

令和3年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

## 無機化学

試験時間 12:30 - 13:50 (80分)

問題 [I] から問題 [II] に解答しなさい。

表紙を除いて3ページあります。

各ページに氏名（用紙上端）と受験番号（用紙下端）を記入しなさい。

受験番号を誤って記入すると採点の対象とならないことがあります。

---

この線より下に氏名を書いてはいけません

[I] 金属錯体に関する以下の問いに答えなさい。

問1.  $[\text{Co}(\text{gly})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ について、考えうる立体異性体のうち、鏡像異性体を持たないものをすべて図示しなさい。立体構造が分かるように描き、水素は略して良い。gly はグリシナト配位子 ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ ) の略であり、 $\text{N}^{\sim}\text{O}$  のように略記してよい。

問2. チオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) は両座配位子となる。このイオンの構造は、いくつかのルイス構造の共鳴混成体として表すことができる。このイオンの主要なルイス構造を2種類描きなさい。結合は線で描くこととし、孤立電子対は省略してよい。

問3.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ と表される錯体について考える。配位子Lとしてチオシアナト配位子を用いた場合、N配位錯体とS配位錯体のどちらがより熱力学的に安定かを予想して答えなさい。理由も説明しなさい。

問4. 塩化コバルト(II) 六水和物の磁気モーメントの値は、不対電子数から予想されるスピン磁気モーメントの値よりも大きい。このようになる理由を答えなさい。

---

この線より下に氏名を書いてはいけません

問5. 塩化クロム(III)六水和物には複数の水和異性体が存在し、それぞれ結晶の色が異なる。いずれの水和異性体においても、中心金属は六配位構造を持つ。

(a) 化学式を用いて、考えうる水和異性体をすべて示しなさい。立体構造は描かなくてよい。

(b) 前項の水和異性体をそれぞれ判別したい。この場合に用いることができる、分光学的手法ではない実験手段を考えて、例を2種類あげなさい。また、それぞれの測定でどのように異性体が判別できるかについて、簡潔に説明しなさい。

① 実験：

説明：

② 実験：

説明：

[II] 以下の問いに答えなさい。

問1. 金属における「フェルミ準位」という用語の意味を簡潔に説明しなさい。

問2. 金属の電気伝導率と熱伝導率の間には、一般にどんな相関があるか、簡潔に説明しなさい。そのようになる理由も簡潔に述べなさい。

---

この線より下に氏名を書いてはいけません

問3. 金の元素単体は面心立方構造を持ち、単位格子の一辺の長さは  $4.08 \times 10^{-10}$  m である。波長が  $1.54 \times 10^{-10}$  m の X 線を用いて、金の粉末の X 線回折パターンを  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$  の範囲で測定した。

(a) 200 の指数を持つ回折ピークの  $2\theta$  角 ( $^\circ$ ) を、小数点以下第一位まで答えなさい。考え方も簡潔に示しなさい。

(b) この測定範囲内で観測される回折ピークの指数を、低角側から順にすべて書きなさい。指数のみ示せばよい。

(c) 試料の温度を上げると、回折ピークがわずかに低角側にシフトして観測された。この理由を考えて説明しなさい。