

(1) 以下の第一遷移系金属イオン、 Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} のうち、

- (a) 錯形成時にヤーン・テラー歪みを起こしやすいイオン
 - (b) 錯形成しにくいイオン
 - (c) 水溶液中で容易に酸化され、二価ではほとんど錯形成しないイオン
- を各々選び、その理由を説明せよ。

(a) Cr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} (e_g 軌道に奇数個の電子が入っているもの)

Cu^{2+} の例で説明すると、 $(t_{2g})^6(dx^2-y^2)^1(dz^2)^2$ のように電子が入った場合、 z 軸方向の配位子は $(dz^2)^2$ の 2 個の電子により遮蔽される。これは x, y 軸方向の配位子が $(dx^2-y^2)^1$ の 1 個の電子で遮蔽されることに比べると、より強い遮蔽を受けることを意味し、 z 軸方向の配位子は核から遠ざかる。この結果として dz^2 が安定化する形で dx^2-y^2 と dz^2 の縮重が解け、よりエネルギー的に安定な配置になることから、 z 軸方向に延びるような歪みが誘起される。 $(t_{2g})^6(dx^2-y^2)^1(dz^2)^2$ の場合にも同様に x, y 軸方向の配位子が遠ざかることで逆に dx^2-y^2 が安定化する形で歪む。

両者のいずれが安定なのかはこの議論だけでは定まらないが、いずれにしても錯体が歪む方がエネルギー的に安定な構造を取る。

(b) Mn^{2+}

配位子場安定化エネルギー (LFSE) を考えた時に、半閉殻構造の Mn^{2+} は t_{2g} の安定化と e_g の不安定化エネルギーが相殺してしまうために、配位前後で LFSE の利得がない。よって錯形成しにくい。

(c) Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+}

酸化還元電位から、これらのイオンは水溶液中で容易に酸化される。ただし、 V^{2+} , Cr^{2+} の場合には、空気が存在しなければ酸化速度が遅いため、二価の状態でも取り扱うこともできることを指摘した場合は、 Ti^{2+} のみでも構わない。

(2) 第一遷移系金属元素と、第二・第三遷移系金属元素の相違点を、(a)原子半径／イオン半径、(b)酸化状態、(c)金属－金属間結合、(d)立体化学、(e)磁性の観点から述べよ。

・ 期末試験解答例、問 7 を参照

(3) ランタノイド収縮とはどういう現象で、ランタノイド系元素の性質にどういった影響を与えるかを説明せよ。

・ f 軌道の異方性を考えると、他の電子による遮蔽を受けにくいことから、ランタノイド系元素の原子番号増加に伴い有効核電荷が増加し、クーロン力が強くなる結果、原子半径あるいはイオン半径が収縮する。この累積により、質量の増大から考えられるよりも小さな原子半径、イオン半径を持つことをランタノイド収縮と呼ぶ。

(4) Si の価電子は C と同じだが、炭素の化学を基本とする炭素生命体と同様に、ケイ素の化学を基本とするケイ素生命体は見出されていない。ケイ素生命体が成立するのに不利な理由を、炭素の化学と性質の異なる部分から説明せよ。

・ 期末試験解答例、問 6 を参照

(5) 室温における単体を考えた時、12 族元素 Zn, Cd, Hg の中で、Hg は他の 2 つの元素と著しく異なる性質を持つ。その性質を挙げ、違いが現れる理由を、特に Hg の電子状態の観点から説明せよ。

- ・ これらの元素の中で、Hg だけが室温で液体である。この原因は電子に対する相対論効果で説明できる。相対論効果は
 - 1) 重い原子の 1s 電子が核の大きな電荷に引き付けられ高速になる
 - 2) 光速に近づくと相対論効果で電子が重くなると同時に、軌道半径が縮む（さしあたり角運動量保存の $mv \times r$ （相対論を入れてないので不完全ですが）を思い浮かべておくと良いのではないかと）。
 - 3) 1s が縮むと、2s.....6s も縮む（これらは軌道が直交しているので、片方だけが縮むと直交条件を満たせなくなる）。なので、6s（Hg 最外殻）の電子が引き付けられ不活性化。また、Hg は $(6s)^2$ で閉殻なので、これも不活性化要因
 - 4) むしろ最外殻電子は放出されにくくなり不活性化するので、希ガスのように結合が弱くなり液体となる（液体となること自体は地球がたまたまその温度だからであり、結合が他の金属より特に弱いことが大事）。

(6) Cr, Mn, Fe, Co, Ni について、CO 錯体を形成する際に、(a)単核錯体になりやすいもの、(b)多核錯体になりやすいものを分類し、各々単核、二核 CO 錯体の場合の組成式を書きなさい。また、そのような違いが出る理由を説明しなさい。

・ 期末試験解答例、問 5 を参照