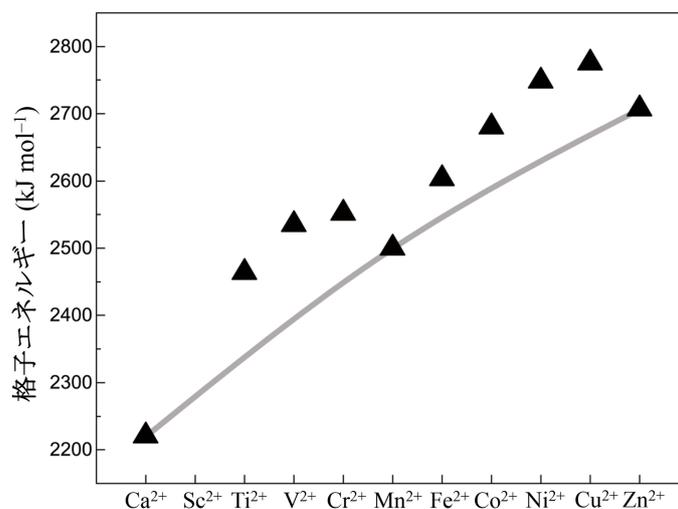


## [基礎科目 (無機化学) ]

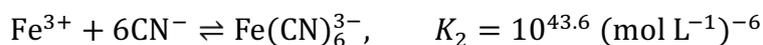
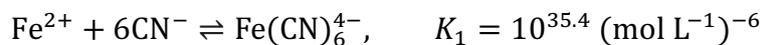
[問題] 以下の問 A~D に答えよ. 必要であれば, 以下の値を用いよ. 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , Faraday 定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ .

問 A 下図は 6 配位八面体型構造をとる第四周期 (第一遷移系列) の 2 価金属イオンからなる二塩化物の格子エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を示したものである.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  に対する格子エネルギーは, 有効核電荷の増大に伴い, 図中にガイドとして示した実線に沿って増加する傾向がみられる. これに対して, その他のイオンの二塩化物では格子エネルギーが実線より大きくなる. その理由を 80 字程度で述べよ.

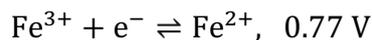


問 B 第四周期 (第一遷移系列) におけるカルボニル錯体,  $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ ,  $\text{V}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$  の赤外吸収スペクトルで観測される CO 伸縮振動数は, この順番に高くなる. この理由について, 80 字程度で説明せよ.

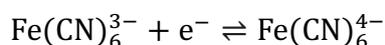
問 C 鉄-シアノ錯体の生成平衡定数



および、鉄イオンの標準還元電位



を用いて



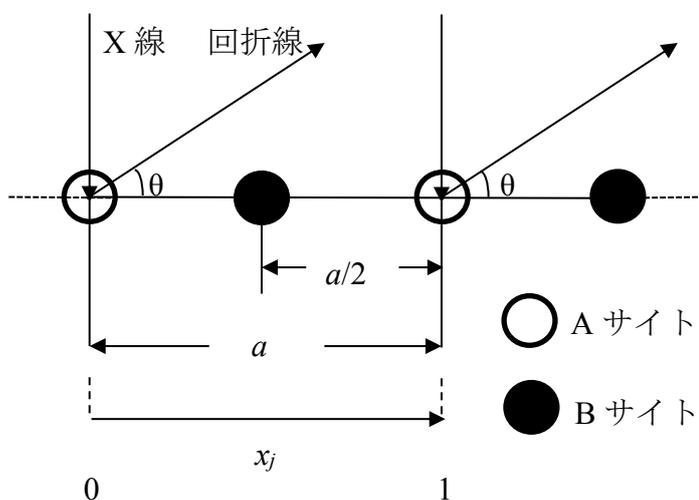
の標準還元電位の値を有効数字 2 桁で求めよ。温度は 298 K とする。

必要なら平衡定数  $K$  と絶対温度  $T$ , 標準 Gibbs エネルギー変化  $\Delta G_0$  の関係式

$$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

を用いよ。

問 D 下図に示したように、A サイトと B サイトにそれぞれ異なる原子  $\alpha, \beta$  が原子間距離  $a/2$  で交互に配列した一次元格子において、X 線を原子の並びに対して垂直に入射した場合の回折を考える。以下の (a) ~ (d) に答えよ。



- (a) このときの回折波が強め合う条件を, 整数  $n$ , X 線の波長  $\lambda$ , 格子定数  $a$ , および回折線と原子の並んだ線との角度  $\theta$  を用いて答えよ.
- (b) この一次元格子における構造因子  $S_n$  を,  $\alpha$ ,  $\beta$  原子の原子形状因子  $f_\alpha$ ,  $f_\beta$ , および整数  $n$  を用いて記せ. ただし一般に  $S_n$  は単位格子内の原子座標  $x_j$  を用いて  $S_n = \sum_j f_j \exp(-2\pi i n x_j)$ , ( $j = \alpha, \beta$ ) と表わされる.
- (c) 回折線の強度は  $|S_n|^2$  に比例する.  $n$  が奇数のとき, および偶数のときの  $|S_n|^2$  を  $f_\alpha$ ,  $f_\beta$  を用いてそれぞれ記せ.
- (d) 仮想的に,  $\alpha$  が  $K^+$ ,  $\beta$  が  $Cl^-$  である結晶を考える. このとき, 観測される X 線回折パターンについて 50 字程度で説明せよ.