

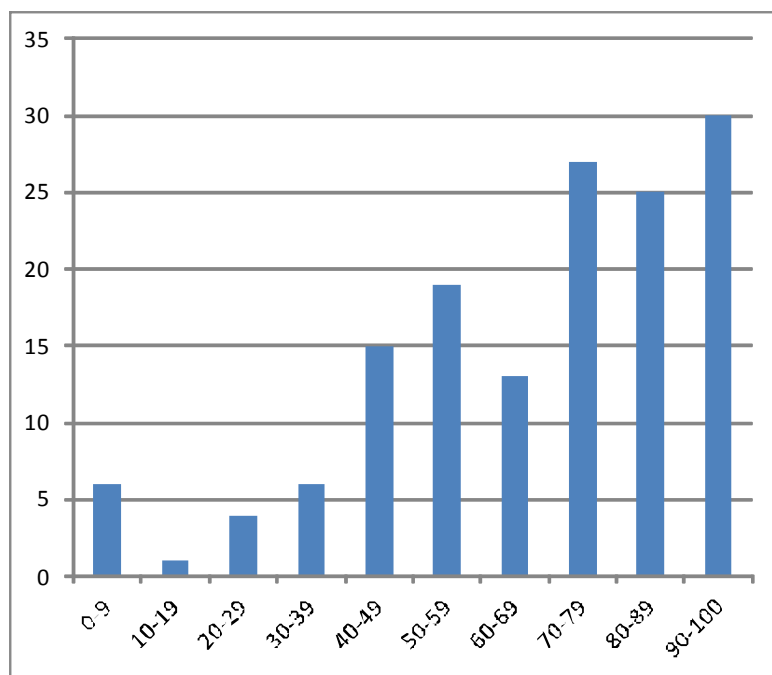
平成 24 年度 無機化学 2 後期中間試験（10/31 実施）解答例

- ・問題間の平均得点には差が生じていますが、全員がどれも自由に選択できる形式ですので、得点調整は行いません。母数には問題番号だけ書いて解答しなかった人も含まれます。

参考までに

	問 1	問 2	問 3	問 4	問 5	問 6	問 7	問 8	問 9	計
平均点	9.3	11.5	9.3	4.6	10.5	5.0	11.0	12.0	13.8	70.1
回答者数	117	133	120	90	133	106	111	119	129	

- ・出席を全く加味しない場合の得点別頻度分布は図の通りです。3 割の人が 60 点未満の一方で 4 割の人が 80 点以上です。四面体の配位子場分裂の問題に八面体場だと勘違いして解答している例など、問題文をよく読んでもらいたい人が結構いました。注意深く聞かれていることに答えてください。



試験に対するコメント

- (5) 八面体配位子場で解答している人が結構いました。問題文はよく読んでください。

- (6) $M^{2+} \rightarrow M^{3+}$ の影響は、配位子場分裂した後の

e_g と t_{2g} のどちらから電子を引き抜くのか、あるいは LFSE のエネルギーという問題とは関係がありません。

- (9) ヤーン・テラー効果で説明している人がかなりいましたが、ヤーン・テラー効果はイオン半径の大小よりは小さな変化をもたらす作用です。

(1) 12 族から 18 族の中で、属する天然元素全てが金属元素であるのはどの族かを述べよ。また、その族の元素の単体を、常温常圧下での状態（気体／液体／固体／プラズマ）により分類せよ。

13～18 族は少なくとも第二周期の B, C, N, O, F, Ne が金属元素ではないので適さない。12 族は Zn, Cd, Hg が金属元素なので該当する。

常温常圧では、固体：Zn, Cd、液体：Hg。

(2) 以下の(a)～(c)の性質に当てはまるものを、括弧内の物質から選び、「(a) GeCl_2 」のように解答せよ。(a) 最も安定な低原子価ハロゲン化物 (GeCl_2 , SnCl_2 , PbCl_2) ／(b) 純粋な酸性酸化物 (PbO_2 , SnO_2 , SiO_2) ／(c) 配位的に飽和している物質 (CCl_4 , SiCl_4 , PbCl_4)

(a) PbCl_2 。(Pb²⁺の塩は一般的に難溶か不溶 PbCl_2 も難溶（温水に溶ける）。Ge²⁺, Sn²⁺の塩化物は水に溶けて酸化されやすい)

(b) SiO_2 。(SnO₂は両性、PbO₂は塩基性)

(c) CCl_4 。(SiCl₄, PbCl₄は空いている d 軌道を利用してさらに配位が可能)

(3) 炭素は炭素同士で結合を作りやすい（カーボネーション）が、ケイ素同士で結合しようとする傾向はそれに比べて大きくない理由を説明せよ。

C-C 結合や C-H 結合は結合エンタルピーが大きく、同種の結合を繰り返しても安定化される（カーボネーション／カテネーション）のに比べ、Si-Si 結合は比較的弱いいためカーボネーションしにくいから。

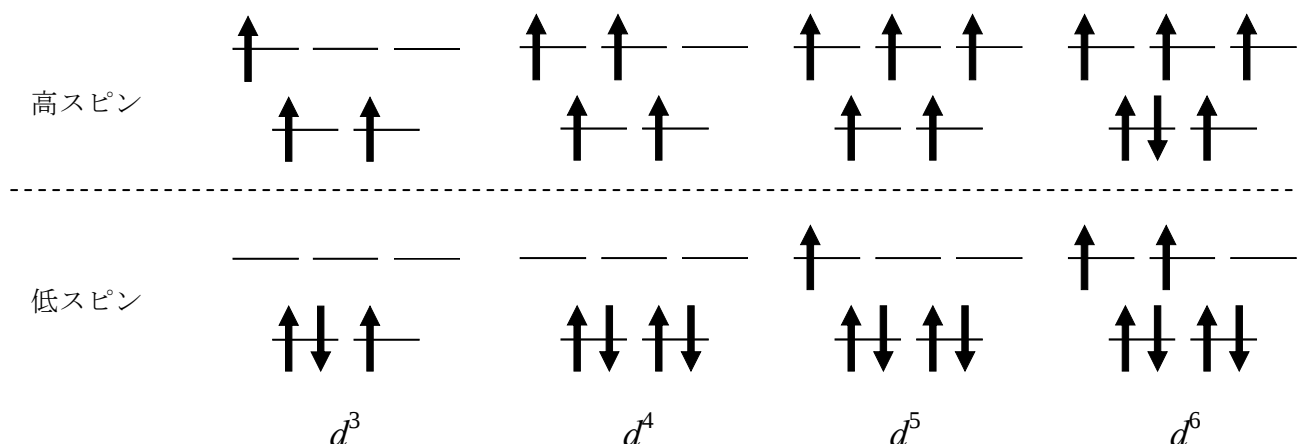
(4) まず、 $\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg} + \text{Hg}^{2+}$ の不均化反応の電極電位は-0.131 Vであることを考慮して、左辺／右辺のどちらが安定か指摘し、Hg^Iの硫化物が存在しないのはこの不均化反応でどのようなことが起こるからか説明せよ。

ポテンシャルの低いのは Hg_2^{2+} なので、左辺が安定。

ただし、Hg²⁺は極めて溶解性の低い HgS を生成するため、 Hg_2^{2+} 溶液に硫化物イオンを加えると右辺の $[\text{Hg}^{2+}]$ が減少して平衡が傾き、不均化反応が促進されるために Hg^Iの硫化物は生成しない。

- (5) 四面体配位の 3d 遷移金属錯体で、高スピン／低スピンの両方の状態を取りうるのはどのような場合か。d 軌道の分裂の様子を描き、高スピン、低スピン共にスピン状態を含めて全ての場合を図示せよ。

四面体型配位子場中では、エネルギー安定な 2 準位(e)と不安定な 3 準位(t_2)に分裂する。以下の場合には高スピン／低スピンのいずれも取り得る電子配置となる。

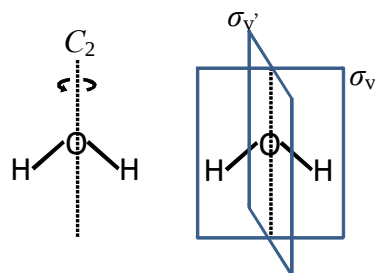


- (6) 同じ配位子を持つ八面体錯体において、 M^{2+} を M^{3+} に変えたとき、配位子場分裂の大きさ Δ_o は、どのように変化するか、理由も含めて説明せよ。

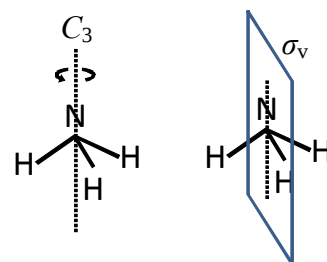
通常は陽イオンである中心金属の価数が大きい方が、陰イオンや陰性に電荷の偏った配位子を引き付ける効果が大きいため、配位子が中心金属に近づき、周囲の電子との相互作用が大きくなるため、配位子場分裂は大きくなる。

- (7) H_2O , NH_3 が持つ回転軸、鏡映面、反転中心、回映軸、各々の対称要素とその個数を対称要素ごとに図示しながら記せ。そのような対称性が存在しない場合は描かなくて良い。

H_2O は 2 回回転軸 1 つ (C_2)、鏡映面が分子面を含むもの (σ_v) 1 つ、鏡映面が分子面に垂直なもの (σ_v') が 1 つ (注：今回は正確な記号は書かなくても良いが、二つの鏡映面はいずれも主軸を含むので σ_v であり、 σ_h や σ_d は無し)。反転中心は無し (描かなくて良い)。回映軸も無し (描かなくて良い)。



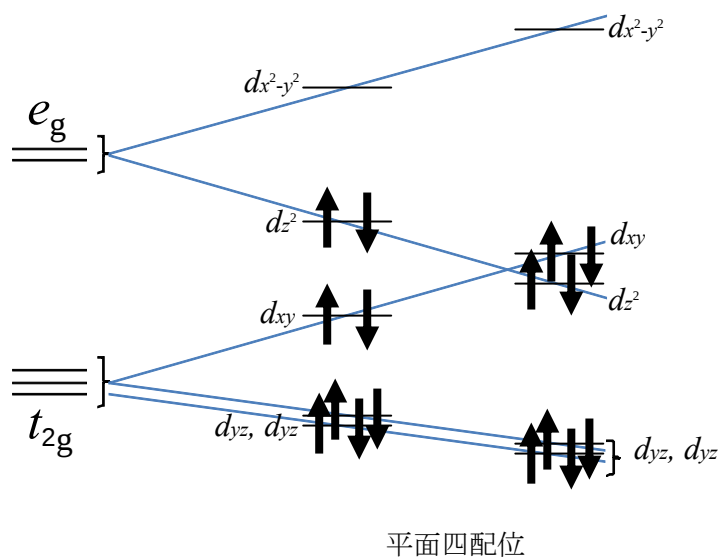
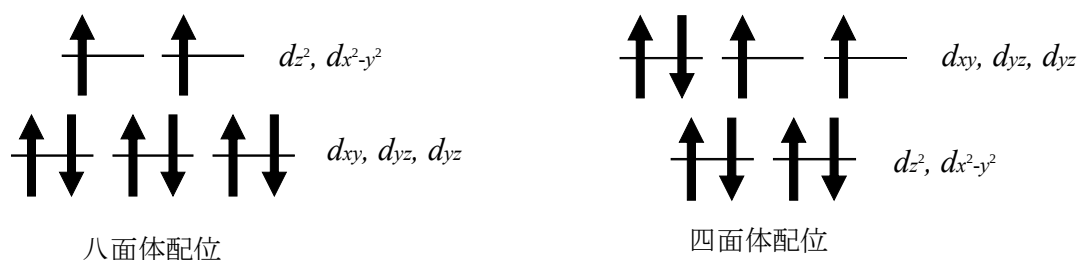
NH_3 は 3 回回転軸 1 つ (C_3)、鏡映面が N とひとつの H を共に含み、残りの 2 つの H と等距離にある面 (σ_v) が 3 つ (図ではそのうちの 1 つを示す。 σ_h や σ_d は無し)。反転中心は無し (描かなくて良い)。回映軸も無し (描かなくて良い)。



(8) d^8 電子系の錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性で不対電子が 2 個であるのに対し、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。これらは、正八面体構造、正四面体構造、平面四配位構造のいずれかを取るが、この 3 種類の構造に対応する配位子場分裂の様子を d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} のどの軌道が縮重するのかを明示的に描き、上の 2 種類の錯体がそのような磁性を示すことを説明すると同時に、各々の構造を推定して解答せよ。

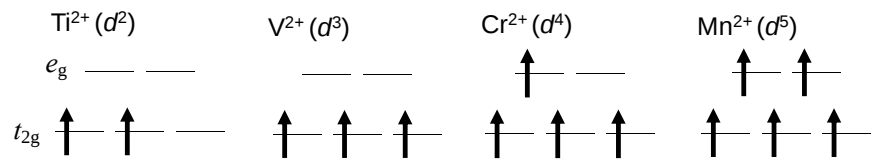
Ni は d^8 電子系なので八面体配位、四面体配位、平面四配位の各々に電子を配置することを考える。八面体配位、四面体配位は、フント則を考えるとスピン状態からは図のようにいずれも 2 つの不対電子を持つ。一方、平面四配位では、配位子場の強さによって d_{xy} と d_{z^2} の準位が入れ替わるが、いずれにしても不対電子が残る配置ではない。

以上から、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は八面体配位か四面体配位のいずれかだが、配位子の数が 4 つなので正四面体構造と推定され、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は配位子場の強さにかかわらず平面四配位だと考えられる。



(9) 八面体配位の結晶場中で Ca^{2+} , Sc^{2+} , Ti^{2+} , V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} のイオン半径を比較した場合、原子番号が直前、直後の元素のどちらよりもイオン半径が小さいものを全て選び、電子配置を明記しながら前後のイオンよりイオン半径が小さくなる理由を結晶場の観点から説明せよ。

まず、周期を右にたどると基本的に有効核電荷が大きくなるため、イオン半径は小さくなる。ここで八面体場に置かれていることを考え、イオン半径に効いてくる d 軌道を明記してみると、 $\text{Ca}^{2+}(\text{d}^0)$, $\text{Sc}^{2+}(\text{d}^1)$ (図省略), $\text{Ti}^{2+}(\text{d}^2)$, $\text{V}^{2+}(\text{d}^3)$, $\text{Cr}^{2+}(\text{d}^4)$, $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$ なので、d 電子のあるものは以下のような電子配置になる。



ここで、 t_{2g} 側に入った電子は配位子の方向を向いていないため、配位子の接近を妨げることができず、配位子が金属に近づいてしまう結果、イオン半径が大きく減少するように見える。 Ti^{2+} , V^{2+} のように t_{2g} 側に電子が入るたびにイオン半径が減少するが、 Cr^{2+} で e_g 軌道にも電子が入ると、今度はこの軌道が配位子の方を向いているために配位子を遠ざけることができ、イオン半径が V^{2+} よりも増加してしまう。 Mn^{2+} では半閉殻のためあらゆる方向に同じように遠ざける効果を持つことから、イオン半径は V^{2+} の時に問題の条件を満たす。

一方 $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$, $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$, $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$, $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$, $\text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)$, $\text{Zn}^{2+}(\text{d}^{10})$ (Zn^{2+} は図省略) の場合、半閉殻の Mn^{2+} の状態に加え、さらに t_{2g} 側にひとつ電子が入るので、配位子の接近が起こりやすくなり、イオン半径が小さくなる。この傾向は t_{2g} 側に電子が追加される Ni^{2+} まで続くが、 Cu^{2+} で e_g 軌道にも電子が入るために Ni^{2+} よりもイオン半径が大きくなる。よって、 Ni^{2+} の場合にも問題の条件を満たす。

