

[基礎科目 (無機化学)]

[問題] 以下の問 A～E に答えよ. 数値は有効数字 3 桁で示せ.

問 A 以下の (a) および (b) に答えよ.

- (a) 常温常圧で岩塩型結晶構造をもつ塩化カリウム (KCl) のブラベー (Bravais) 格子を答えよ. また, 空間群を以下の選択肢から選べ.

$Pm3m$ $Fm3m$ $Fd3m$ $P6_3mc$ $Im3m$

- (b) KCl の粉末 X 線回折パターンを測定すると, (200) 面からの回折線より低角の回折線強度は極めて弱い. その理由を 100 字程度で述べよ.

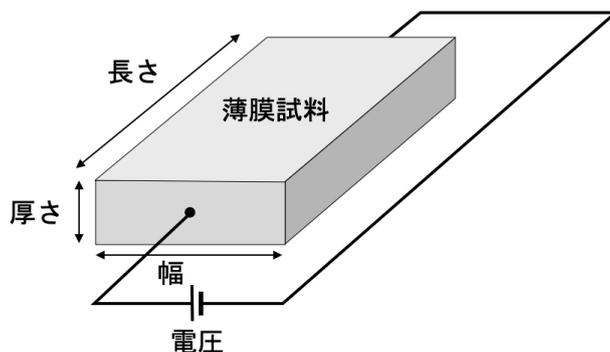
問 B 以下の文章を読み, (a)～(c) に答えよ.

金属チタン (Ti) は銀灰色を呈し, 常温常圧で最密充填構造である 構造 (原子半径: 145.8 pm) をもつが, 酸素非存在下 1153 K 以上で 構造 (原子半径: 142.5 pm) に転移し^①体積が変化する. 酸化物であるアナターゼ型二酸化チタン (TiO₂) は^②直接遷移型の半導体であり, 波長 388 nm 以下の光を吸収する.

- (a) 空欄 および に入る適切な語句を答えよ.
- (b) 下線①に関して, 金属 Ti の体積は何%膨張あるいは収縮するか, 計算過程を記して答えよ. ただし, 熱膨張の影響は考慮しない.
- (c) 下線②に関して, アナターゼ型 TiO₂ のバンドギャップを eV の単位で答えよ. 必要であれば次の値を用いよ.

Planck 定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, 電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C, 真空中の光速度 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹.

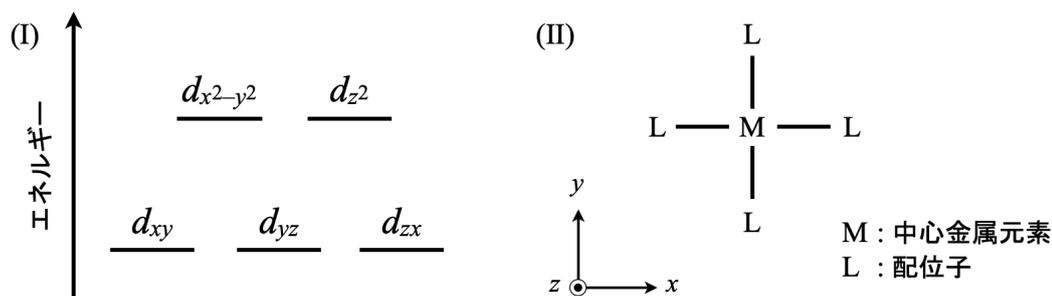
- 問 C 下図に示すように、電気抵抗率が $2.00 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ の半導体を用いて、抵抗が $4.00 \times 10^3 \Omega$ となる薄膜試料（幅 2.00 mm，長さ 5.00 mm）を作製したい。薄膜試料の厚さを求めよ。ただし、電気抵抗を測定する際の端子の接触抵抗は無視する。



- 問 D 以下の文章を読み、(a) および (b) に答えよ。

結晶場理論では、 と見なした配位子と金属 d 軌道との相互作用に基づいて、①錯体の電子構造が予想される。この相互作用により、 d 軌道の縮退が解けることを とよぶ。配位子場理論では、配位子の の影響を考慮することで、結晶場理論では理解できないトランス効果や π 逆供与などの錯体の多様な性質を理解できる。

- (a) 空欄 ～ に入る適切な語句を答えよ。
- (b) 下線①に関して、同じ配位子からなる正八面体型錯体の中心金属の d 軌道のエネルギー準位を下図 (I) に示す。これにならって、同じ配位子からなる平面正方形錯体（下図 (II)）の d 軌道のエネルギー準位を、軌道の名称とともに図示せよ。



問 E 下記の 6 配位八面体型錯体 (i)~(v) に関して, (a)~(d) に答えよ. ただし, M は金属元素, en はエチレンジアミンである.

- (i) $[\text{M}(\text{CO})_6]$ (ii) $[\text{M}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
(iii) $[\text{M}(\text{en})_3]$ (iv) $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NO}_2)]$
(v) $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{SCN})_3]$

- (a) (i)~(v) の中から, 幾何異性体をもつ錯体を全て選び, 記号で答えよ.
- (b) (i)~(v) の中から, 結合異性体をもつ錯体を全て選び, 記号で答えよ.
- (c) (i) に関して, 0 価の Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu のうち, エネルギー的に安定な 6 配位正八面体構造を与える金属を答え, その理由を 30 字程度で述べよ.
- (d) 一般に八面体構造の (ii) は (iii) より不安定であり, H_2O は en に容易に置換されるが, 中心金属が Cu^{2+} の場合, (ii) の方がエネルギー的に安定である. この理由を 30 字程度で答えよ.