

[基礎科目 (無機化学)]

[問題] 以下の問 A ~ E に答えよ.

なお, 必要であれば, 以下の数値を使ってよい.

Avogadro 定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, Planck 定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$,

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, 電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

問 A 以下の問 (a) ~ (e) に答えよ. 数値は有効数字 3 桁で示せ.

炭素の同素体の一つであるダイヤモンドは, 硬くて透明な絶縁体であり, 波長 $\lambda \leq 226 \text{ nm}$ の光を吸収する. ダイヤモンドは立方格子を形成しており, 二つの面心立方格子が $(1/4, 1/4, 1/4)$ ずれて重なった構造とみなせる. 格子面は Miller 指数 $(h k l)$ を用いて表すことができ, 単位格子ベクトルを \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} とすると, 原点に最も近い格子面が格子の各軸と \vec{a}/h , \vec{b}/k , \vec{c}/l で交わる時, この格子面の指数を $(h k l)$ と書く.

(a) 格子定数 a の立方格子において Miller 指数 (111) の格子面の間隔 d_{111} を求めよ.

(b) 銅の特性 X 線 (波長 0.154 nm) を用いてダイヤモンドの X 線回折を行ったところ, (111) 面からの回折が $2\theta = 43.9^\circ$ に現れた. ここで θ は, 図 1 のように入射および回折 X 線と格子面のなす角度である. ダイヤモンドの格子定数を求めよ.

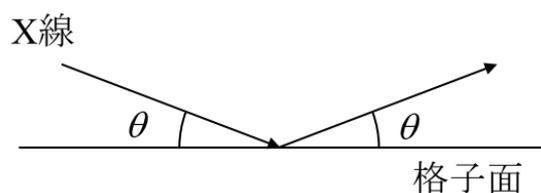


図1 入射および回折 X 線と格子面

(c) ダイヤモンドの最近接炭素原子間距離および密度 (g cm^{-3}) を求めよ.

(d) ダイヤモンドのバンドギャップを eV 単位で求めよ.

(e) 0°C , 1 気圧においてダイヤモンド構造をとる 14 族の元素 (炭素を除く) をすべて答えよ.

問 B 以下の (a) ~ (c) のスピネルはそれぞれ, 正スピネル構造と逆スピネル構造のどちらの構造をとりやすいか答えよ.

(a) CoFe_2O_4 (b) ZnCr_2O_4 (c) Mn_3O_4

問 C 以下の (a) ~ (d) のイオンが自由イオンとして存在する場合, 基底状態のエネルギー項の記号を, 例にならってそれぞれ記せ.

例: 2D

(a) Co^{2+} (b) Cr^{3+} (c) Mn^{2+} (d) Mn^{3+}

問 D 図 2 は pH = 0 の酸性溶液中における Fe の Latimer 図であり, 化学種を結ぶ矢印上に標準電極電位が書かれている.

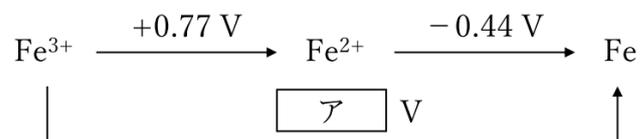


図 2 Fe に関する Latimer 図

- (a) 空欄 に入る適切な数値を答えよ. 数値は有効数字 2 桁で示せ.
- (b) Fe^{2+} が Fe^{3+} と Fe へ不均化する反応式を示し, その反応が自発的に進むかどうか理由とともに答えよ.

問 E 以下の文章 (ア) ~ (イ) について, それぞれ正しいか間違っているか答えよ. なお, 間違っている場合にはその理由も簡潔に答えよ.

- (ア) フェロセンはコバルトセンに比べて酸化を受けやすい.
- (イ) カルボニル錯体では, CO が金属から π 逆供与を受けると遊離の CO に比べて C-O 結合が強くなる.