

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

遷移金属錯体は鮮やかな色を示すため, ガラスの着色や絵画, 塗装用の顔料として広く使われてきた. 発色の原因となる錯体の吸収は, 主に **d-d 遷移** (d 軌道間の電子遷移), 電荷移動遷移, 配位子の吸収に由来する. このうち①d-d 遷移のエネルギーが配位子の影響を強く受けるため, 金属錯体の色は同じ金属イオンであっても配位子の種類により劇的に変化する. 例えば, ②Co(III)イオンの錯体である $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ は, それぞれ, 緑色, 橙色, 薄い黄色を示す.

問 A 下線部①で, 正四面体および正八面体の結晶場における遷移金属イオンの d 軌道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$)のエネルギー準位図を描け.

問 B 下線部②に示された錯体のうち, d-d 遷移のエネルギーが最大のものと最小のものを答えよ. また, その根拠を 100 字程度で説明せよ.

問 C 下線部②に示されたすべての錯体のうち常磁性を示すものが一つだけある. その錯体を示し, 遷移金属イオンの d 軌道のエネルギー準位図に電子配置を描け. ただし, 電子スピンの違いは上向きと下向きの矢印で区別すること.

問 D 問 C で答えた錯体について, ボーア磁子 μ_B を単位として磁気モーメント μ を求めよ.

問 E 下線部②に示されたすべての錯体の配位子場安定化エネルギーを, 配位子場分裂パラメーター Δ を単位として求めよ.

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ.

族元素である Pb を多く含む鉱石の方鉛鉱の主成分はその硫化物 (PbS) である. PbS は岩塩型の結晶構造をもち, 0.37 eV の をもつ半導体である. この電子バンド構造を利用して, 域の光センサに利用されている. 金属 Pb の精錬は, ①方鉛鉱の焙焼により PbO を得て, ②PbO の CO による還元によって行われる.

問 A 文章中の空欄 ~ に当てはまる最も適切な語句を答えよ.

問 B 下線部①に関して, PbS と O₂ との反応式を答えよ.

問 C 下線部②に関して, PbO の CO による還元反応式を答えよ.

問 D 図 1 に PbS を用いた光センサの動作回路を示す. 光が受光素子 (PbS) に照射されたとき, 出力電圧 V_{out} は大きくなるか小さくなるか, 答えよ. また, その根拠として, このとき PbS 内部で起こる現象を 50 字程度で説明せよ.

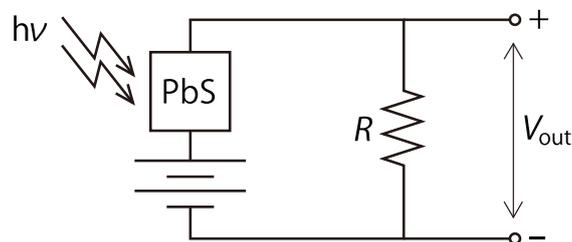


図 1 光センサの動作回路図 (R は抵抗)

問 E 室温で安定な PbO の結晶構造は $a = b = 0.396 \text{ nm}$, $c = 0.501 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ の基本単位格子をもつ. この結晶構造は c 軸に平行な 4 回対称軸をもつ一方, これに直交する鏡映面をもたない. 以下の(1)~(3)にしたがって, PbO 結晶の Pb と O の原子位置を求めよ.

- (1) PbO 結晶の密度は 9.53 g cm^{-3} である。単位格子内に存在する原子の総数を答えよ。ただし、Pb および O の質量数はそれぞれ 207, 16 とする。また、アボガドロ定数は $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である。
- (2) PbO 結晶において O 原子は (001) 面に平行な原子面を構成する。単位格子は、すべての O 原子が $z = 0$ の (001) 面内にあるように定義することができる。そこで、図 2 のように、一つの O 原子が $(1/4, 3/4, 0)$ にあるとして、これ以外の O 原子の座標をすべて答えよ。
- (3) Pb 原子は 4 個の最近接 O 原子をもち、その距離は 0.232 nm である。単位格子内の Pb 原子の座標をすべて答えよ。

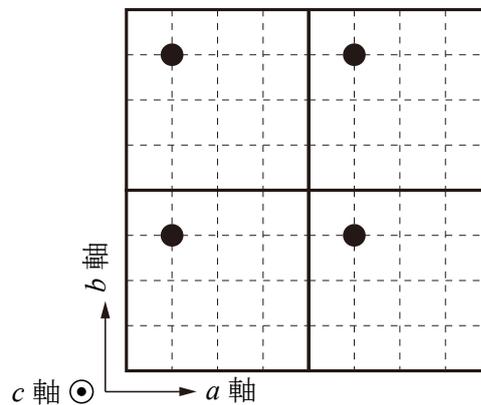


図 2 $z = 0$ の (001) 面の模式図。実線の交点は格子点を、黒丸は $(1/4, 3/4, 0)$ にある O 原子を表している。