1.41$ とする。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{式(1)}$$

無機化学Ⅱ

II-a 遷移金属カルボニル錯体に関する以下の問いに答えなさい。

(1) (i)~(v)の錯体それぞれについて、CO 配位子の数(n)を答えなさい。ただし、これらの錯体は全て 18 電子則を満たすものとする。

- (i) $[\text{Ni}(\text{CO})_n]$
- (ii) $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$
- (iii) $[\text{Mn}_2(\text{CO})_n]$
- (iv) $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n]$
- (v) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{V}(\text{CO})_n]$

(2) 金属イオンに CO 分子が配位する場合、C-O 結合距離は配位結合を形成する前後でどのように変化するかを答えなさい。また、その理由も説明しなさい。

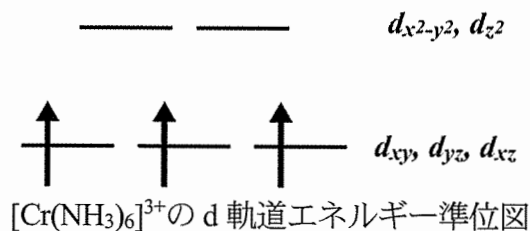
II-b 次の(i), (ii)の金属錯体について以下の問いに答えなさい。

- (i) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
- (ii) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(1) それぞれの金属錯体の立体構造を図示しなさい。なお、それぞれの結合の結合距離が異なる場合には、その違いが分かるように図示しなさい。

(2) それぞれの金属錯体の d 軌道エネルギー準位図を以下の例に従って図示しなさい。

(例)

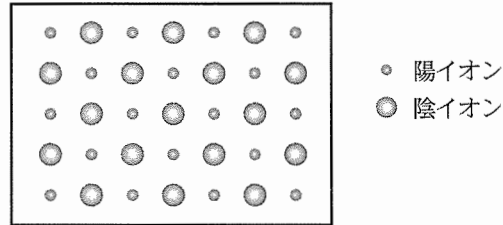


(3) それぞれの金属錯体のスピンオンリーの磁気モーメントの値をボーア磁子単位で答えなさい。必要であれば次の数値を利用しなさい($\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$)。

II-c イオン結晶に関する以下の問いに答えなさい。

(1) 完全結晶の模式図に従い、ショットキー欠陥とフレンケル欠陥を図示し、簡潔に説明しなさい。

(例)



完全結晶

(2) 固溶体は組成が連続的に変わりうる結晶相であり、基本的に置換型固溶体と侵入型固溶体のどちらかに分類される。置換型固溶体と侵入型固溶体の違いを説明しなさい。

(3) 固体酸化物型燃料電池の固体電解質として用いられるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) は、酸化ジルコニウム (ZrO_2) に酸化イットリウム (Y_2O_3) を固溶させた立方晶蛍石型構造の物質である。YSZ の組成式を示しなさい。ただし、Zr 位置の一部を Y で置換することによって酸素空孔が導入され、電荷中性が保たれることとする。

II-d

(1) 金属、半導体、絶縁体のバンド構造を図示し、その電気伝導性の違いについて説明しなさい。なお、説明には以下の語句を用いること。

語句；価電子帯、伝導帯

(2) n 型半導体と p 型半導体の違いを説明しなさい。

(3) ホウ素をドーピングしたケイ素の単結晶は n 型半導体と p 型半導体のどちらになるかを答えなさい。また、その理由も説明しなさい。