

以下の問題群から問題番号を明記の上6問以上選択し、途中経過も含めて解答を書きなさい。必要に応じて図を加えて解答すること（図と説明を求める問題で、図のみ、説明のみの答案は評価しない）。7問以上解答しても構わないが、高得点上位6問の合計点を最終的な得点とする。問題群Cは希望により追加で解答しても構わない。

問題群A (各15点)

(1) 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) 純粋な酸性酸化物 (PbO_2 , SnO_2 , SiO_2) / (b) 存在しないハロゲン化物 (SnCl_4 , PbCl_4 , PbI_4) / (g) 配位的に飽和していない物質 (SnF_6^{2-} , CH_4 , PCl_5)

(a) SiO_2 。(SnO_2 は両性、 PbO_2 は塩基性)

(b) PbI_4 。(Iは還元力があるため、 Pb^{4+} を還元して Pb^{2+} にしてしまう。また、教科書P258に SnCl_4 , PbCl_4 の合成法が書いてある)

(c) PCl_5 。(Cは四配位、Snは18電子則を満たして六配位が可能)

(2) 12族元素の1価のイオンはどのような構造を取るか描け。

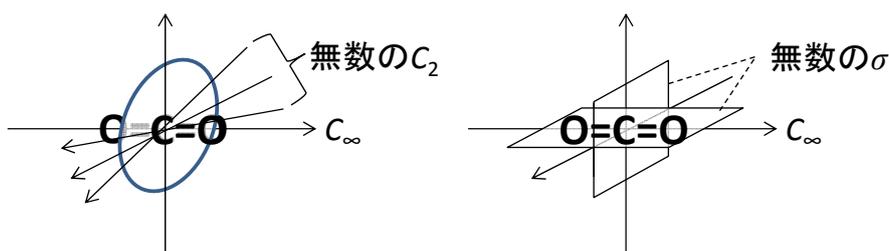
M_2^{2+} の形式で書くことができ、 $^+\text{M}-\text{M}^+$ の金属金属間結合があることが特徴である。ちなみに(7)ではそのような形式での1価イオンの反応式が書いてあり、(2)はボーナス問題です。

(3) 次の(a)~(e)のうち、4種類の対称操作(回転、鏡映、反転、回映)について、最も多くの対称要素を持つものをひとつ選び、その解が適切である理由を図を用いて説明せよ。

(a) アンモニア (b) 二酸化炭素 (c) ベンゼン (d) 水 (e) メタン

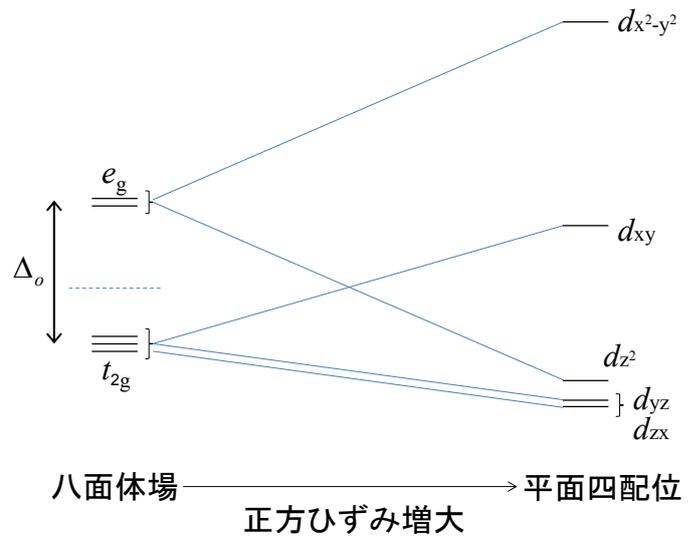
問題の意図は、「各々の分子について4種類の対称操作に用いられる対称要素を全て数え上げたとき、持っている対称要素の数が一番多い分子はどれですか?」。

全ての分子についていちいち全部数え上げるのは少々残念なアプローチ。左右対称の直線分子は、主軸の C_∞ に垂直な無数の C_2 軸や、 C_∞ を含む無数の鏡映 σ がある(回映も無数にある)。一方、その他の分子では C_∞ が存在せず、それに付随する無数の対称要素は発生しないため、(b)が正解となる。



(4) 正八面体型配位した配位子が正方ひずみを増していき、その極限として平面四配位錯体になるとき、d 軌道はどのように分裂していくか、結晶場理論を用いて説明せよ。

実際の半定量的な計算結果は教科書 P489 図 23-7 を参照。定性的には右図のように、 d_z^2 が d_{yz} 、 d_{zx} と同程度の準位まで落ち込むことが分かればよい。



(5) (a) アンモニア、(b) 酸素分子、(c) 鉄(III)イオン、(d) ベンゼン、(e) 水、各々について、反磁性の性質を持つなら D、常磁性の性質を持つなら P の記号を用いて、「(a) D, P」や「(b) P のみ」などのように解答せよ。どちらも示さない場合は「(c) 両方なし」のように解答せよ。

反磁性は、どの物質も持っている性質なので、全部 D が付く。また、酸素分子は不対電子を持っている（二原子分子の分子軌道を描いてみると良い）。他に鉄(III)イオンは d^5 系で、高スピン、低スピンのいずれだとしても不対電子が残る。その他の分子は共有電子対や、核近傍の満たされた軌道のみを持つ。以上より、

(a) D, (b) D, P, (c) D, P, (d) D, (e) D

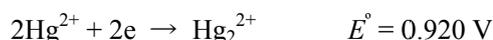
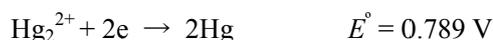
(6) 配位子の分光化学系列とは、錯体化学においてどのような性質の指標となるか説明せよ。またこの規則は実験的に見出されてきたものだが、どのような場合に例外が見られるか説明せよ。

分光化学系列は、配位子が金属にもたらす配位子場の強さの傾向を示すものであり、d 軌道の分裂幅の大きさの順番に配位子を並べた系列である。同じ金属に対しては、配位子の違いにより d-d 遷移による吸収がどのように変化するかを予測することができる。

ただし、実験的に見出されてきたため、よく見られる酸化状態の金属イオンを含む錯体のデータに基づいた系列であることから、異常な酸化状態の金属イオンを含む場合や、分光化学系列が近いもの同士の場合、例外的に系列に逆転が見られることがあることに注意する必要がある。

問題群 B (各 20 点)

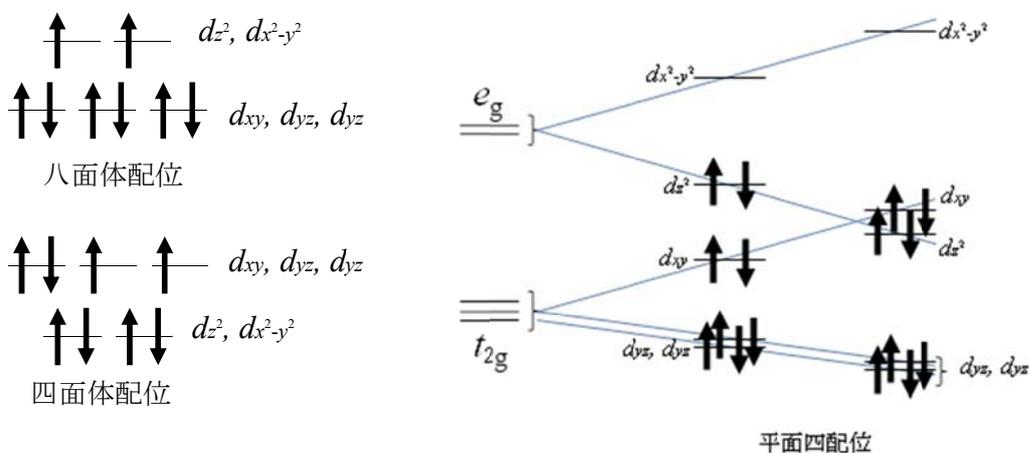
(7) $\text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + \text{Hg}$ の反応の標準還元電位を計算せよ。その結果から、自発的に反応が進む方向について(左に進む/右に進む/どちらにも進まない)の中から選べ。また、この反応のギブスエネルギー変化は(正/負/0)のいずれになるか選べ。さらに、 HgS は水に不溶な物質として存在するが、 Hg_2S は存在しない理由を、この結果を用いて説明できるかどうか議論せよ。なお、必要であれば以下の半反応式を用いてもよい。



1 番目と 2 番目の半反応式から、この反応の標準還元電位 $E^\circ = 0.789 - 0.920 = -0.131 \text{ V}$ 。標準還元電位が負であれば左側が有利なので、反応は左に進む。ギブスエネルギー変化 ΔG が負になる方向に反応は進むことから、この反応の ΔG は正になる(本来 ΔG と E° は、ファラデー定数 F と関与する電子数 z を用いて $\Delta G = -zFE^\circ$ の関係があるので、これを知っていれば容易に解答できるが、符号だけなら反応の向きとギブスエネルギーの定義からも推定できる)。自然な反応としては左に進むことから、 Hg_2^{2+} と Hg^{2+} では 1 価イオンの方が安定なため、 Hg_2S の方が安定に存在しそうだが、現実には存在しないことと矛盾するので、標準還元電位からはこの事実は説明できない(HgS が不溶であることと関連して、生成した HgS の沈澱により、平衡が右に偏ることによって Hg_2S から HgS の変化が促進されると考えられる)。

(8) 正四面体構造を取る d^8 電子系の錯体 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ の示す磁性は、(反磁性/常磁性/強磁性/反強磁性)のいずれになるか、また、反磁性体である $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は(直線二配位構造/平面四配位構造/正四面体構造/正八面体構造)の内、いずれの形状を取るか、各々の配位子場(結晶場)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かを明示的に描いた上で説明せよ。

まず、八面体配位、四面体配位、平面四配位における d^8 電子系の電子配置は、各々下図のようになる。この時、正四面体構造では、不対電子が残るため $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性を示す(強磁性や反強磁性は、錯体ひとつひとつの磁性ではないことに注意)。また、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性体であることから、下図の中で反磁性を示す形状は平面四配位なので、平面四配位構造を取っていると考えられる(そもそも 4 つ配位子があるので、直線二配位は選ばないように)。



(9) $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ において、 $(t_{2g})^3$ から $(t_{2g})^2(e_g)^1$ の励起は、吸光係数5程度の2本の吸収スペクトルを生じる（他にも重要な弱い吸収が生じるがここでは問わない）。この理由を d^2 電子系と同様に、 d 軌道分裂と励起電子状態から、図を用いて定性的に説明せよ。

$(t_{2g})^2(e_g)^1$ に励起した遷移後の状態を考えると、例えば $(d_{yz}, d_{zx}) - d_z^2$ の組み合わせでは、 t_{2g} の2電子がいずれも z 軸方向を向いているために軌道間が混み合っ電子同士が接近しやすいためエネルギー的に不安定（高い）であるのに対し、 $(d_{xy}, d_{zx}) - d_z^2$ や $(d_{xy}, d_{yz}) - d_z^2$ の組み合わせでは、少なくとも一方が比較的 z 軸と異なる方向を向いているため、電子同士が離れてエネルギー的に安定（低い）である。そのほかの組み合わせも考慮すると同様に2種類の組み合わせが得られ、遷移後の状態が2種類のエネルギー状態を取り得るため、2本の吸収スペクトルを生じる。

