

『無機化学の基礎』 章末問題解答

1 章

1. (1) 陽子 : 13 個 中性子 : 14 個 電子 : 13 個
 (2) 陽子 : 47 個 中性子 : 62 個 電子 : 47 個
 (3) 陽子 : 17 個 中性子 : 18 個 電子 : 18 個
 (4) 陽子 : 26 個 中性子 : 31 個 電子 : 25 個

2. ^{63}Cu の存在比を $x[\%]$ とする. 計算には厳密な相対質量が必要で, ^{63}Cu と ^{65}Cu の相対質量は, 参考文献 (J. Emsley の The Element 等) によると, それぞれ 62.93, 64.93 であるので,

$$62.93 \times x/100 + 64.93 \times (100-x)/100 = 63.55$$
 よって, $x = 69 [\%]$ より, 存在比は $^{63}\text{Cu} : ^{65}\text{Cu} = 69 : 31$

3. 陽子数は α 壊変により -2 , β 壊変により $+1$ となり, 中性子数は α 壊変により -2 , β 壊変により -1 となることから,
 陽子数 : $88 + (-2) \times 3 + (+1) \times 1 = 83$
 中性子数 : $138 + (-2) \times 3 + (-1) \times 1 = 131$
 よって, ^{214}Bi となる.

4. 真空中の光速を $c [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$, アボガドロ定数を $N_A [\text{mol}^{-1}]$ とすると, 質量とエネルギーの関係式 $E = mc^2$ より,
 2 mol の ^2H がもつ核エネルギー : $(2.0141[\text{u}] \times 2) \times N_A \times c^2$
 1 mol の ^3He と 1 mol の中性子がもつ核エネルギー : $(3.0140[\text{u}] + 1.0087[\text{u}]) \times N_A \times c^2$
 したがって, 核融合時に放出されるエネルギーは

$$\{(2.0141 \times 2) - (3.0140 + 1.0087)\} \times 1.661 \times 10^{-27} \times 6.022 \times 10^{23} \times (2.998 \times 10^8)^2$$

$$= 4.94 \times 10^{11} \text{ J}$$

5. ^{131}I の放出理由はいくつかあるが, 原子力発電所では, 主に ^{235}U の以下のような核分裂により生成する (ともに生成する ^{109}Y の半減期は非常に短いので, こちらは観測されない).

$$^{235}\text{U} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{131}\text{I} + ^{103}\text{Y} + 2^1_0\text{n}$$
 人体の甲状腺がヨウ素を必要とするため, ヨウ素は甲状腺に集まる傾向がある. そのため, ^{131}I で汚染された食物を摂取すると, 甲状腺に ^{131}I が集まってしまう. その後, ^{131}I から発生する β 線が甲状腺にダメージを与えるため, 甲状腺がんの原因となってしまう.
 これを防ぐため, ヨウ素剤を服用し, 一時的に体のヨウ素濃度を増やして, 甲状腺への ^{131}I の取り込みを低減することが行われる. またバセドウ病の治療では, むしろ ^{131}I の濃度を逆に非常に高くする放射線治療が一般的に行われていることも覚えておこう.

2 章

1. s ブロック : H, He, Li, Na, Ca, Ba

p ブロック : C, P, Br, Pb

d ブロック : Fe, Ag, Pt

f ブロック : Ce, U

2. (1) 第一イオン化エネルギーが高い : F 電気陰性度が高い : F

(2) 第一イオン化エネルギーが高い : S 電気陰性度が高い : S

3. イオン化エネルギー E_{ie} と電子親和力 E_{ec} をそれぞれ eV 単位に直すと

$$E_{\text{ie}} = 1700 \times 10^3 / \{(6.02 \times 10^{23}) \times (1.6 \times 10^{-19})\} = 17.6 \text{ eV}$$

$$E_{\text{ec}} = 300 \times 10^3 / \{(6.02 \times 10^{23}) \times (1.6 \times 10^{-19})\} = 3.1 \text{ eV}$$

マリケンの電気陰性度は, E_{ie} と E_{ec} を平均したものなので,

$$(E_{\text{ie}} + E_{\text{ec}})/2 = \underline{10.3 \text{ eV}}$$

※表 2-1 のどの値よりもかなり大きくなっているのは, 文中にも述べた通り, 表 2-1 の値はポーリングの値に近くなるように設定しているためであることに注意.

4. ポーリングの電気陰性度の定義から, 水素と塩素の電気陰性度の差を $\Delta \chi$ とすると,

$$|\Delta \chi|^2 = (0.102)^2 \times [E(\text{H}-\text{Cl}) - 1/2\{E(\text{H}-\text{H}) + E(\text{Cl}-\text{Cl})\}]$$

$$= (0.102)^2 \times \{430 - 1/2(240 + 440)\} = 0.9364$$

よって, $\Delta \chi = \underline{0.97}$

5. (1) $\text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$

(2) $\text{Ti}^{4+} < \text{Zr}^{4+}$

(3) $\text{Mo}^{4+} = \text{W}^{4+}$

(4) $\text{S}^{2-} < \text{Se}^{2-}$

(5) $\text{S}^{2-} > \text{K}^{+}$

(6) $\text{Ce}^{3+} > \text{Yb}^{3+}$

3 章

1. 式(3-3)において, $n=1$ とすると,

$$a = (8.85 \times 10^{-12} \times (6.63 \times 10^{-34})^2) / (3.14 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (1.6 \times 10^{-19})^2) \\ = 5.3 \times 10^{-11} \text{ [m]} = \underline{0.53 \text{ \AA}}$$

2. 図 3-5 より, 半径 r が大きくなるほど, 波動関数 ϕ の値は小さくなる.

よって, $\phi_{1s} = 0.05$ のほうが, より中心から離れたときの値であり, 球面は大きくなる.

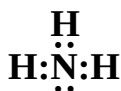
3. (1) $n=3, l=1$ (2) $n=4, l=2$

4. (1) $[\text{Ar}](3d)^{10}(4s)^2(4p)^2$ (2) $[\text{Ar}](3d)^{10}$ (3) $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^2$

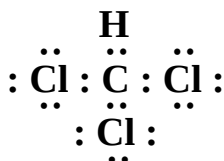
5. 2p 電子は遮蔽されやすく, それにより有効核電荷が小さくなるため, 2p 電子は 2s 電子に比べて原子核との間に働く静電引力が小さくなる. したがって, 2p 電子を一つもつホウ素原子は, 2p 電子をもたないベリリウムに比べて, 電子を放出するエネルギーが小さくなる.

4 章

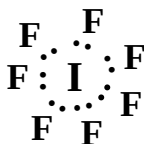
1. (1)



(2)

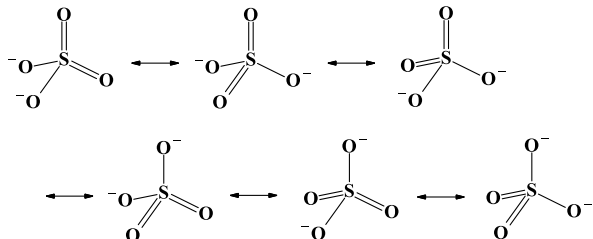


(3)



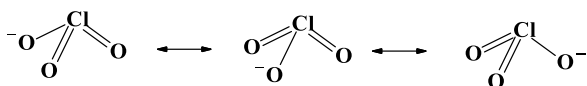
※立体構造は考慮していない。また、(3)については、フッ素原子周りの非共有電子対は省略している。

2. (1)



平均すると 1.5 重結合とみなせる。

(2)



平均すると 5/3 重結合とみなせる。

3. (1) +2

(2) -1

(3) +3

(4) +2(もしくは-2 と+6)

4. NO:



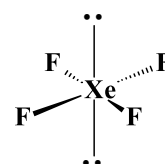
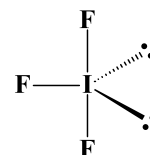
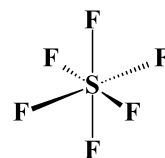
NO₂:



5. (1) S の価電子 6 個 + F の 1 電子 × 6 = 12 個の電子 = 6 個の電子対。基本構造は正八面体となり、共有結合 6 本なので、そのまま F 原子が頂点に位置する形となる。

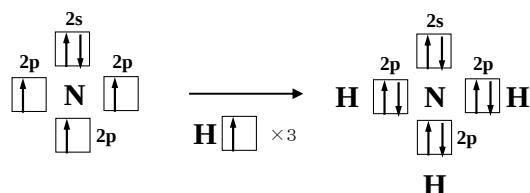
(2) I の価電子 7 個 + F の 1 電子 × 3 = 10 個の電子 = 5 個の電子対。基本構造は三方両錐となる。5 個の電子対のうち、三つの F との結合により三つの共有結合対が生じるため、非共有電子対は二つとなる。この非共有電子対間の反発が最も小さくなるように位置するため、T 字型構造となる。

(3) Xe の価電子 8 個 + F の 1 電子 × 4 = 12 個の電子 = 6 個の電子対。基本構造は正八面体となる。6 個の電子対のうち、四つの F との結合により四つの共有結合対が生じるため、非共有電子対は二つとなる。この非共有電子対間の反発が最も小さくなるように位置するため、平面型構造となる。



5 章

1. 窒素原子の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ である。1s 軌道は省略し、2s、2p 軌道を箱の形で描くと、2s 軌道はすでに非共有電子対を作り、残りの 2p 軌道に一つずつ電子が入る形となる。これが H の 1s 軌道と重なることにより、新しい軌道を作る。この三つの電子対が共有電子対となる。



2. ϕ_{2s} は球状軌道で方向性をもたないので、 ϕ_{2p} のみ考えればよい。 ϕ_1 は ϕ_{2p_x} 軌道のみを含むので、 x 軸正方向で波動関数の値が大きくなる。 ϕ_2 は ϕ_{2p_x} と ϕ_{2p_y} 軌道をそれぞれ符号を反対にして足し合わせたものなので、 ϕ_1 が x 軸正方向に向くとするなら、 ϕ_2 は x, y 軸ともに負方向で波動関数の値が大きくなる。そして、係数がないので、足し合わせるとちょうど 45° 方向で波動関数の値が大きくなる。 ϕ_3 は $2p_x$ 軌道のみ符号が反対になるので、 x 軸負方向、 y 軸正方向に 45° 方向で波動関数が大きくなる。

※実際は各軌道が 120° で三角形の頂点方向を向くため、1 以外の係数が必要である。

3. 図 5-14 のアセチレンと同様に、N 原子どうしがお互いの sp 混成軌道どうしで重なりあって一つ目の結合を生成し、 $2p_x$ 軌道と $2p_z$ 軌道どうしが重なり合って二つの結合を生成し、計三つの結合、すなわち三重結合を生じる。

※混成軌道を用いず、 $2p_y$ 軌道どうしの重なりという考え方もできる。

4. (1) sp^3 混成軌道は四面体型なので、三つの水素が四面体の頂点に位置し、窒素の非共有電子対が残りの頂点を占めるため、三角錐型となる。

(2) sp^3d 混成軌道は三方両錐型に位置するので、三方両錐の五つの頂点にフッ素原子が位置する。

5. (1) N 原子の三つの sp^2 混成軌道と、三つの O 原子の軌道 (sp 混成もしくは p_y 軌道) との重なりにより、それぞれ一つの結合 (単結合) が生じる。さらに、三つのうち一つの O 原子については、その p_z 軌道と N 原子の p_z 軌道が重なり、二つめの結合が生じる。

※この「三つのうち一つ」は決まっているわけではなく、共鳴構造となっている。

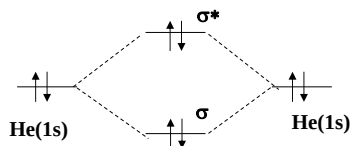
(2) C 原子の二つの sp 混成軌道と、二つの O 原子の軌道 (sp 混成もしくは p_y 軌道) との重なりにより、それぞれ一つの結合が生じる。そして、一方では C 原子の p_x 軌道と O 原子の p_x 軌道が重なり、他方では C 原子の p_z 軌道ともう一つの O 原子の p_z 軌道が重なって、それぞれ二つめの結合が生じると考えることができる。

6 章

1. 原子価結合法…原子軌道どうしの相互作用から原子間の共有結合を考える方法.

分子軌道法…初めから分子周りの軌道 (分子軌道) で考えて, 構造や分子の性質を考える方法 (p.55 の*1などを参照) .

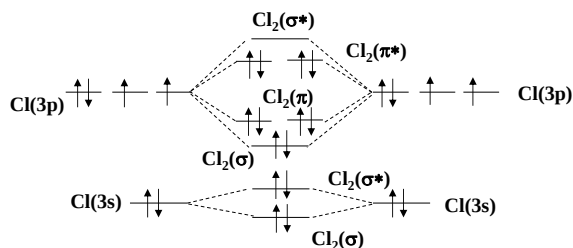
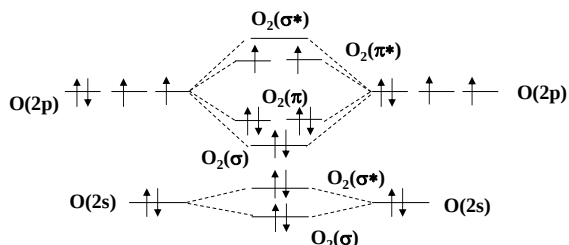
2. エネルギー順位図は下図の通り (図の解釈は例題 6-1 に同じなので省略) .



3. 図 6-2, 図 6-3 および図 6-5 のように, 原子軌道, 分子軌道ともに, 破線部分を中心にくら回転しても形が変わらないような対称性をもつ場合, この分子軌道を σ 軌道と呼ぶ. 一方, 図 6-6 のように原子軌道, 分子軌道ともに, 対称面が存在するような対称性をもつ場合, この分子軌道を π 軌道と呼ぶ.

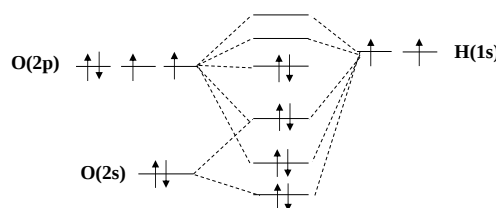
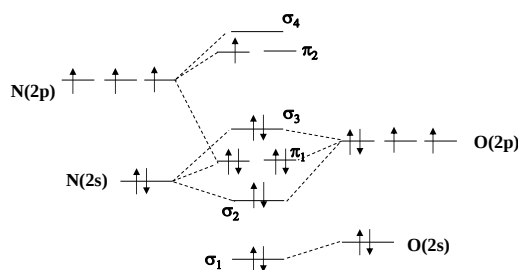
4. (1) 2p 軌道が関係する分子軌道を見ると, 結合性 σ 軌道と二つの結合性 π 軌道にそれぞれ電子対が存在する. 反結合性 π 軌道に電子が 2 個入っており, これがちょうど結合 1 個を切る働きをすると考えると, 差し引きで σ 結合と π 結合が一つずつ, 計二重結合と考えることができる.

(2) 3p 軌道で(1)と同様に考えると, 差し引きで σ 結合が一つの単結合と考えることができる.



5. (1)

(2)

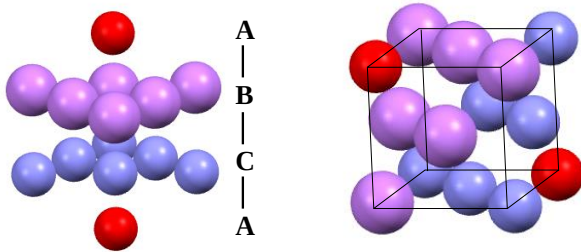


7 章

1. 結晶における配列の基本単位である単位格子の形を、三辺の長さや角度の違いから7種類に分類したものを晶系と呼ぶ。このうち、三辺の長さがすべて異なっているが、隣り合う辺のなす角がすべて直角であるもの（つまり直方体の形になるもの）が斜方晶系であり、1組の角のみ直角でないもの（6面のうち2面が平行四辺形となるもの）が単斜晶系である。

2. 底心格子： $1/8$ （頂点） $\times 8 + 1/2$ （面上） $\times 2 = 2$ 個
 面心格子： $1/8$ （頂点） $\times 8 + 1/2$ （面上） $\times 6 = 4$ 個
 体心格子： $1/8$ （頂点） $\times 8 + 1$ （中心） $\times 1 = 2$ 個

3. 立方最密充填は、A-B-C-A-…の繰り返しで充填される。このA-B-C-Aの一部を切り出すと下図の通りとなり、見る方向を変えると、面心立方格子の形となっていることがわかる。



4. 図7-4の赤色（もしくは灰色）の球にのみ注目すると、面心（立方）格子となっていることがわかる。

5. $2r^+ + 2r^- = a$ かつ $4r^- = \sqrt{2}a$ なので、 $r^+/r^- = (\sqrt{2}) - 1$

6. 電子のバンド構造において、電子の軌道が詰まって存在するのが価電子帯、空軌道が詰まって存在するのが伝導体である。この伝導体と価電子帯のエネルギー差をバンドギャップと呼ぶ（p.71～73も参照）。

7. 図7-2のバンドギャップエネルギーを光エネルギーに変換すると、その波長は

$$\text{Si} : (6.62 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8) / (1.12 [\text{eV}] \times 1.602 \times 10^{-19} [\text{J/eV}]) = 1106 \text{ nm}$$

$$\text{GaAs} : (6.62 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8) / (1.43 [\text{eV}] \times 1.602 \times 10^{-19} [\text{J/eV}]) = 866 \text{ nm}$$

となり、いずれも近赤外線の光しか放出できない。一方、GaNを用いた場合、

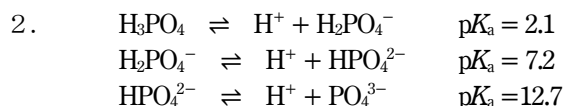
$$\text{GaN} : (6.62 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8) / (3.4 [\text{eV}] \times 1.602 \times 10^{-19} [\text{J/eV}]) = 364 \text{ nm}$$

となり、青色の光を取り出すのに十分なエネルギーギャップをもっていることがわかる。

8 章

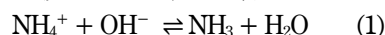
1. ブレンステッドの酸とは水素イオン H^+ を放出するもの、ブレンステッドの塩基とは H^+ を受け取るもののことある。例えば HCl は強酸でブレンステッド酸、 $NaOH$ (水溶液中では水酸化イオンとなっている)がブレンステッド塩基であるのは通常明らかだが、一見複雑な例もある。例えば水 H_2O は反応の相手によってブレンステッド酸としてもブレンステッド塩基としても働く。例えば水とアンモニアとの反応では水素イオンが水からアンモニアに移動してアンモニウムイオン NH_4^+ になるため水はブレンステッド酸と見なせるが、水に HCl を溶かしたとき、水素イオンは水と結合しオキソニウムイオン H_3O^+ となるため、このとき水はブレンステッド塩基として働くことになる。

また、非共有電子対を受け入れる物質がルイス酸、非共有電子対を供与する物質がルイス塩基である。具体例は例題 8-2 を見よ。



$pK_a = -\log K_a$ であるため $K_a = 10^{-pK_a}$ となり、上反応式の K_a はそれぞれ 7.9×10^{-3} 、 6.3×10^{-8} 、 2.0×10^{-13} となる。 K_a がモル濃度に基づく定義の場合その単位は上記の反応式ではそれぞれ mol L^{-1} である。

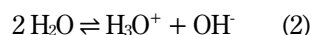
3. 問題文の反応式を左右入れ替えると



となりこの反応式の平衡定数 K は問題文の平衡定数 K の逆数となり以下のように表される（ここでは、水の濃度は一定なので K に含まれるとして考える）。

$$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$$

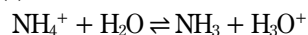
水の電離の式



において

$$[H_3O^+] \times [OH^-] = K_w = 10^{-14} \text{ M}^2$$

式(1)と式(2)を両辺加えると次式が得られ



この平衡定数は

$$\frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} \times [H_3O^+] \times [OH^-] = 5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

4. ルイス酸としてよく用いられるものに $AlCl_3$ や PF_5 などのハロゲン化物がある。これらはルイス塩基と反応し電子対を受け入れ $AlCl_4^-$ 、 PF_6^- イオンとなるためルイス酸とみなされる。また、金属イオンは一般に配位子と結合する際に、配位子から電子対を受け入れて配位結合が形成されるので、金属イオンは一般にルイス酸とみなすこともできる。

5. アルカリ金属元素は一般に $M^+ + e^- \rightarrow M$ の反応の標準還元電位がきわめて低く (-2 V 以下)、この反応は左に進む傾向が強いため、単体は強い還元剤である。標準還元電位の数字を見る限り原子量の低い (リチウムなど) 元素と大きい元素 (セシウムなど) に反応性の差はない。ただ、原子量が大きいほど融点が低く溶けやすいため、反応速度は速くなる。

また、ハロゲン元素は逆に $X_2 + 2e^- \rightarrow 2X^-$ の反応の標準還元電位が高く、この反応が右に進む傾向が強いため、ハロゲン元素単体は電子を獲得する傾向つまり酸化剤としての傾向が強いことになる。ただ、ハロゲンの場合は分子量の小さいフッ素と大きなヨウ素では標準還元電位がかなり異なり、これが反応性の差を示している。

6. それぞれ -2, +4, +6, +7, -1

7. 金借るな…などと覚えさせられたイオン化傾向はおおむね下記の順である。

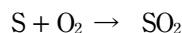
イオン化傾向の順番	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
標準還元電位	-2.9	-2.9	-2.7	-2.3	-2.4	-0.8	-0.4	-0.3	-0.1	-0.1	0	+0.4	+0.9	+0.8	+1.0	+1.5

イオン化傾向と標準還元電位は完全に順番通りとはなっていない。これは、別のタイプの半反応を混ぜて比較していることも理由の一つだろう。0.1 V 程度の差はあまり議論する意味がないとも考えられ、字のごとく「傾向」と考えればよいだろう。

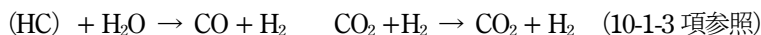
8. $2\text{Ce}^{4+} + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Ce}^{3+} + \text{Br}_2$ により単体の臭素が遊離する。

9 章

1. 硫酸 硫黄の多くは石油の脱硫で得られており、その硫黄を原料として硫酸が作られている。

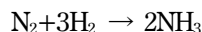


塩酸 塩酸は水素を使って得られる。その水素は石油（天然ガスを含む）を最大の原料としている。



こうして得られた水素を元に $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ で合成される。

アンモニア 水素と窒素を原料にするため、上の塩酸と同様に水素を得てからハーバー法で合成される。



硫酸アンモニウム 上記で得た硫酸とアンモニアの反応で得られる。そのため石油が原料とみなせる。



2. 2008 年 9 月にいわゆるリーマンショックが起これ、世界的金融危機が生じたため、投機的な要素もあったロジウムの価格は急落したといわれる。また、希土類は中国が 2000 年頃に一時期 95% を占めていたが、中国政府が 2006 年に資源保護計画を発表し徐々に高騰した。2010 年 9 月に尖閣諸島中国漁船衝突事件後に事実上の対日禁輸措置をとったため、さらに高騰が加速されたといわれている。

3. $\Delta G^\circ = -16.5 \text{ kJ/mol}$ として示されているが、これは $1/2 \text{ N}_2 + 3/2 \text{ H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ の反応によって 1 mol のアンモニアが生成するときのギブズエネルギーである。熱力学で習うように $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ が成立するので、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $T = 298 \text{ K}$ を用いて計算すると、 $\ln K = -16.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} / (-8.31 \times 298) \text{ J mol}^{-1} = 6.66$ 。よって、 $K = 780$ 。なおこの平衡定数は圧平衡定数で

$$K = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)}{\left(\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}\right)^{1/2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{3/2}}$$

と定義したときの平衡定数である。 p_j は気体 j の分圧、 p^0 は標準圧力を示す。

4. イオン交換膜を使わずに電気分解すると、生成した水酸化ナトリウムと塩素ガスが混じってしまうが、イオン交換膜を用いることで、うまく生成物を分離できる。つまり図 9-7 の膜の右側の槽では（水素イオンは還元されて水素（ H_2 ）になってしまうことを考慮すると） NaOH 水溶液しか存在しないことになり、純粋な水酸化ナトリウムを取り出せることが利点である。

5. インジウムは ITO ガラスとして多く用いられている。ITO は Indium Tin Oxide の頭文字であり、インジウムとスズの酸化物である。これは電気伝導性があり、これをガラス表面に成膜するとガラスに電気伝導性を付与することができる。このため液晶ディスプレイや太陽電池パネルの電極として広く用いられてきた。代替物質については他の金属酸化物や金属ナノ粒子などさまざまなものが研究されている。日進月歩であり、ぜひこれは自ら調べてもらいたい。

10 章

1. ヨウ素は2原子分子であって、また無極性の分子であるために、分子と分子を結びつけている引力は特に弱い。よって容易に昇華する。同じような色の固体であっても黒鉛は多くの炭素原子が強い共有結合で無限につながった構造となっているため、そのままの構造を保ったまま液体や気体にするにはきわめて難しい。

2.



酸素分子は本文中に記したように不対電子を2個もっている。上の左のように書くと①と②の条件を満足はするが不対電子の存在を示せない。右のように書くと不対電子が一つずつあるが左右対称ではなくなる。このように、ルイス構造式ではうまく書けない。

オゾンは下記のように書けばよい。矢印は配位結合を表しており、左図であれば中心の酸素原子が左の酸素原子との結合にかかわる電子を2個とも供給している。



3. そもそもアルカリ金属は固体で金属結合によってできた結晶であり、一般の分子に成り立つ題意の性質はあてはまらない。アルカリ金属の場合、各原子に1個の価電子が金属結合に関与していると考えられるが、周期表の下の方ほど金属原子間の距離が大きくなるために、結合力は弱くなっていく。そのために融点は低くなる。

4. 炭素、ケイ素、硫黄など。炭素は一般の炭化水素に見るように原子が連続してできる分子が無数にある。ケイ素も同様な化合物を作る。硫黄は単体が S_8 であることからカテナーションしやすいことがわかる。

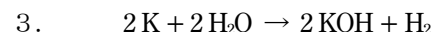
5. カーボンナノチューブは単一構造の円筒型分子としての応用はまだ少なく、バルク材料（多数のカーボンナノチューブの集合体）として、他の樹脂などに混合することで材料の強度をあげることができるとされ、自転車などの構造材料として提案されている。単一円筒構造のカーボンナノチューブは原子間力顕微鏡用の探針として利用されている。

グラフェンは電気伝導性が高いことを利用し、まだ研究段階ではあるが、半導体材料として、太陽電池パネルやLEDなど広範囲に利用されると見られている。

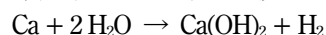
11 章

1. 表 8-3 の標準還元電位に着目する。残念ながら典型元素のデータは多くはないが、たとえば第 5 周期を見ると Rb と Sr はそれぞれ -3.0 V と -2.9 V ときわめて酸化されやすい、つまり単体は電子を失いやすいことがわかる。遷移元素では標準還元電位は原子番号とともに大きくなっていき、13 族以降は In が -0.3 V 、Sn が -0.1 V であり単体は酸化されにくくなる。17 族のヨウ素は単体がハロゲン化物イオンに還元される電位が $+0.5\text{ V}$ となっていて単体は電子を奪って還元されやすいことがわかる。

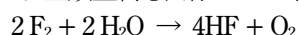
2. 白リンは発火しやすく、反応性が高く、体の中での作用も強い、つまり毒性が高いが、黒リンははるかに反応しにくい。これは前者が P_4 分子であるのに対し、後者はポリマー構造であることが大きな理由である。一般に分子量が小さい分子は沸点、融点が低く、高分子状態のものよりも反応しやすいことが多い。



アルカリ金属はすべてこの様式で反応し、水素を生じる。リチウムは比較的反応が遅いが、



他のアルカリ土類金属も同様。マグネシウムと水の反応は極めて遅いが加熱すると進行する。



フッ素はきわめて反応性が高く、水をも酸化する。塩素も同様に反応するがある程度で反応するには光を必要とし、暗所ではきわめて遅いとされる (A. F. Holleman and E. Wiberg, "Inorganic Chemistry," Academic press (1995)による)。

4. たとえば電気抵抗の大きさを電気抵抗率で比較する (単位は Ωm)。この数値が小さいほど電気抵抗が低い (https://www.nde-ed.org/GeneralResources/MaterialProperties/ET/Conductivity_Misc.pdf などによる)。

14 族	電気抵抗率	15 族	電気抵抗率	16 族	電気抵抗率
C	1.00×10^{12}	N		O	
Si	6.40×10^2	P	1.0×10^{-7}	S	2×10^{15}
Ge	4.60×10^{-1}	As	3×10^{-7}	Se	1.2×10^{-7}
Sn	1.2×10^{-7}	Sb	4×10^{-7}	Te	5×10^{-3}
Pb	2.1×10^{-7}	Bi	1.3×10^{-6}	Po	4×10^{-7}

バンドギャップも金属的かどうかを表す数値である。小さいほど金属的と考える。単位は eV。

14 族	バンドギャップ	16 族	バンドギャップ
C	5.47	O	
Si	1.12	S	2.6
Ge	0.67	Se	1.74
Sn	0 (α スズ)	Te	0.33
Pb	0	Po	

5. 塩素、フッ素が電子を得て陰イオンになる反応の標準還元電位はそれぞれ $+1.4\text{ V}$ と $+2.7\text{ V}$ でフッ素がきわめて強い酸化剤であることがわかる。酸素は直接の比較は難しいが、 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の標準還元電位は $+1.2\text{ V}$ であり、熱力学的には酸性溶液中では塩素のほうが酸素よりやや酸化力が高いか同程度とみなせるであろう。ただし、ここでの酸化力は熱力学的な比較 (十分時間が経ったときにどのような反応物を与えるか) であり、実際の反応性を見る場合は反応速度についても考える必要がある。

6. (1) フッ化硫黄 (IV) と四フッ化硫黄

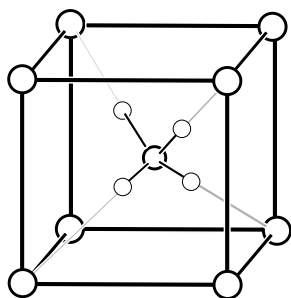
(2) フッ化硫黄 (VI) と六フッ化硫黄

12 章

1. (a) $[\text{Ar}]3d^64s^2$ (b) $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ (c) $[\text{Ar}]3d^1$ (d) $[\text{Ar}]3d^6$
2. Al の粉末と他の金属酸化物を混ぜて点火すると、金属酸化物が還元されることで金属単体が遊離する反応
3. 第一遷移金属では、酸化数が同じならば周期表の右へいくほど軟らかいレイス酸としての性質が高まる。そのためマンガンはより硬いレイス塩基の性質を示す酸素を好み、ニッケルはより軟らかいレイス塩基の性質を示す硫黄を好むことによる。
4. 天然に単体として産出するため精錬の必要がない、化学的に安定で酸素によって酸化されにくい、延性や展性に優れ加工しやすい、色がきれい、などの理由による。
5. Sc は+3 価、Zn は+2 価とそれぞれ一つの酸化数しかとらないのに対して、他の第一遷移金属は s 軌道および d 軌道中の電子が価電子になりうることから複数の酸化数をとることができる。

13 章

1. 下図で立方体の頂点に塩化物イオンが存在し、中心に窒素原子があり、その窒素原子に水素が四つ結合してアンモニウムイオンとなっている。



2. 単位格子の体積は

$$(4.6 \times 10^{-10} \text{ m})^2 \times 3.0 \times 10^{-10} \text{ m} = 6.3 \times 10^{-29} \text{ m}^3 = 6.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

単位格子中にチタンは $1/8 \times 8 + 1 = 2$ 個分、酸素が $2 + (1/2) \times 4 = 4$ 個分存在するため、それらの質量は

$$(48 \times 2 + 16 \times 4) \text{ g mol}^{-1} / (6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.7 \times 10^{-22} \text{ g}$$

よって比重は $2.7 \times 10^{-22} \text{ g} / 6.3 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 4.2 \text{ g cm}^{-3}$

3. ペロブスカイトの単位格子中の原子の質量の和は

$$(40 + 48 + 16 \times 3) \text{ g mol}^{-1} / (6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.3 \times 10^{-22} \text{ g}$$

一辺の長さを $x \text{ cm}$ とすると単位格子の体積は $x^3 \text{ cm}^3$

よって、 $2.3 \times 10^{-22} \text{ g} / x^3 \text{ cm}^3 = 4.0 \text{ g cm}^{-3}$ より

$$x = 3.9 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3.9 \text{ \AA}$$

なお、理想的には単位格子は立方体だが、ペロブスカイト構造を持つ結晶の実際の単位格子は立方体からずれて正方晶になったり、斜方晶（直方体）になったりしている。CaTiO₃も実際には斜方晶系が安定であるが、ここでは立方晶として求める問題とした。

- 4.

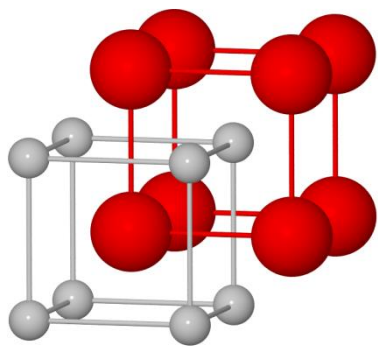


図 7-5(b)と同様の図

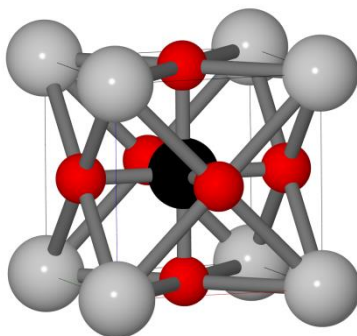
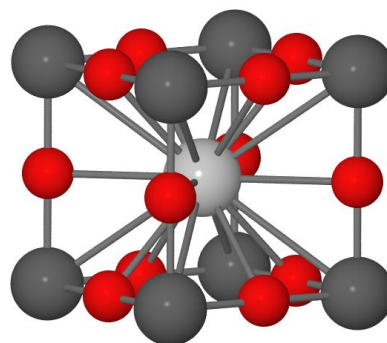


図 13-2 のペロブスカイト



本問の解答

7 章の図 7-5(b)で、塩化セシウム型格子（立方体の頂点にアニオン，中心にカチオンがある構造）のカチオンとアニオンを逆（つまり頂点にカチオン，中心にアニオン）にしても結晶としては同じ構造になることを説明した。そのときの説明としては、赤原子が立方体の頂点にあり、灰色原子が立方体の中心にある格子が元の格子であるが、灰色原子が立方体の頂点にくるようにずらして書いた格子も単位格子と考えることもでき、このときは赤の原子が立方体の中心にくると考えればよいとしたのであった。

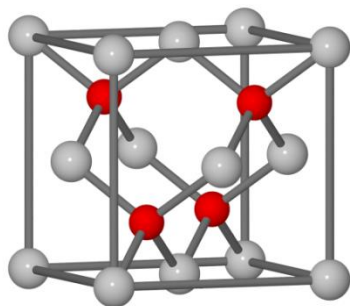
本問もその説明と同様に図 13-2 における元々の単位格子の中央に位置するチタン原子が格子の頂点にくるようにずらして単位格子を書く と解答となる。単に格子をずらして書いてただけなので元の結晶構造とは変わらない。

5. 閃亜鉛鉱は図の構造（図 13-1a）で、これと同じと考えれば良い。ガリウムが立方体の頂点と面心の位置、ヒ素が格子内に 4 個と考える。単位格子中の原子の質量はガリウムと亜鉛の原子量をそれぞれ 70 と 65 とし

$$\{70 \times (1/8 \times 8 + 1/2 \times 6) + 65 \times 4\} / 6.0 \times 10^{23} = 9.0 \times 10^{-22} \text{ g}$$

単位格子の体積は $(5.65 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$

よって比重は $9.0 \times 10^{-22} \text{ g} / 1.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 = 5.0 \text{ g/cm}^3$



6. 雲母のような層状化合物の場合、ケイ素、アルミニウム、酸素からなる層は負に帯電しており、それらの電荷を補償し中性にするためにカリウムイオンが入っている。いくつかの理由が考えられるが、負電荷は層内に広く分布していてカリウムとの静電引力が弱くなっていること、通常のイオン結晶では陽イオンは三次元空間内で四方八方から異符号イオンの引力を受けるがここでは層間方向のみの引力であり、横方向にはずれやすいことなどが理由としてあげられる。

14 章

1. 14-1 節で説明したが、置換型合金、侵入型合金、金属間化合物に分類される。前者 2 者はいずれも元の金属の結晶構造が基本になっていて、それぞれ一部の元素が別の元素に置き換わったものと、元の結晶構造の隙間に別の元素の原子が入り込んだものである。最後の金属間化合物は構成元素単体の結晶構造とは異なる新たな構造をもつ合金で、元の単体とはかなり異なる性質をもつことが多い。

2. P 型半導体については例題 14-1 で説明した。元の半導体より価電子の少ない原子をわずかに混入させることによって、本来の物質と比較して電子が不足の状態とした半導体のことである。これによって正孔が発生し、電気伝導性が増加する。N 型半導体は逆に、元の半導体より価電子の多い原子をわずかに混入させることによって、電子が元の物質と比較して過剰の状態とした半導体のことである。たとえば 14 族のケイ素単体に 15 族のリンをわずかに混入させる（ドーピングという）と電子が過剰となる。なお、P 型と N 型の両半導体を接続した構造となっているのがダイオードであり、一方向にしか電気が流れない性質を利用して整流（交流を直流に変換すること）などに広く利用されている。

3. 14-3 節で示したが、常磁性を示す物質の磁化率が絶対温度に反比例する性質をキュリーの法則という。強磁性体の場合は一般にある一定の温度以上ではキュリーの法則に従い、ある温度以下では急激に磁化率が上昇することが見られる。この温度をキュリー点と呼ぶ。なお、この名称はフランスの物理学者ピエール・キュリー（マリー・キュリーの夫）が発見したことになっている。

4. 超伝導は極低温において電気抵抗が 0 になる現象である。ニオブなど一部の金属は超伝導を示すが、10 K 以下の極低温でしかその現象は観測されず、したがって超伝導を利用した強力磁石を利用するには液体ヘリウムが不可欠である。しかし、14-3-1 項に記した通り、1985 年にスイスの物理学者らが超伝導を見出した材料（La-Ba-Cu-O 系）は 30 K 程度まで超伝導を示し、その後、世界中に高温超伝導研究ブームがわき起こった。さらに 90 K 付近まで超伝導を示す Y-Ba-Cu-O 系や 100 K 以上でも超伝導を示す Bi-Sr-Ca-Cu-O 系などが見出されている。これらは材料を乳鉢で混合し電気炉で焼くだけという簡単な操作によって合成することができるため多くの研究者が参入した。また、これらほど高温ではないが比較的高温で超伝導を示す物質としては MgB_2 や Sm-Fe-As-O-F 系などが報告されている。液体窒素の沸点（77 K）以上で超伝導性を示す材料が実用化されれば、リニアモーターカーなどでも液体ヘリウムを利用する必要がなくなる。そのため各国で研究が行われている。

5. ゼオライトは含水アルミノケイ酸塩（アルミニウムとケイ素と酸素を含む陰イオンとアルカリ金属などの陽イオンからなる塩）で、規則的な細孔と空洞を有するものである。代表的なゼオライトとして図 14-7 に示したものは $[\text{Na}^+_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}][\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$ という組成をもち、約 4 Å の直径の細孔をもつ。構成元素はこれと同じかもしくはアルカリ金属が異なる（アルカリ土類を含む）だけで元素費が異なるゼオライトが多数報告されている。

細孔は一定の大きさをもっており、分子のサイズで細孔に入るものと入らないものを分別して細孔内に取り込むことができる。特に水分子などの小分子を吸着する性質があり、乾燥剤として実験室ではしばしば用いられている。その他、細孔内の酸性（固体ではあるが水素イオンを吸脱着する性質）を利用した触媒として用いられる。その他、洗浄の際汚れが再度洗浄したいものにつくのを防ぐためのビルダー、排水処理、肥料、排ガス除去などに広く用いられている。

15 章

1. 塩類似水素化物 実例：水素化カルシウム

性質：灰色の固体または粉末（純粋なものは白色），水と激しく反応する（水素化ナトリウムに比べると反応性は多少低い）ため実験室では有機合成の際の脱水剤として用いられる。

遷移金属水素化物 実例：PdH_n

性質：パラジウムに代表される金属は水素原子が金属原子の隙間に入り込んで水素化物を形成する。合金で水素を吸蔵するものにはたとえば LaNi₅ があり，多量の水素を吸蔵することができ，いわゆるニッケル水素二次電池に用いられている。

分子性水素化物 実例：水分子，アンモニア，メタンなど

性質：もっともよく見られる水素原子を含む化合物。などが挙げられる。

2. 空気の平均分子量は約 29 g/mol であり，0 °C，1 気圧で分子量が 2 の水素 H₂ の場合 22.4 L あれば 29-2 = 27 g の浮力が生じる。よって 1 t = 1×10³×10³ g = 10⁶ g をもち上げるには 10⁶/27 = 37×10³ L = 37 m³ 必要。

ヘリウム He の場合は 22.4 L あれば 29-4 = 25 g の浮力が生じる。同様に計算して 40 m³（水素とあまり変わらない）。

3. $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}_2$

この際かなり発熱するので，特に有機溶媒中での実験の際は着火などに注意が必要である。

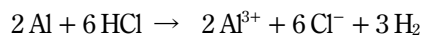
4. 水素結合は電気陰性度の大きな酸素や窒素原子と主に水素の間に生じる弱い結合のこと。通常の共有結合に比べて結合エネルギーは数十分の一である。具体的には表 15-3 を参照して通常の共有結合の場合と結合エネルギーを比較すればよい。

図 15-6 の説明文にも示したが，氷の結晶中で各酸素原子は四つの水素原子につながっている。そのうち二つは共有結合で結合し水分子を形成している。残りの二つは隣の水分子との水素結合である。

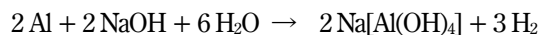
5. 二つの電子を二つの原子が共有するのが通常の共有結合（二中心二電子結合）であり，ジボランの架橋水素に見られるように価電子二つで三つの原子を結合しているような結合を三中心二電子結合と呼ぶ。本文で述べたホウ素の水素化物以外の例としては，Al₂(CH₃)₆ のようなアルミニウム化合物がよく引き合いに出されるが，HF₂⁻ のような水素原子 1 個を挟む陰イオン F-H-F⁻ も結合に関する分子軌道は一つであり，三中心二電子結合で説明される。

16 章

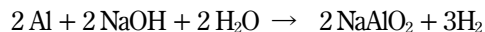
1. 塩酸との反応



水酸化ナトリウムとの反応



なお、アルミン酸ナトリウム $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ は、水を除いた形 NaAlO_2 と書いてある場合もあり、その場合の反応式は以下のようになる。



2. いくつかの例を示す $\text{CO} \rightarrow +2$, $\text{CO}_2 \rightarrow +4$, $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow +4$

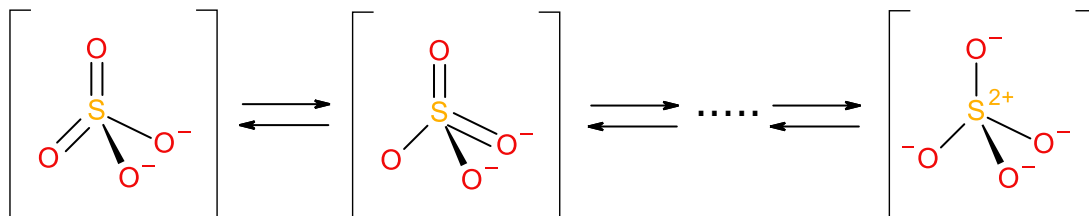
3. 骨の主成分はカルシウムのリン酸塩、特にいわゆるヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ の形で存在するためにリン酸イオンはきわめて重要である。また、16-1-6 項で示したように ATP や ADP にはリン酸部分が含まれている。関連する構造であるが、核酸、たとえば DNA は核酸塩基と呼ばれる有機塩基にデオキシリボースが結合したものが単位となってリン酸基を介して結合したポリマーであり、遺伝情報を伝える物質であることは現代科学の基本でもある。このようにリン酸基は生体内でさまざまな役割を果たしている。

4. 単純に O が -2 の荷電をもつとして計算すればよい。

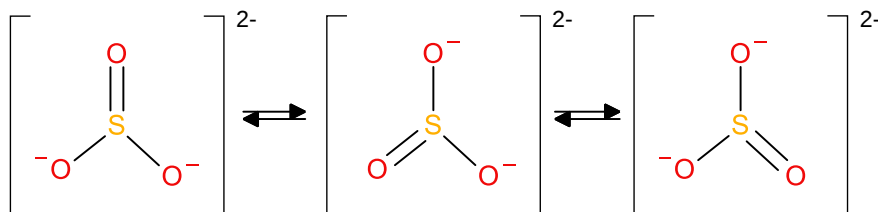
$[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ については、酸素が 19 個で -38、よって全体が -8 になるためにはニオブ 6 個で +30 の荷電になればよい。よって +5。

$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ については、酸素が 40 個で -80、P が +5 として全体が -3 になるためにはモリブデン 12 個で +72 の荷電をもてばよいので Mo1 個あたり +6。

5. 硫酸イオンは下記の通り。共鳴とは二重結合の位置が違う複数の構造を書いて、それらの平均的な構造が実際の構造であるとする考え方である。しばしば硫酸イオンの構造は平面的に書かれるが、実際は四面体なので、そのように書いてみた。一番右側の構造は S-O 結合をすべて単結合とし、酸素の荷電を無理矢理すべて -1 としてしまう書き方であり、本文にも書いたがこの書き方がむしろ実情に合っている（量子化学計算の結果と一致）とされている (M. S. Schmökel, et al., *Inorg. Chem.*, **51**, 8607 (2012))。

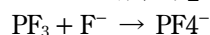


亜硫酸イオンは下記のような共鳴構造をもつと考える。図では平面のように書いてあるが実際は三角錐型である。



17 章

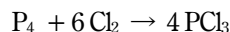
1. たとえばアセトニトリル中で Me_4NF と反応してテトラフルオロリン酸イオンを与える (C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, 『ハウスコフト無機化学』, 東京化学同人(2012)による) .



なお, 三フッ化リンは配位子としても知られており, この場合はレイス塩基として働くことになる.

2. 解答のみ記す. (1) 平面正三角形 (2) 正四面体 (3) 三角錐 (4) 三方両錐 (5) バタフライ (シーソー)
(6) 正八面体 (7) T 字型 (8) 四角錐 (9) 平面正方形

3. 白リンと塩素の反応で合成される.

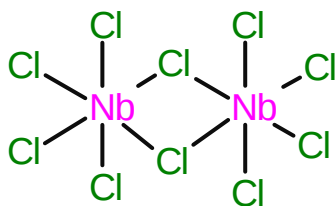


PCl_3 はたとえばアルコールと反応してアルキルクロリドを得るなど有機合成上重要である. また酸化して POCl_3 塩化ホスホリル (オキシ塩化リンとも呼ばれる) とし, これはリン酸トリフェニルなどの可塑剤の原料として多量に用いられている.

4. (1) 表 13-2 に示すように閃亜鉛鉱型構造である. 図 13-1 を参照.

(2) 13-1-3 項でも述べたように遷移金属の塩で六水和物のものはたいてい水を配位子としてもつ八面体型イオンをもつ塩である. よって組成式は $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ だが, 実際は $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ と書くのが望ましい.

(3) 下図のように実際には $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ の組成をもつ. それぞれのニオブ原子は八面体構造をもち二つの塩素が両方のニオブに共通に結合した架橋構造をもつ分子である. 酸化数が 3 から 5 程度の遷移金属のハロゲン化物にはこのような構造またはさまざまな架橋構造が見られる.



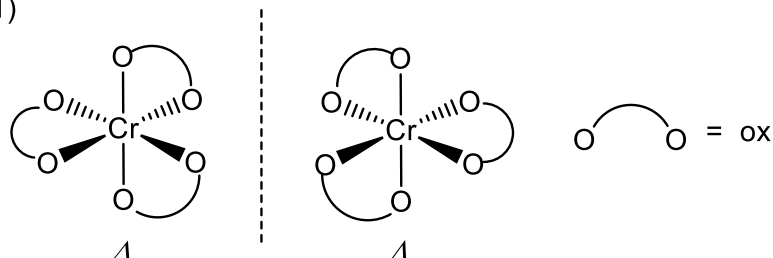
5. エキシマー (excimer) は excited dimer の略で, 何らかのエネルギーを受けて高エネルギー状態 (励起状態) となった分子が同じ種類のもう一分子と引き合って生じる短時間のみ存在する分子のことである. 図 17-7 に示したように, たとえば希ガス元素は通常は閉殻構造で他原子と結合を作らないが, 電子が一つ外側の核に移動した励起状態では閉殻ではないので化合物を作る. こうしていくつかの貴ガス原子はハロゲン原子と短時間のみ存在する化合物を作る. 17-5-3 項に示したように $\text{Ar}-\text{F}$, $\text{Xe}-\text{Cl}$ などの組合せの化合物 (一瞬のみ存在する) は紫外線を放射する性質があり, これらは光源として利用されている. 本来エキシマーは同一分子 (または同一原子) が結合してできるときに使う単語であり, 異なる原子や分子が結合するときはエキサイプレックスと呼ぶが, $\text{Ar}-\text{F}$ などの場合は慣例としてエキシマーと呼んでいる.

18 章

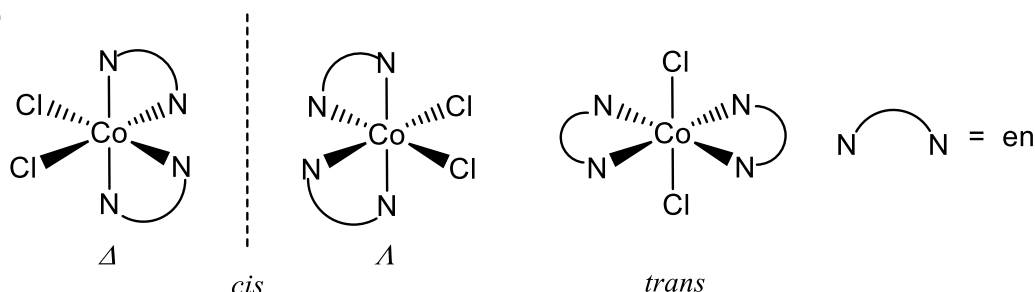
1. potassium tetrahydroxidoaurate (III), テトラヒドロキシド金 (III) 酸カリウム
 potassium tetrahydroxidoaurate (1-), テトラヒドロキシド金酸 (1-) カリウム
 monopotassium tetrahydroxidoaurate, テトラヒドロキシド金酸一カリウム

2.

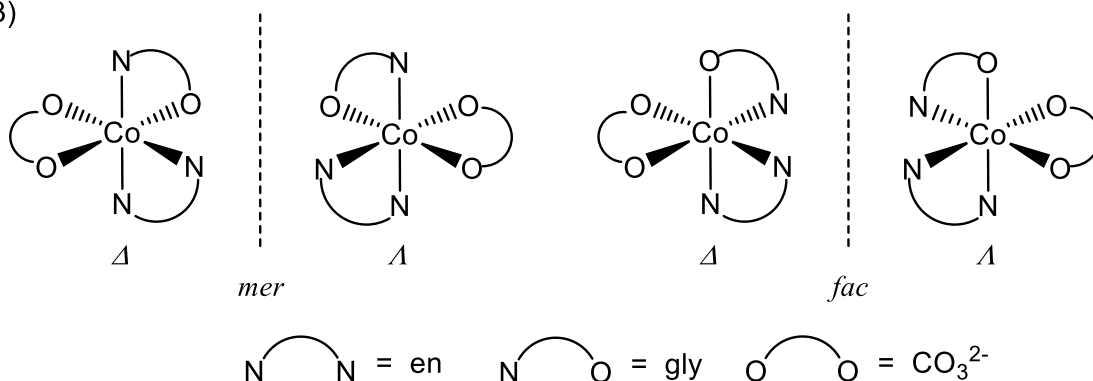
(1)



(2)



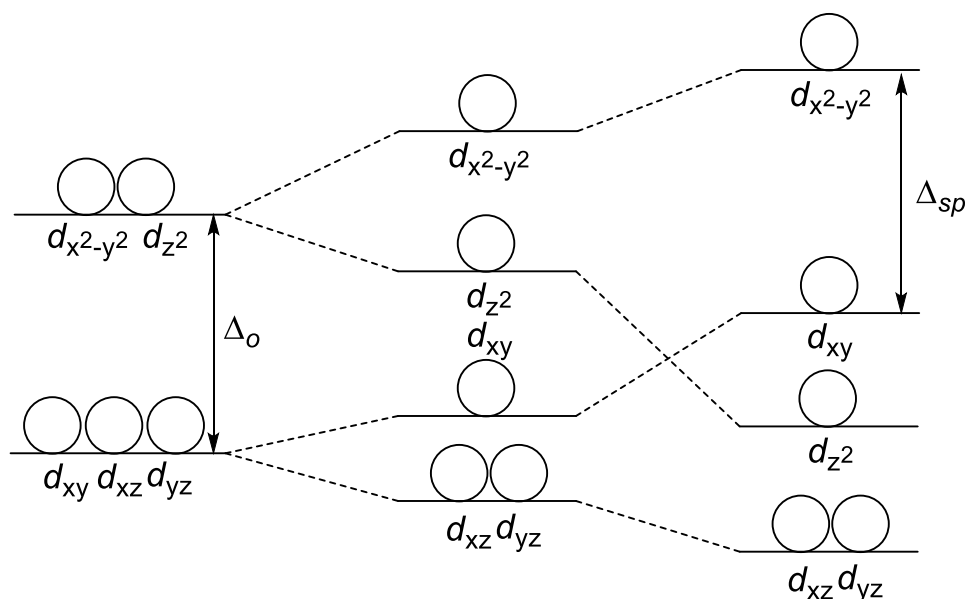
(3)



3. (1) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ は Cr^{2+} の錯体であり d 電子を四つもつ。低スピン錯体とすると不対電子を二つもつことになり、スピンの式から有効磁気モーメントは 2.83 程度と予想される。一方、高スピン錯体とすると不対電子を四つもつことになり、有効磁気モーメントは 4.90 程度と予想されることから、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ は高スピン錯体である。

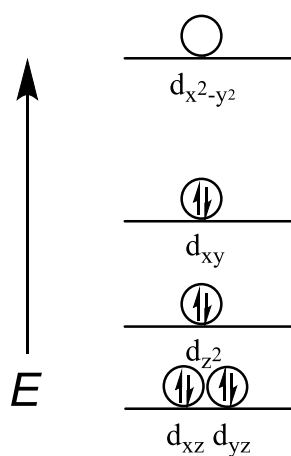
(2) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は Ni^{2+} の錯体であり d 電子を八つもつ。また、四面体型錯体であることから不対電子を二つもつことになる。したがって、スピンの式にあてはめると有効磁気モーメントは 2.83 程度と予想される。

4. 例題 18-1 の z 軸方向に伸びた八面体型錯体から z 軸上の配位子を取り去ったと考えることで、平面四角形錯体の分裂パターンを描くことができる。



左から正八面体型錯体，トランス方向に伸びた八面体型錯体，平面正方形錯体の配位子場分裂

四面体型錯体とは異なり，平面四角形錯体の中心金属の d 軌道は配位子の方向に広がっていると考えることによって d_{z^2} と d_{xy} 軌道間のエネルギー差は八面体型錯体の Δ_o に等しくなる．そのため d 電子を 8 個もつことで d_{xy} 軌道まで満たされ空の d_{z^2} 軌道をもつ Pd^{2+} 錯体や Pt^{2+} 錯体は四面体型ではなく平面四角形錯体になる．



4 配位平面型錯体の d 軌道のエネルギー準位図

5. Ni から Pd , Pt へと周期表を下に進むにつれてより大きな結晶場分裂 (Δ) をもち，さらに d 軌道が広がることで電子間の反発も小さくなるため．

19 章

1. 全安定度定数 ($\log \beta_n$) は逐次安定度定数の積に等しいことから

$$\log \beta_6 = \log K_1 + \log K_2 + \log K_3 + \log K_4 + \log K_5 + \log K_6$$

と表され、各逐次安定度定数を代入すると $\log \beta_6 = 2.72 + 2.17 + 1.66 + 1.12 + 0.63 + 0.03$ となる。したがって、全安定度定数は 8.33 になる。

2. en がキレート環を形成するのに対して NH_3 は単座配位子として金属に配位する。この違いにより $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ は熱力学的により安定化する。いわゆるキレート効果による。

3. $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ はいずれも低スピン電子配置の八面体型錯体であるが、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ が置換不活性な錯体であるのに対して、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ は容易に解離し反応するため。

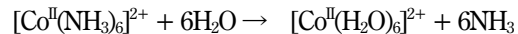
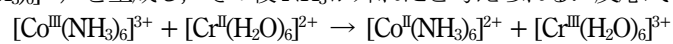
4. 下のように *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ は $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と HCl の反応から合成されて、*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ は $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ と NH_3 の反応から合成される。



この合成はトランス効果を利用したものである。

5. 外圏機構による。

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の NH_3 は置換不活性な Co^{3+} 錯体のままでは切り離されることはなく、まず外圏機構で置換活性な Co^{2+} 錯体 ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$) を生成し、その後 NH_3 が外れたと考えられる。反応式で表すと以下になる。



20 章

1. 少しずつ小さくなる. 4f 軌道の電子は核電荷を遮へいする効果が小さいため, 周期表を左から右へと核電荷が増加するにつれて原子半径は規則的に減少する (ランタノイド収縮).
2. Ce^{4+} は貴ガス元素のキセノンと同じ電子配置 $[\text{Xe}]$ をとり, 閉殻になって安定化し, また Eu^{2+} は $[\text{Xe}]4f^7$ となり, f 軌道が半閉殻 (半分詰まった閉殻) となって安定化するため.
3. 他の希土類元素が $\text{Ln}^{3+}(\text{e-})_3$ と書き表されるのに対して Eu と Yb は $\text{Ln}^{2+}(\text{e-})_2$ と書き表される. Ln^{2+} の電子を引きつける力が小さいために原子間の結合も弱く, そのため沸点は低くなる.
4. 色の原因となる Ti^{3+} における d 軌道間の遷移 (d-d 遷移) と Ce^{3+} における f 軌道間の遷移 (f-f 遷移) はともに禁制遷移であるが, d-d 遷移については分子振動や配位子 (水) の影響により選択則が緩和され, Ti^{3+} の水溶液は d-d 遷移により色づくのに対して, f-f 遷移の場合は 4f 軌道が d 軌道と比べて収縮させられているために分子振動の影響は小さく, また 4f 軌道は 5d 軌道や 6s 軌道より内側にあるため配位子の影響を受けず, 選択則はほとんど緩和されない. そのために Ce^{3+} の水溶液は f-f 遷移によって色づくことがない.
5. 発光材料, 永久磁石, 水素吸蔵合金など.

21 章

1. 21-2-4 項の①の方法では、 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ と Me はそれぞれ -1 価の酸化数をもつことから、8 族の Fe は $8 - 2 = 6$ 電子を提供する。また、 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ は 6 電子供与、Me と CO は 2 電子供与の配位子であることから

$$6 (\text{Fe}) + 6 (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) + 2 (\text{CO}) \times 2 + 2 (\text{Me}) = 18 \text{ 電子}$$

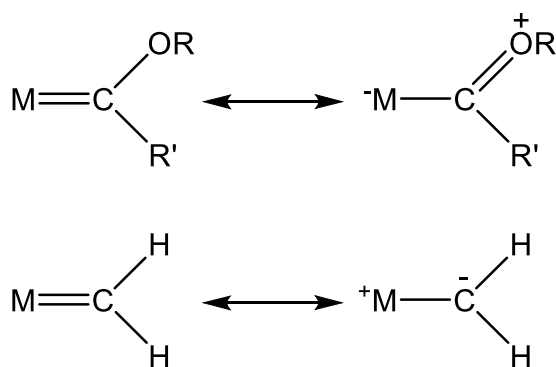
となる。

②の方法では、8 族の Fe は 8 電子を提供し、 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ は 5 電子供与、CO は 2 電子供与、Me は 1 電子供与の配位子であることから、 $8 (\text{Fe}) + 5 (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) + 2 (\text{CO}) \times 2 + 1 (\text{Me}) = 18$ 電子となる。

2. ①の方法では、 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ と Me はそれぞれ -1 価の酸化数を持ち、錯体全体の電荷は 0 であることから Fe の形式酸化数は +2 となる。一方、②の方法では Me は 1 電子供与配位子であり、また $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ は二つの 2 電子供与と一つの 1 電子供与からなる（計 5 電子供与配位子）とみなす。中心金属の形式酸化数に影響を及ぼすのは 1 電子供与配位子であることから Fe の形式酸化数は $1(\text{Me}) + 1(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5) = +2$ となる。

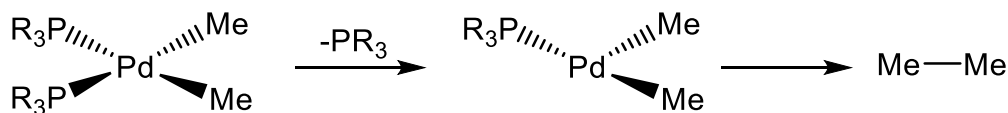
3. CO 配位子への π 逆与が大きくなるほど、CO 配位子の C-O 結合は弱まり CO 伸縮振動は低波数側にシフトする。三つの錯体に含まれている配位子を比較すると PMe_3 , PPh_3 , CO の順に電子供与性大きい。したがって、 $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ の順に π 逆与が大きくなることから、この逆の順番に高波数側に CO 伸縮振動が現れる。

4. フィッシャー型カルベン錯体のカルベン炭素は求電子性であり、シュロック型カルベン錯体のカルベン炭素は求核性を示す。



フィッシャー型カルベン錯体（上）およびシュロック型カルベン錯体（下）の極限構造式

5. ホスフィンを添加することにより $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{Me})_2(\text{PR}_3)_2]$ のホスフィンの脱離が抑制されたことによる。この反応は、まずホスフィンが脱離することで中心金属の Pd の電子密度が減少し、それに伴って Me 上の負電荷の片寄りも小さくなって Me どうしが結合を形成しやすくなることで進行すると考えられる。



$\text{cis-Pd}(\text{Me})_2(\text{PR})_2$ からの還元的脱離反応： PR_3 が脱離することで Pd の電子密度は減少し $\text{Pd}^{\delta+} - \text{C}^{\delta-}$ の分極は緩和される。その結果 Me どうしが結合を作りやすくなる。

22 章

1. 一酸化炭素のヘモグロビンに対する親和性は酸素の 200 倍以上あるといわれている。そのため、一酸化炭素があるとヘモグロビンで酸素が運搬できなくなり一酸化炭素中毒を引き起こす。しかし、タンパク質中では Fe-CO の結合は弱く、そのため痕跡量の一酸化炭素が深刻な影響を及ぼすことはない。

2. 鉄原子の周りだけを真似た化合物と酸素の反応からは酸素で架橋された Fe-O-O-Fe 部位をもつ二核 Fe³⁺錯体が生成する。そのため酸素を運搬することができない。ヘモグロビンでは鉄を取り囲んでいるタンパク質がこの二量化を防いでいると考えられる。

3. 類似点：酸素を運搬する酵素、デオキシ体は Fe²⁺でありオキシ体では Fe³⁺になる、中心金属周りは疎水性のアミノ酸残基で囲まれている、など。

相違点：ヘモグロビンは脊椎動物の血液に含まれるのに対してヘムエリトリンは海産無脊椎動物の血液に含まれる、ヘモグロビンはヘム鉄タンパク質でありヘムエリトリンは非ヘム鉄タンパク質である、ヘモグロビンの鉄は一酸化炭素と反応するがヘムエリトリンの鉄は反応しない（+2 価の非ヘム鉄は一般的に一酸化炭素と反応しない）など。

4. $[3\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}] \rightleftharpoons [2\text{Fe}^{3+}2\text{Fe}^{2+}] \rightleftharpoons [\text{Fe}^{3+}3\text{Fe}^{2+}]$

$[4\text{Fe}^{3+}]$ と $[4\text{Fe}^{2+}]$ の状態は生理的条件下では決して生成しない。

5. 中心金属の銅が+1 価のときに無色になる。ブルー銅タンパク質の青色の原因はシステイン残基のチオラートから Cu²⁺への LMCT であり、銅の酸化数が+1 価 (Cu⁺) に変化した場合にはこの電子遷移は起こらず無色になる。