

[基礎科目 (無機化学)]

[問題] 以下の問 A ~ D に答えよ.

問 A 以下の文章を読み, (a) ~ (b) に答えよ. 有効数字は3桁とする.

有効核電荷 Z_e は核電荷 Z と遮へい定数 s から,

$$Z_e = Z - s$$

と表される. Slater は, s を推定するために以下の規則を示した.

(1) 電子配置を次の順番, グループ分けで書き表す.

(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p) ……

(2) 注目しているグループの右側のグループの電子は, s に寄与しない.

(3) 注目しているグループ内の他の電子は, 0.35 だけ s に寄与する. ただし, 1s の場合は, 0.30.

(4) 主量子数 n が 2 以上の場合, $n-1$ の電子殻の電子は, 0.85 だけ s に寄与する.

(5) 主量子数 n が 3 以上の場合, $n-2$ 以下の電子殻の電子は, 完全な遮へい, すなわち 1.00 だけ s に寄与する.

(6) 遮へいを受けている電子が nd または nf グループの場合, 規則 (4) と (5) は成り立たない. 代わりに, nd または nf グループの左側にある電子は, 1.00 だけ s に寄与する.

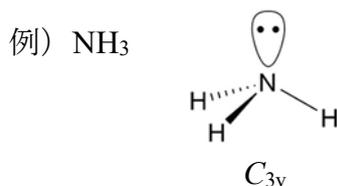
(a) Slater の規則を使って, Mn の 4s 電子が受ける有効核電荷 Z_e を求めよ.

(b) Slater の規則を使って, Zn の 3d 電子が受ける有効核電荷 Z_e を求めよ.

問 B 以下の (a) ~ (c) に答えよ。

- (a) 以下の分子 (1) ~ (4) の最も安定な立体構造を，例にならって図示し，かつ，その点群を答えよ。孤立電子対がある場合は，必ず孤立電子対も含めて図示すること。

(1) BF_3 (2) ClF_3 (3) PF_5 (4) XeF_2



- (b) BF_3 が Lewis 酸性を有する理由を説明せよ。
- (c) BF_3 , BCl_3 , BBr_3 について，Lewis 酸性が強い順に左から並べ，200 字程度でその理由を述べよ。

問 C 以下の (a) ~ (b) に答えよ。

- (a) CsCl の結晶について，ある Cl イオンに注目した場合の (i) 第一近接イオンの個数，(ii) 第二近接イオンの個数，および (iii) 第三近接イオンの個数を答えよ。
- (b) CsCl の結晶について，第三近接イオンまで考慮した場合の Madelung 定数を求めよ。有効数字は 3 桁とする。

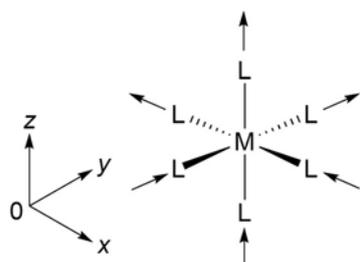
問 D 以下の 3d 遷移金属錯体に関する文章を読み，(a) ~ (d) に答えよ。

八面体錯体は，中心金属イオン (M^{n+}) に対して 6 個の配位子が配位している。これをモデル化した結晶場理論では，配位子を負の ア とみなし，d 軌道の電子との静電反発を考える。自由イオンの d 軌道は，5 重に縮退している。ここで，6 個の配位子の負電荷が一様に分布した球面を考え，その

中心に M^{n+} を置くと、 d 軌道は縮退したままであるが、球対称場のエネルギーは自由イオンの場合に比べて、 くなる。この球対称場の d 軌道のエネルギーを基準とする。次に、6 個の配位子が形成する八面体の中心に M^{n+} を置くと、縮退した d 軌道は、 対称の $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} と 対称の d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} に分裂する。 軌道と 軌道のエネルギー差を Δ_o とすると、球対称場のエネルギーよりも 軌道は Δ_o だけ高く、 軌道は Δ_o だけ低い。

- (a) 空欄 ~ に入る適切な語句、記号、数字を答えよ。
- (b) 八面体型錯体 $[\text{Co}(\underline{\text{N}}\text{H}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}\underline{\text{F}}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\underline{\text{C}}\text{N})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\underline{\text{H}}_2\underline{\text{O}})_6]^{3+}$ について、 Δ_o の大きい順に左から並べよ。ただし、下線の原子で配位しているものとする。
- (c) Mn^{2+} と Ni^{2+} の八面体型錯体について、全スピン量子数 S と結晶場安定化エネルギー Δ (Δ_o 単位) を答えよ。ただし、高スピン状態と低スピン状態の両方をとる場合は、高スピン状態と低スピン状態のそれぞれについて答えること。
- (d) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は、正八面体から歪んだ構造をしており、 $d-d$ 遷移は 20300 cm^{-1} と 17400 cm^{-1} に二つの吸収帯 A, B として観測される。 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は、どのように歪むか例にならって矢印を用いて図示せよ。また、例にならって、歪んだ場合の d 軌道のエネルギーダイヤグラムを、それぞれの d 軌道名 ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) とともに描き、吸収帯 A と B に対応する遷移を描け。

例)



例)

