

1. 分子の電子状態について、以下の間に答えなさい。

(1) O_2 分子と O_2^- イオンの結合次数と不対電子の数を答えなさい。

(2) 次の分子とイオンの組において、原子間の結合距離が短いのはどちらか。

(a) H_2, H_2^+ (b) N_2, N_2^+ (c) O_2, O_2^+ (d) F_2, F_2^+

(3) 第一、第二周期の元素は二重結合や三重結合を作り安定な 2 原子分子になるものがあるが、第三周期以降は二重結合や三重結合は極めてまれである。この理由を答えなさい。

2. 固体について下記の間答えなさい。

(1) $0^\circ C$ における氷の密度は $0.9168 gcm^{-3}$ である。 H_2O 分子を仮に共有結合の原子間距離と同じ $99 pm$ の半径の球として、1 モルの水分子が最密充填したときの体積を求め、1 モルの氷の体積と比較せよ。

(2) Na^+ と Ag^+ のイオン半径はそれぞれ $116 pm$ と $129 pm$ であって、ほぼ同じくらいの大きさである。次の表は、いずれも岩塩型の結晶を作るナトリウムのハロゲン化物と銀のハロゲン化物の格子エネルギーの差を示している。フッ化物では差が小さく臭化物では差が大きい。この理由を説明しなさい。また、 Na のハロゲン化物と銀のハロゲン化物で格子エネルギーはどちらが大きいかを推測しなさい。(格子エネルギーは講義第 13 回でやります)

MF MCl MBr

差(kJ/mol) 58 145 175

(3) C, Si, Ge はダイヤモンド構造をとるが、 C は絶縁物なのに対し、 Si, Ge は半導体である。これはなぜか説明せよ。ただし、各物質の純度は非常に高く、不純物等の影響は無視できるとする。

(4) 多くの無機固体の結晶構造は、サイズの大きな非金属イオンが作る充填構造の空隙を、サイズの小さな金属イオンが占めるとみなすことができる。下表中の (ア) ~ (カ) に適切な構造型の名称または数字を入れなさい。

空隙の占有率	単純立方体充填	立方最密充填構造		六方最密充填構造	
		四面体位置	八面体位置	四面体位置	八面体位置
50%	螢石型	(ア)型	$CdCl_2$ 型	(イ)型	ルチル型 CdI_2 型
100%	(ウ)型	逆螢石型	(エ)		(オ)型
(カ)%					コランダム型

(5) イオン性固体において、陽イオン・陰イオンのイオン半径の比と構造 (例: 岩塩型、塩化セシウム型、閃亜鉛鉱型) の間の関係を説明しなさい。

3. 錯体について下記の間答えなさい。

(1) 次の錯体の構造を書き、磁性が反磁性か常磁性か理由を付けて答えよ。

注: 反磁性は不対電子がないこと。軌道電子と磁場の相互作用により、磁石に弱く反発される。常磁性は不対電子があること。磁石に弱く引き付けられる。

(a) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ (b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (c) $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ (d) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ (e) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ (f) $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$

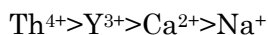
注： ox はシュウ酸イオン($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) で 2 座配位子。

(2) Ti^{3+} の水溶液の吸収スペクトルは 500nm に吸収極大を持つ。また、2 つに分裂している。この吸収スペクトルを説明せよ。

(3) 金属錯体の安定度 ($\text{M}^{p++n\text{L}^q} \rightarrow [\text{ML}_n]^{p-nq}$ の平衡定数の大きさ) には次の傾向がある。

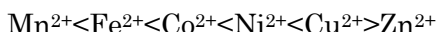
以下の間に答えなさい。

(a) イオン半径がほぼ同じで価数が違う場合



のように、価数が大きい方が安定度が大きい。なぜか説明しなさい。

(b) 同じ電荷の場合、イオン半径の小さいイオンの方が安定度が大きくなる。



(i) 八面体錯体として LFSE を各イオンで考えるとどうなるか。

(ii) Cu^{2+} のみ LFSE の順番に従わないのはなぜか。

(補足) 上記の系列を Irving-Williams 系列と呼ぶが、この講義では覚えなくてよい。

(c) 多座配位子の方が安定度が大きい。なぜか説明しなさい。

(4) 八面体結晶場および四面体結晶場における d^3 , $d^4(\text{high spin})$, $d^6(\text{low spin})$, $d^6(\text{high spin})$ の LFSE を求めよ。

(5) $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体の八面体、平面四角形 (low spin)、平面四角形 (high spin) および四面体構造の安定性を検討し、これらの構造の存在の可能性を考察せよ。必要ならば下記を参考にすること。

d 軌道のエネルギー準位 (八面体配位の分裂幅を 10 とする単位で記載)。

	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
平面四角形	12.28	-4.28	2.28	-5.14	-5.14
四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
八面体	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00

4. 下記の固体の可視光に対する吸収がどのような電子状態の遷移に関連しているか簡潔に述べなさい。

(1) 辰砂 (壁画の赤, HgS) (2) プルシアンブルー (3) フェリシアン化カリ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

(4) フェナントロリン鉄錯体 (5) ルビー ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$) (6) サファイヤ ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$) (7) エメラルド ($\text{Cr}, \text{V}:\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)

(注: $\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 Al_2O_3 に Cr がドーブされている (Al を一部置き換えている) ことを表します)

((6)(7)は試験には出しません)

1.(1) O₂分子二重結合、不対電子2個。O₂⁻イオン1.5重結合、不対電子1個。

(2) (a) H₂(b) N₂(c) O₂⁺(d) F₂⁺

ヒント：結合性軌道から電子が抜けると結合が弱くなるので長くなる。

反結合性軌道から電子が抜けると結合が強くなるので短くなる。

(3)原子半径が大きいと、結合線に垂直なp軌道同士の相互作用が弱くなるため。

2. (1)最密充填の空間充填率は、立方最密も六方最密も同じで、74%である（←これは覚えなくてもよいが、覚えるか自力で導ける方が楽しい）。 $(4/3)\pi r^3$ に $r=99\text{pm}$ を代入すると

$$4.06 \times 10^6 \text{pm}^3$$

$$1\text{モルの体積は、} 6.0 \times 10^{23} \times 4.06 \times 10^6 \times 10^{-30} \div 0.74 = 3.29 \text{cm}^3$$

$$\text{分子量}18\text{として、これが}18\text{gになるので密度は}18 \div 3.29 = 5.47 \text{g/cm}^3$$

体積の比は密度の比の逆数なので、 $5.47 \div 0.9168 = 6.0$ 倍。

(2)（これは難しい問題です。試験にはノーヒントでは出さないでしょう）

理由：フッ化物イオンは電子雲が小さく固まっているので分極されにくいですが、臭化物イオンでは電子雲が広がっていて分極されやすいため（授業では言いませんでしたがそれぞれ、硬い・軟らかいと言う）。

格子エネルギー：Agは分極の効果が入るため、Agのハロゲン化物の方が格子エネルギーが大きい。

(3)共有結合に関わっている、原子のs軌道とp軌道のエネルギー差による。このエネルギー差が、固体のバンドギャップの基準となる。炭素は2sと2pのエネルギーが離れているが、Si,Geと大きくなるにつれてs・pのエネルギー差が小さくなるため。

(4)（これも、難しいです。図なしでノーヒントで試験に出すことはないでしょう）

(ア) 閃亜鉛鉱型 (イ) ウルツ鉱型 (ウ) 塩化セシウム型 (エ) 岩塩型 (塩化ナトリウム型) (オ) ヒ化ニッケル型 (カ) 66%

(5) 図については授業プリントを参照してください。

陰イオン同士が接する境界の半径比を求めることとなります。ほとんどの場合、陰イオン半径 r_- > 陽イオン半径 r_+ なので、 $r_+/r_- < 1$ 。

配位数が大きい方が逆符号のイオンに囲まれるので安定だが、 r_+/r_- が小さいと陰イオン同士が接しやすくなる。半径比 r_+/r_- が1に近い場合は塩化セシウム型（配位数8）、半径比が小さくなるにつれて岩塩型（配位数6）→閃亜鉛鉱型・ウルツ鉱型（配位数4）になる。

境界の半径比は、陰イオン同士が接する作図をすることにより、 $\sqrt{3}-1=0.732$ と $\sqrt{2}-1=0.414$ と求まる。

3.(1) (a)平面四角形・反磁性(b)八面体・常磁性 (d^5 low spinの例)

(c)八面体・常磁性

(d)四面体（←これは覚えていないと難しい境界例です）・常磁性

(e)八面体・常磁性 (f)八面体・常磁性

(2) d^1 で、d-d遷移。ヤーンテラー効果で分裂している。

(3) (a) 価数が大きい方が静電相互作用が大きく、LFSEが大きくなるため。

- (b) (i) イオン半径が小さい方が、静電相互作用が大きく、LFSEが大きくなるため。
(ii) Cu^{2+} は d^9 でヤーンテラーが強く働くため歪みが生じ、安定度が低くなる。
(c) 多座配位子が結合するとき多数の単座配位子を追い出すので、分子数・イオン数が増加するのでエントロピーが大きくなるため。これを「キレート効果」という。
(4)配位子場分裂幅を単位として書く。

	d^3	$d^4(\text{high spin})$	$d^6(\text{low spin})$	$d^6(\text{high spin})$
八面体	1.2	0.6	2.4	0.4
四面体	0.8	0.4	存在しない	0.6

(5) Ni(II) 錯体は d^8 。

平面四角形 **low spin** では $d_{x^2-y^2}$ 以外に各2個入るので

$$2 \times (-4.28 + 2.28 - 5.14 - 5.14) = -25.46$$

平面四角形 **high spin**では、 $d_{x^2-y^2}$ に1個、 d_{xy} に1個、あと2個ずつなので

$$12.28 + 2.28 + 2 \times (-4.28 - 5.14 - 5.14) = -15.46$$

四面体構造では

$$-2.67 \times 4 + 1.78 \times 4 = -3.56$$

一番エネルギーが低いものが実現するはずなので、スピン対形成エネルギーが小さければ平面四角形 **low spin**になる。そうでなければ、平面四角形 **high spin**になるのではないかと考えられる。しかし、 d^8 錯体は、 Pt^{2+} のように配位子場分裂が大きければ平面四角形に、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ のように配位子場分裂が小さければ四面体配位になることが知られている。これは、配位子間のVSEPR的な静電反発など、別の要因が関係していると考えられる。(→最後の部分は、かなりひねった、難しい問題になっています。)

4. (1) 電荷移動遷移 (d^{10} だから)

(2) 原子価間遷移 (これは覚えるしかありません)

(3)~(6) 電荷移動遷移 (が主)。

↑わかりやすいものしか試験には出しません。実験でやったフェナントロリン錯体は要注意。

考え方 ((3)~(6)) : $d^1 \sim d^9$ のときは、 $d-d$ 遷移と電荷移動遷移の両方があります。

しかし、 $d-d$ 遷移は

8面体錯体の場合はラポルテの禁制 (対称性によって禁止される) で非常に弱く、

4面体錯体の場合も電荷移動遷移に比べると弱いことがわかっています。

これは、光の電磁波を物質に伝える「アンテナ」の長さが関係しています。

d 軌道だけだと原子の大きさですが、配位子の軌道が関与すると、金属-配位子間の長さになるので、長くなり、光と相互作用しやすくなります。

吸光係数で言うと、ラポルテ禁制 $d-d$ 遷移の場合 $< 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

許容の $d-d$ 遷移 ~ 500

電荷移動遷移の場合 $1000 \sim 50000$

濃い着色を示す錯体や酸化物は「電荷移動遷移」と答えておけば間違いありません。

塩化第一鉄や Ti^{3+} のような色の薄いものは電荷移動遷移が紫外域にあり、可視域は $d-d$ 遷移になっています。