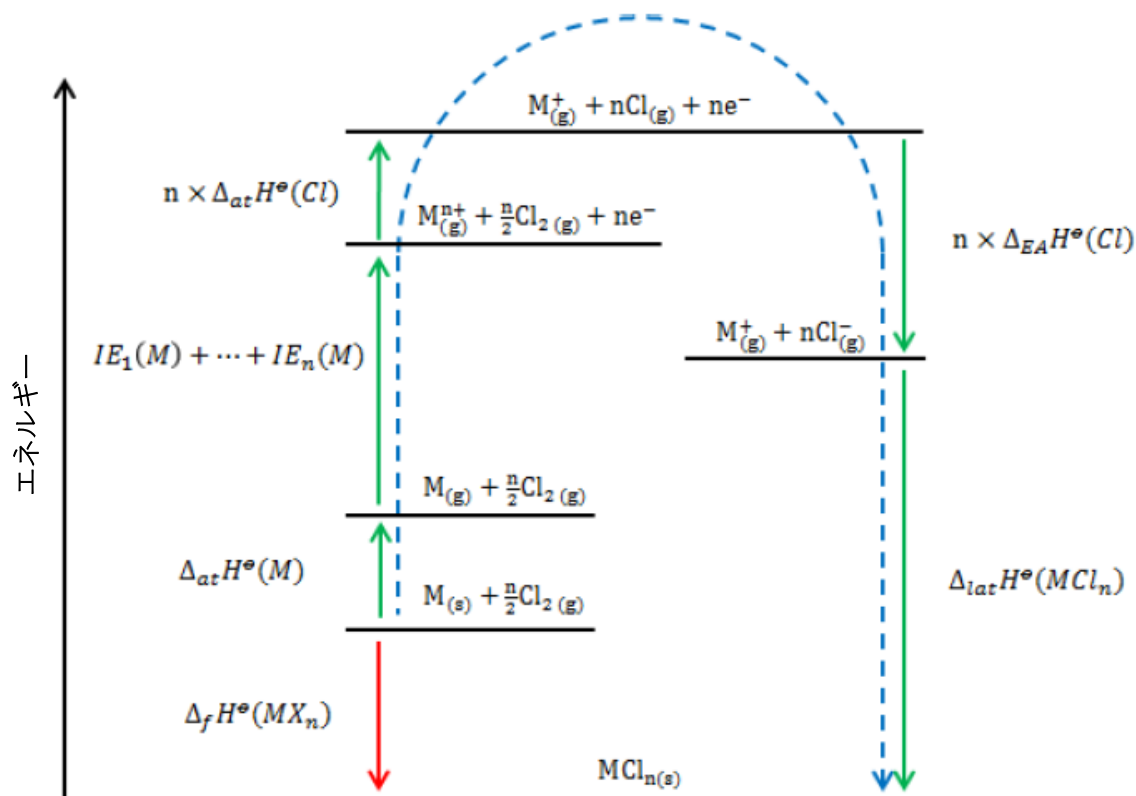


演習問題

1 章

S1.1

- (a) Li の電子配置は $1s^2 2s^1$ である。そのため最も外側の電子が $1s^2$ 電子対により遮蔽される。したがって $2s$ 軌道は核により深く侵入し、 $2p$ 軌道より低いエネルギーをもつ。Li²⁺は唯一の電子をもつから、水素型イオンであるといえる。そのため遮蔽はなく、主量子数の値 n だけで原子軌道のエネルギーが決まる。すなわち、 $2s$ 軌道と $2p$ 軌道は同じエネルギーをもつ。
- (b) 貴ガスを省略すると、ナトリウムとマグネシウムは周期表でネオンに続く二つの元素であることがわかるだろう。電子配置はそれぞれ、Na : [Ne]3S¹, Mg : [Ne]3S²。
- (c) Na²⁺を生成するには、内殻 ($2p$) 電子を除去する必要がある。これには非常に大量のエネルギーが必要である (Na の第一イオン化エネルギー、第二イオン化エネルギーは、それぞれ 496, 4562 kJ mol⁻¹)。Mg には $3s^2$ 電子対がある。Mg の第一イオン化エネルギーと第二イオン化エネルギーは、それぞれ 738, 1451 kJ mol⁻¹ である。第一イオン化エネルギーは、Mg のほうが Na よりも高い。これは Mg がより高い核電荷をもち、そのために Z_{eff} がより高くなっているからである。一方で第二イオン化エネルギーは Mg のほうが Na よりも低い。これは Mg には最も外側の $3s^2$ 軌道に 2 個の電子があるため、それよりも内殻の電子が取り除かれることがないからである。
- (d) 塩 MX_n の一般的なボルン・ハーバーサイクルは図 S1.1 に示す。

図 S1.1 塩 MX_n の一般的なボルン・ハーバーサイクル

この図から、赤色矢印で示した塩の生成エンタルピー $\Delta_f H^\ominus(MX)$ は、以下の合計で計算できることがわかる。

$$\Delta_f H^\ominus(MX_n) = \Delta_{at} H^\ominus(M) + \{IE_1(M) + \cdots + IE_n(M)\} + \{n \times \Delta_{at} H^\ominus(Cl)\} \\ + \{n \times \Delta_{EA} H^\ominus(Cl)\} + \Delta_{lat} H^\ominus(MCl_n)$$

また図から、塩生成の発熱エンタルピーのために、格子エンタルピーの項は気体状の金属陽イオンと塩化物陰イオンを生じるのに必要なエンタルピー変化の合計よりも大きくなることがわかる。

まず仮想的な塩 $NaCl_2$ について考えると、これは $MgCl_2$ と同じ格子生成エンタルピーをもっている ($-2493 \text{ kJ mol}^{-1}$)。これは Na ($+4562 \text{ kJ mol}^{-1}$) の非常に高い第二イオン化エネルギーよりもずっと小さい。したがって $NaCl_2$ は吸熱性のエンタルピーとなるだろう。

$MgCl$ についても同じ過程で求めると、この物質のわずかに発熱性の生成エンタルピーが得られる。 Mg の第一イオン化エネルギーは 738 kJ mol^{-1} である一方、格子エンタルピー（その $NaCl$ と同じと考えられる）は 771 kJ mol^{-1} である。しかし、この生成エンタルピーは $MgCl_2$ のものよりもかなり低い。 Mg^{2+} イオンを生じるのに追加に必要なエネルギーは、 $MgCl$ 塩と関連する発熱的な格子生成エンタルピーによって相殺される。

カプスチンスキーの式の簡単な項で、格子エンタルピーの増大は説明できる。

$$\Delta U = - \frac{\kappa v |z_+| |z_-|}{r_+ + r_-}$$

式を両方の塩に適用すると、

$$\Delta U(MgCl) = - \frac{\kappa \times 2 \times |+1| \times |-1|}{r_{Mg^+} + r_{Cl^-}} = - \frac{2\kappa}{r_{Mg^+} + r_{Cl^-}}$$

$$\Delta U(MgCl_2) = - \frac{\kappa \times 3 \times |+2| \times |-1|}{r_{Mg^{2+}} + r_{Cl^-}} = - \frac{6\kappa}{r_{Mg^{2+}} + r_{Cl^-}}$$

上記の式から、 $MgCl$ と関連する $MgCl_2$ では、分子の値は（3 のファクターで）増加するが、同時に分母の (Mg^+ のより Mg^{2+} のイオン半径が小さいので) の値が減少することがわかる。したがって $MgCl_2$ は $MgCl$ よりも格子エンタルピーが大きいといえる。

S1.2

- (a) この問題で与えられている結合エンタルピーは、1 モル当たりの量である。光子の振動数を決める前に、まず単一の光子により運ばれるエネルギーに変換しなければならない。

$$E_{\text{photon}} = \frac{242 \text{ kJ mol}^{-1}}{N_A} = \frac{242 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 4.02 \times 10^{-19} \text{ J}$$

このエネルギーから、プランクの関係式を用いて振動数を求める。

$$E = h\nu$$

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{4.02 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}} = 6.07 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

(b) 振動数が得られているので、波長は簡単に求まる.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{6.07 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = 4.94 \times 10^{-7} \text{ m}$$

(c) この波長は電磁波スペクトラムの可視領域で、緑色に相当する.

(d) 図 S2.1 に示す.

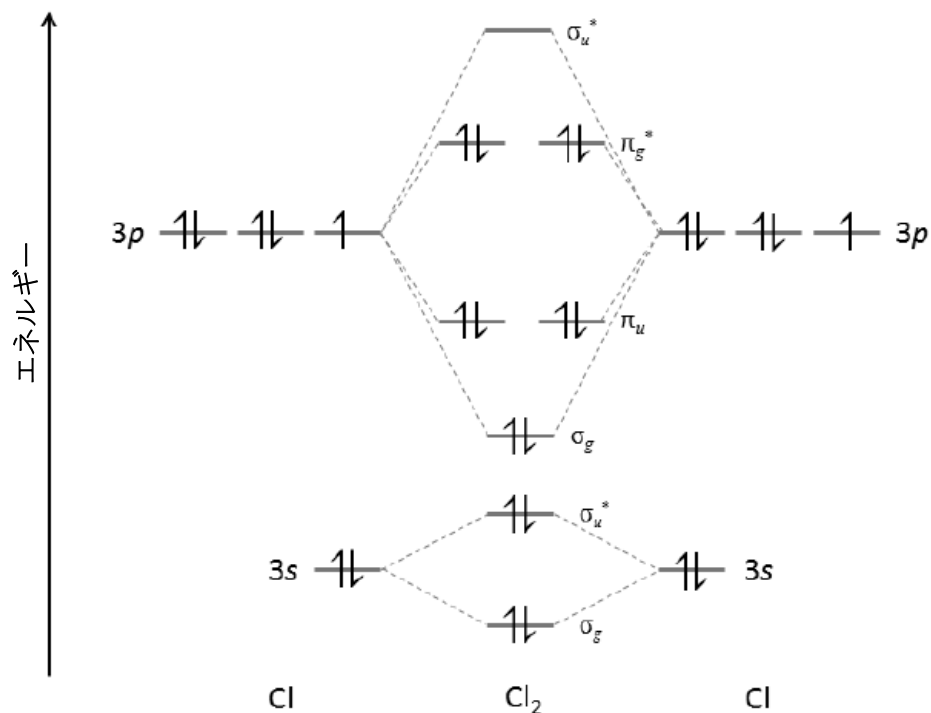


図 S1.2 Cl₂ の分子軌道エネルギー準位図

(e) (d) で示した分子軌道図から、HOMO → LUMO 遷移は σ^* ($2p_{xy}$) 反結合性分子軌道から π^* ($2p_z$) 反結合性分子軌道への遷移であることがわかる.

(f) 電子は反結合性軌道から別の反結合性軌道に移るので、まだ同数の反結合性電子が存在する. したがって結合次数は不変なので、Cl₂ 分子が解離するとは予測できない. 励起状態で電子は σ^* ($2p_z$) 軌道を占め、結合電子が合計 2 個であるから、形式的に単結合とわかる.

2 章

S2.1

- (a) O_2 分子の分子軌道図は、本文の例題 2.3A の解説に掲載している。分子軌道図から、 $1\pi g^*$ 分子軌道を占める 2 個の孤立電子対 があることがわかる。
- (b) π^* 軌道のかたちは、本文の図 2.3 を参照してほしい。この軌道の対称性が合い、遷移金属原子の d_{xy} , d_{xz} , または d_{yz} 軌道と（二原子の横側から）サイドオン様式で結合することがわかる。
- (c) 金属から配位した O_2 分子に電子が移るとすれば、どの分子軌道に電子が入るか考えなければならない。電子は部分的に満たされた $1\pi g^*$ 分子軌道に入ると考えられ、これは反結合性軌道なので結合次数が減少し、結合が弱まるだろう。
- (d) 4 個の O_2 分子が結合して 1 個の O_8 分子を形成する仮定の反応を考える。4 個の O_2 分子において、4 個の $O=O$ 結合を切らなければならない。これは $4 \times 498 = 1992 \text{ kJ mol}^{-1}$ を必要とする。1 個の O_8 分子は 8 個の $O-O$ 結合をもつ。したがってこの分子を形成するときは、 $8 \times 144 = 1152 \text{ kJ mol}^{-1}$ が生じる。したがって、全体的には不利な反応（吸熱反応）である。

$$\Delta H = \sum \text{結合切断} - \sum \text{結合形成}$$

$$\Delta H = 1992 - 1152 = +840 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- (c) 大きな S 原子の 3p 軌道は、小さい O 原子の 2p 軌道よりも重なりが弱い。したがって O_2 における $p\pi - p\pi$ 結合のほうが S_2 で形成されるものよりもずっと強くなる。

S2.2 (5 章にも関連する)

- (a) 分子 F_2 の分子軌道図（本文の図 2.2 参照）を考える。
 F_2 の色は、HOMO (π^*) から LUMO (π^*) への電子遷移の結果生じる光子の吸収によるものである。族を下にいく、すなわち F_2 から Cl_2 まで、あるいは Br_2 から I_2 まで移って HOMO (π^*) と LUMO (π^*) のエネルギーの差が減少すると、等価エネルギー差も減少する。こうして、族を下にいくほどより長い波長（より低いエネルギー）の光子が吸収され、より短い波長の光が透過する。短波長の光を透過していることは、周期表の下にいくほどハロゲンの色が変化することでわかる。
- (b) Cu^{2+} は d^9 電子配置で、 Cu^+ は d^{10} 電子配置をとる。したがって、 Cu^+ では d 軌道 がすべて満たされるので、d-d 遷移は起こらない。 Cu^{2+} では d-d 遷移が起こり、 Cu^{2+} 錯体の色を呈する。
- (c) これは電荷移動による色の例である。 $Mn(VII)$ と $Re(VII)$ は d^0 電子配置をとるので、これらは d-d 遷移による色を示さない。 $Mn(VII)$ は $Re(VII)$ よりも還元されやすいので ($Mn(VII)$ はより強い酸化剤)、O 原子の電子は、 $Re(VII)$ 原子よりも $Mn(VII)$ 原子に移動しやすい。したがって、 MnO_4^- の遷移は、 ReO_4^- の遷移よりも低いエネルギー、長い波長になり、これは可視領域に存在する。

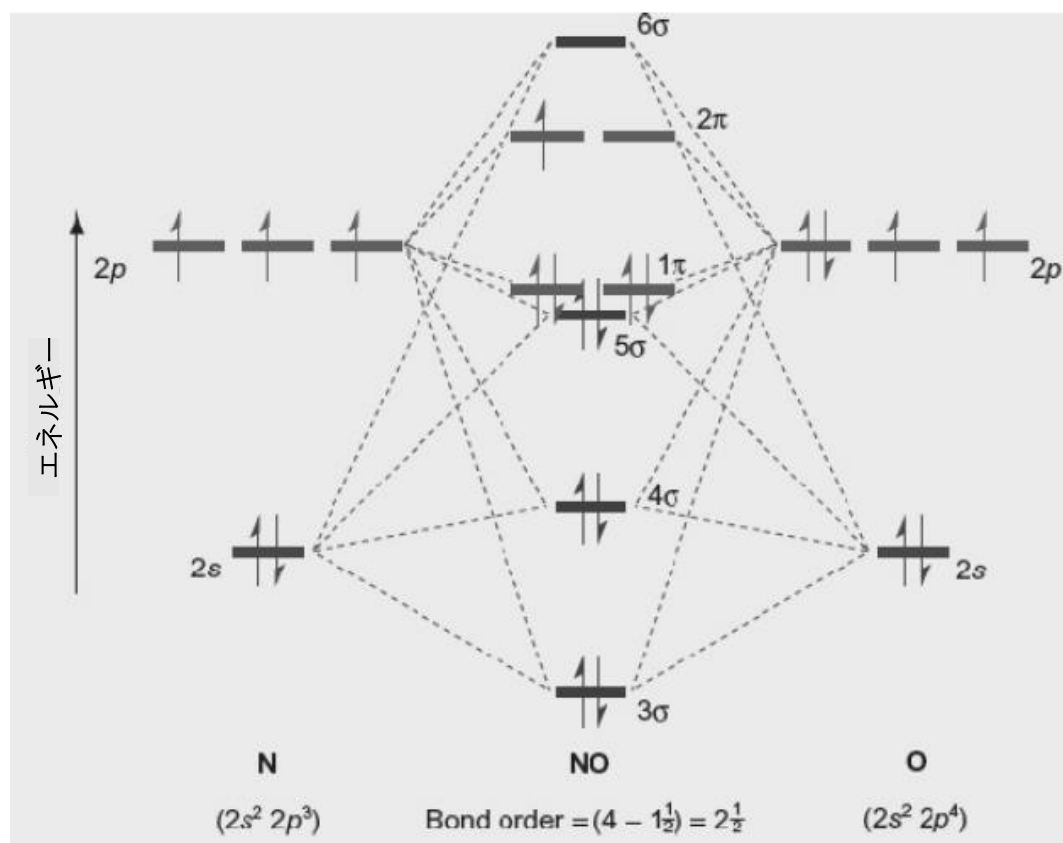
(d) これも電荷移動による色の例である． Ag^+ は d^{10} 電子配置をとるので， $d-d$ 遷移による色を示さない（(b)の Cu^+ 参照）．電子は，それほど分極しないCl原子からよりも，分極が大きいI原子からAg原子に移る．したがってAgIの遷移は，より長い波長（低いエネルギー）の可視光子を吸収する．対して，AgClの同じ遷移はUV光子を吸収するので，AgClは色を呈さない．同様に， SnI_4 （可視領域で吸収する）と SnCl_4 の色の違いも説明できる（紫外領域で吸収する）．

(e) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は八面体型であり， d^5 高スピン電子配置をもっている．したがって，ラポルテ，偶奇性，スピン選択律，すべてで $d-d$ 遷移禁制となる． $[\text{MnCl}_4]^-$ は d^4 電子配置をとる，四面体型である．偶奇性やスピン選択律において， $d-d$ 遷移が許容されるので， $[\text{MnCl}_4]^-$ の色はより濃い色となる．

S2.3 (5章にも関連する)

(a) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は d^9 配置をもち，奇数個の電子をもつので常磁性といえる．

(b) NO は奇数個の電子，奇数個の価電子（11）をもつ．したがって，それは常磁性である．本文の練習問題2.6の解答に，NO分子の分子軌道図があるので参照すること．



NO は4個の満たされた結合性軌道と，1個半の満たされた反結合性軌道をもち，その結合次数は $4 - 1.5 = 2.5$ である． NO^+ では電子が取り除かれ，反結合性電子は1個少なくなるので，その結合次数は $4 - 1 = 3$ である． NO^- では， $2\pi^*$ 軌道に電子が加えられて，結合次数は $4 - 2 = 2$ に減る．結合長の傾向は結合次数からの予測に一致する．つまり NO^+ は最も短い（最も強い）， NO^- は最も長い（最も弱い）結合をもつ．

- (c) $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ もまた常磁性である。このイオンは偶数個の電子 (d^8) をもつが、四面体型構造である。配位子場理論 (本文の図 5.14 参照) から、2 個の対電子があるとわかる。
- (d) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性である。この錯体は、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ のように d^8 配置をもち、偶数個の電子をもつ。しかしこの錯体は正方平面構造をもっているため、すべての電子は対になっている (本文の図 5.20 参照)。
- (e) 正方平面型 d^8 錯体であるので、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ もまた反磁性である。
- (f) O_2 の分子軌道図は、本文の例題 2.3A にある。
分子軌道図から、 O_2 は偶数個の電子をもっているが、常磁性であることがわかる。これは、2 個の対電子が、縮重している 1 対の π^* 軌道を占めており、最大多重度のフントの規則からこれらは対をなさず、平行したスピンになるからである。
- (g) B_2 の分子軌道図は、本文の例題 2.4A にある。
この分子には偶数個の電子があるが、これは常磁性である。この場合、2 個の対電子は縮重した 1 対の π 軌道を占める。(f) のように、最大多重度のフントの規則を当てはめて考える。このとき σ - π クロスオーバーの効果に気を付けること。
- (h) C_2 の分子軌道図は、本文の例題 2.4A にある。
偶数個の電子をもっているため、この分子は反磁性である。 σ - π クロスオーバーが起こるため、 C_2 の HOMO は σ ($2p_z$) 軌道であることに注意しよう。この軌道には、1 対の電子が入っている。

3章

S3.1 (4章にも関連する)

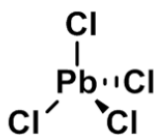
- (a) 構造については本文図 4.19 を参照のこと。
- (b) これらの陽イオンのイオン半径は近似している (K^+ ; 152 pm, Tl^+ ; 150 pm). そのため半径比則 (本文表 4.2 参照) から, $TlCl$ が KCl と同じ構造をとることが示唆される。
- (c) この構造は $NaCl$ と同じ. 本文図 4.13 を参照のこと。
- (d) この構造は本文図 3.7 を参照のこと。
- (e) タリウムは+1 酸化状態のイオンの化学的性質を示す. 不活性電子対効果の結果, Tl の $6s^2$ 電子対 (電子配置 $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$) は高い正電荷をもつ核に近くにあり, $4f^{14}$ と $5d^{10}$ 電子により遮蔽されないため, 内殻電子のようにふるまう. したがって, 問題文の $TlCl$ の例のように, Tl は 1 族金属のようにふるまう. それに対してベリリウムは小さく, 強く分極しているために容易にイオン化されないのも, おもに共有結合の化学を示す. したがって $BeCl_2$ は, 架橋 Cl 原子によって, 共有結合する (供与結合). Li はその化合物 $LiCl$ ではある程度共有性を示すが, 岩塩型構造をもつ典型的なイオン塩である。

S3.2

- (a) Pb は Si よりもかなり高い核電荷をもつ. また Pb の電子配置は d 軌道および f 軌道の相対的に不十分な遮蔽電子の殻を含むのに対し, Si は含まない. Pb の電子配置は $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ である. $6s^2$ 電子対は高い正電荷をもつ核の近くまで侵入するので, 不活性電子対としてふるまい, $4f^{14}$ と $5d^{10}$ 電子によってはあまり遮蔽されない。
- (b) Pb^{2+} は主としてイオンの化学を示す. 最も外側の $6p^2$ 電子は核から離れているので, 相対的に容易にイオン化される. これは Pb の第一イオン化エネルギーと第二イオン化エネルギー, 716 および 1451 kJ mol^{-1} にも表れている (これらの値は Mg の第一イオン化エネルギーおよび第二イオン化エネルギーと同様). Pb^{2+} は相対的に大きいイオンであり (イオンの半径 = 119 pm), 9 個の Cl^- イオンを収容できる. Pb^{4+} イオンを形成するには非常に多くのエネルギーを必要とし, Pb の第三イオン化エネルギー, 第四イオン化エネルギーはそれぞれ 3082 および 4083 kJ mol^{-1} である. さらに $Pb(IV)$ は, $Pb(II)$ に比べて小さく (イオンの半径 = 91.5 pm), またより高い電荷をもつので, $Pb(II)$ よりも分極している. それゆえに $Pb(IV)$ は共有結合性を示す。
- (c) 本文 2 章で説明した VSEPR 理論を使って解くことができる。
化学式 $PbCl_4$ からこの分子の中心原子を鉛であると推定すると, 電子数から AXE 法にしたがってこの分子のかたちを予測できる。

PbCl ₄	電子数
Pb の価電子	4
各 Cl からの電子	1 × 4
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	8

PbCl₄では、鉛に4個の価電子がある(d軌道およびf軌道の存在を無視し、それらが中心的な電子として本質的にふるまうとする)。各々のCl原子は、Pbと単一の共有結合を形成するので、それぞれ1電子を全体の数に加えている。この化学種には電荷がないので、結合次数 n の結合は存在しない。したがって、全部で8個の電子、すなわち4電子対をもつ。4電子対なので4個の結合された原子があり、したがってこの分子はAX₄E₀配置となる。すなわちこの分子は、四面体型と予測される。

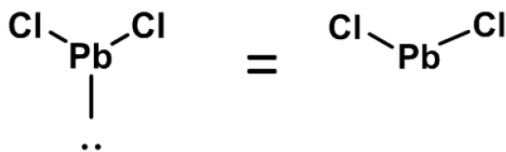
図 S3.2A PbCl₄ の構造

(d) (c)と同様に、VSEPR法を用いて解く。

PbCl₂の中心原子を鉛とすると、電子数からAXE法にしたがってこの分子のかたちを予測できる。

PbCl ₂	電子数
Pb の価電子	4
各 Cl からの電子	1 × 2
0 価	0
0 次の結合	0
全電子数	6

PbCl₂では、鉛に4個の価電子がある(d軌道およびf軌道の存在を無視し、それらが中心的な電子として本質的にふるまうとする)。各々のCl原子は、Pbと単一の共有結合を形成するので、それぞれ1電子を全体の数に加えている。この化学種には電荷がないので、結合次数 n の結合は存在しない。したがって、全部で6個の電子、すなわち3電子対をもつ。3電子対なので、2個の結合された原子があり、したがってこの分子はAX₂E₁配置となる。すなわちこの分子は折れ線形といえる。

図 S3.2B PbCl₂ の構造

4 章

S4.1 (a) i. O から F に移ると核電荷が増大するが、これは遮蔽で打ち消されない。したがって Z_{eff} は増大する。

ii. Na から K に移ると、核電荷と同様に Z_{eff} も増加する。このことから、K が Na よりも高い第一イオン化エネルギーをもつと考えられる。しかし一般に K の最も外側の $4s^1$ 電子は Na の最も外側の $3s^1$ 電子より核から遠く、これは K が低いイオン化エネルギーをもつと考えられる。

▶ この提案されたイオン性の物質は存在せず、すぐにセシウム、ナトリウム、およびほかの 1 族金属は互いに合金を形成する。これらの多くの合金は室温で液体である。たとえば、1 モルあたりセシウム 41%、ナトリウム 12%、およびカリウム 47% の組成をもつ合金は、既知の合金で融点が最も低く、 -78°C (195K) である。

iii. P から S に移ると核電荷は増大するので、 Z_{eff} も増加する。しかし S (1000 kJ mol^{-1}) の第一イオン化エネルギーは、P よりも低い (1012 kJ mol^{-1})。これは電子配置 ($\text{P}[\text{Ne}]3s^23p^3$; $\text{S}[\text{Ne}]3s^23p^4$) によって説明できる。したがって、電子対形成および交換エネルギーのため S は P よりもイオン化しやすい (本文 3.1 節参照)。

(b)

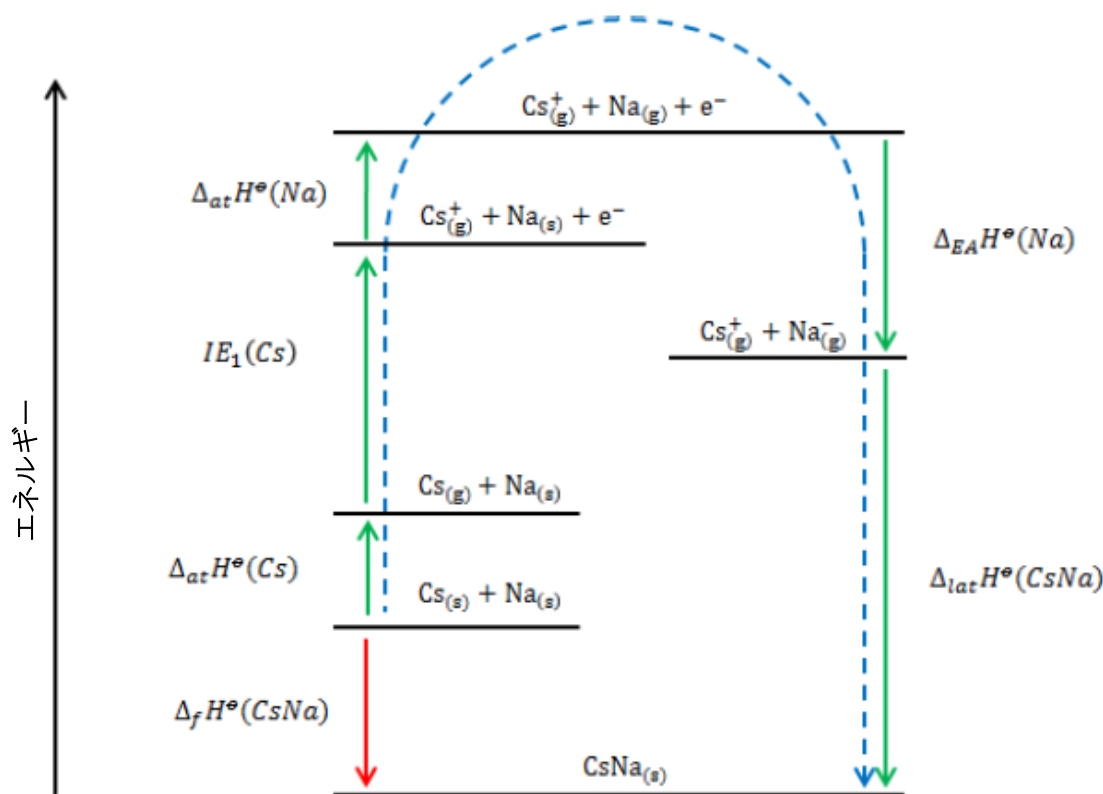


図 S4.1A 仮想塩 CsNa のボルン・ハーバーサイクル

図 S3.1 に示された、 Na^- イオンを含む仮想化合物 Cs^+Na^- のボルン・ハーバーサイクルを見よ。陽イオンにはイオン化しやすい Cs とした。Na の第一電子親和力は発熱的だが、値は小さい。 Cs^+Na^- を生じるため

には、すなわち Na^- のイオン性化合物は Cs^+ イオンの生成を要し、これは、結果的に生じた仮想塩の格子エネルギーを打ち消すことができない吸熱的過程となるだろう。

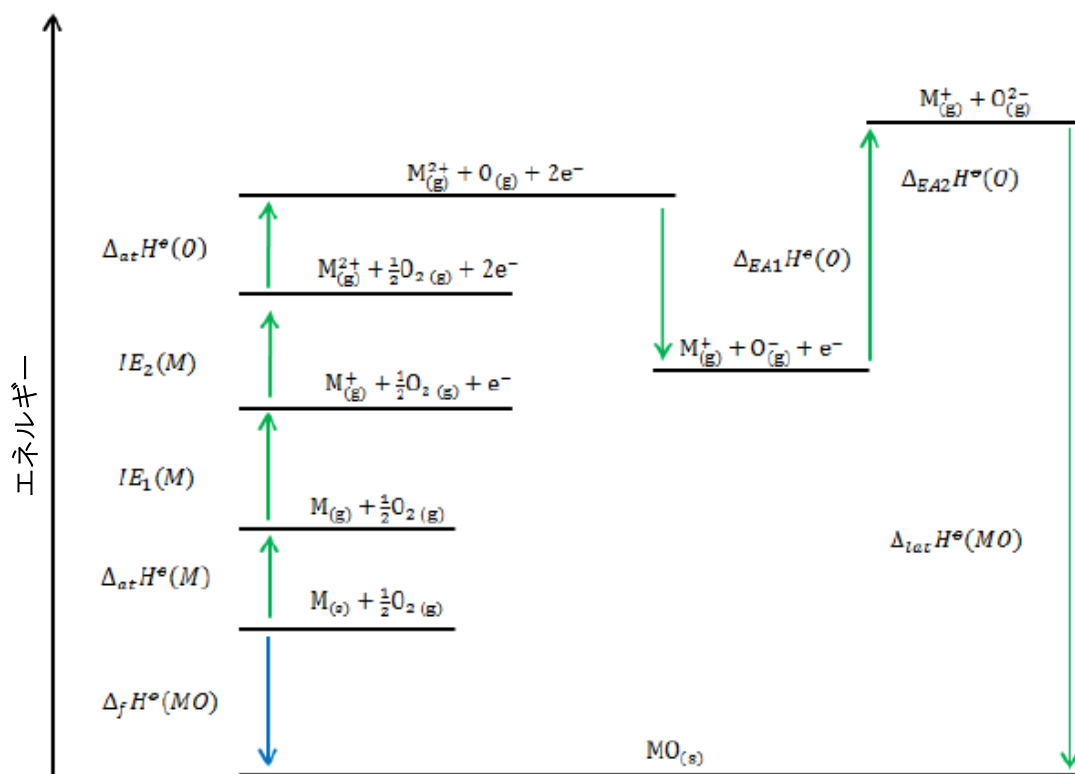


図 S4.1B $\text{M}^{2+}\text{O}^{2-}$ のボルン・ハーバーサイクル

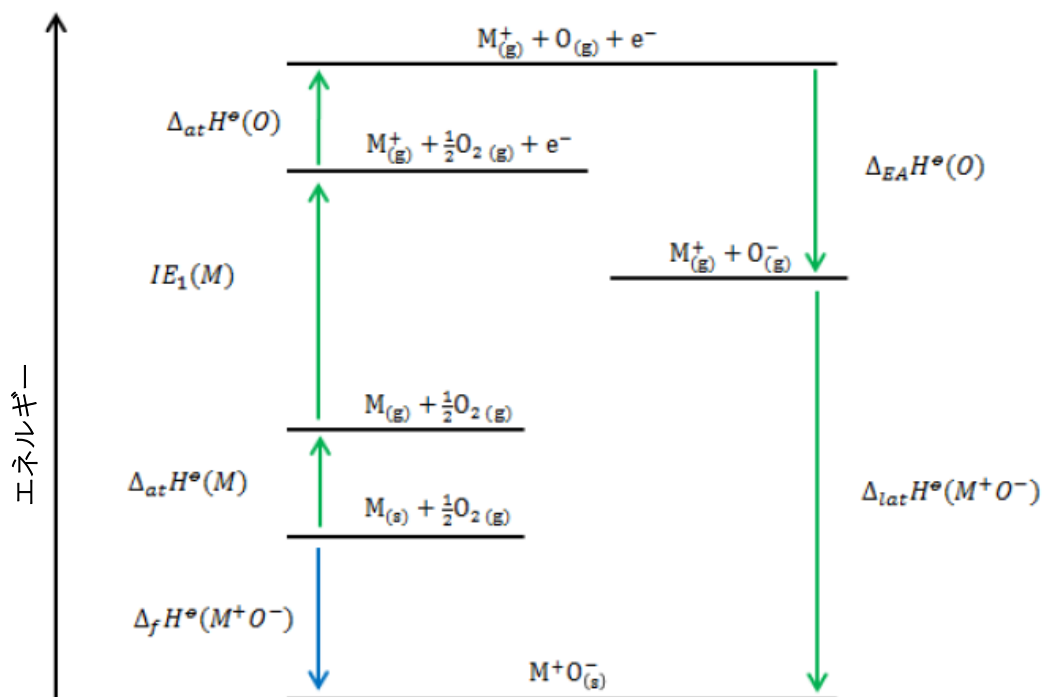
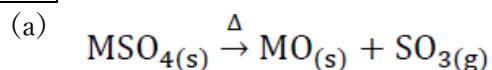


図 S14.1C M^+O^- のボルン・ハーバーサイクル

- (c) 図 S3.2 と S3.3 のイオン塩 M^+O^- と $M^{2+}O^{2-}$ のボルン・ハーバーサイクルを比較しよう. M^+ (g) から M^{2+} (g) イオンを形成するのにも, O^- (g) から O^{2-} (g) イオンを形成するのにもエネルギーは必要だが, この追加のエネルギーは 仮想塩 M^+O^- に比べてずっと高い $M^{2+}O^{2-}$ (二価に荷電した陰イオンと陽イオンを含む) の格子エンタルピーよりも高い. この問いでは明らかに二価イオンの効果を示しているのので, 高い格子エンタルピーを求めるのにカプスチンスキーの式で求めようとするかもしれない. 本文の例題 4.5C および 4.5D では, KCl と CaF₂ の格子エンタルピーの計算で, このポイントを説明している.

S4.2 (5 章にも関連する)



- (b) カプスチンスキーの式は 4 章で解説している.

$$\Delta U = -\frac{\kappa v |z_+| |z_-|}{r_+ + r_-}$$

問題で与えられた式から推論できるように, この分数の分子は一定である. すなわち各化合物は 2 個のイオンをもち, それらはすべて +2 または -2 に帯電している. したがって, 陽イオンとあるいは陰イオンの半径の変化による分母の値の変化によって, 格子エネルギーが変化する.

本文の表 4.4 に Ca^{2+} , Ba^{2+} , および O^{2-} のイオン半径が与えられている. SO_4^{2-} のイオン半径は文献では 258 pm と報告されているⁱ⁾. これらの値を以下にまとめる.

イオン	イオン半径 (pm)
Ca^{2+}	114
Ba^{2+}	149
O^{2-}	126
SO_4^{2-}	258

i) Reappraisal of thermochemical radii for complex ions

H. D. B. Jenkins, and K. P. Thakur
J. Chem. Educ., 1979, 56 (9), p 576
DOI: 10.1021/ed056p576
Publication Date: September 1979

これらの値とカプスチンスキーの式を使って, CaO, BaO, CaSO₄ および BaSO₄ の格子エネルギーを計算することができる.

▶ カプスチンスキーの式で格子エネルギーを形式的に求められることに着目しよう. ふつう, 格子エネルギーと格子エンタルピーにほとんど差がない. したがって, 与えられる試料間の格子エネルギー差は非常に大きく ($> 100 \text{ kJ mol}^{-1}$), 議論をこの格子エンタルピーに拡張するのは自然なことである.

i.
$$\Delta U(CaSO_4) = -\frac{107900 \times 2 \times |2+| \times |2-|}{114+258} = -\frac{863200}{372} = -2320 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ii.
$$\Delta U(CaO) = -\frac{107900 \times 2 \times |2+| \times |2-|}{114+126} = -\frac{863200}{240} = -3597 \text{ kJ mol}^{-1}$$

iii.
$$\Delta U(BaSO_4) = -\frac{107900 \times 2 \times |2+| \times |2-|}{149+258} = -\frac{863200}{407} = -2121 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{iv. } \Delta U(\text{BaO}) = -\frac{107900 \times 2 \times |2+| \times |2-|}{149+126} = -\frac{863200}{275} = -3139 \text{ kJ mol}^{-1}$$

これは CaO が最も高い格子エンタルピーをもち、BaSO₄ は最も低い格子エンタルピーをもつことを示す。格子エンタルピーは、CaO > BaO > CaSO₄ > BaSO₄ となる。

- (c) CaSO₄ から CaO への格子エネルギー変化 (−1277 kJ mol^{−1}) は、BaSO₄ から BaO への格子エネルギー変化 (−1018 kJ mol^{−1}) よりも大きい。格子エンタルピーで同様な違いが起こる、つまり、反応は族の上のほうが起こりやすいと仮定するとわかりやすい。族を下にいくと金属硫酸塩 (MSO₄) の格子エンタルピーは減少するので、族を下にいくほどこの効果によって硫酸塩はより分解しやすくなると考えられる。しかし、金属酸化物 (MO) 生成物の格子エンタルピーもまた減少する。

観察された傾向に基づき、それを支配し、族が下がるほど硫酸塩を非常に分解しにくくするのは、酸化物生成物の格子エンタルピーにちがいない。この理由は (b) の式から推論できる。各々の分数の分子は同じで、分母が変化する。Ca から Ba までいく硫酸塩の分母の値のパーセンテージ変化は以下ようになる。

$$100 \times \frac{407}{372} = 109 \%$$

酸化物が Ca から Ba までのパーセンテージ変化は以下のとおり。

$$100 \times \frac{275}{240} = 115 \%$$

▶ この反応ではほかに SO₃ が生成する。これは気体なので、生成の正のエントロピー変化からわかるように、これらの反応は起こりやすい。しかしこの生成物は、SO₃ の生成がもう一方の反応を好まないことから、両方の反応で同じである。

酸化物のほうが、硫酸塩よりもカプスチンスキーの式の分母の値のパーセンテージ変化が大きいことがわかる。したがって、同じ族では下の周期ほど、格子エンタルピーの大きさは硫酸塩よりも酸化物で急速に減少する。したがって、酸化物の格子エンタルピーを考慮すべきである。

5 章

S5.1

- (a) $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$ (ジメチルスルホキシドはまた DMSO としても知られている) の構造を問われている。ここでは硫黄原子を中心原子とみなし、 $\text{S}=\text{O}$ 二重結合に注意して、VSEPR 則に従えばよい。メチル基が硫黄原子に単一の共有結合を形成することを知っていれば、非常に簡単にメチル基を扱うことができる。硫黄の価電子は 6 個で、そのうち 2 電子が酸素の二重結合に、もう 2 電子が 2 個のメチル基に由来する。結合次数が 2 の $\text{S}=\text{O}$ 結合があるので 2 個の電子を除くと、合計は 8 電子となる。

$\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$	電子数
S の価電子	6
O と Me からの電子	2×1 (O, 二重結合)
O 価	1×2 (Me, 単結合)
1 個の 2 次の $\text{S}=\text{O}$ 結合	-2×1
全電子数	6

硫黄原子の周りに 4 電子対があるので、四面体に基づくかたちが予測される。3 個の結合された構成要素があり、したがって DMSO は AX_3E_1 配置をもち、孤立電子対を 1 個もつ。すなわち三角錐形型である。

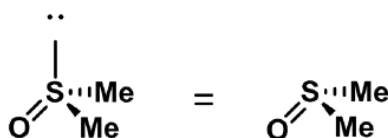


図 S5.1A DMSO の構造

- (b) かたいルイス酸は小さく、高い酸化状態をもち、より分極している。これらは、それほど分極がなく、より陰性の電子対供与原子をもつかたいルイス塩基と速やかに反応する傾向がある。同様にやわらかいルイス酸（すなわち大きくて、低い酸化状態をもち、あまり分極しない）は、やわらかいルイス塩基（高く分極し、より低い電気陰性度をもつ）と速やかに反応し、強い結合を形成する傾向がある。
- (c) $\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$ では、O がかたいルイス塩基で、S がやわらかいルイス塩基 であることが明らかである（電気陰性度に基づく）。O 原子と S 原子が孤立電子対をもつので、両方ともルイス塩基として働く可能性もある。
- (b) での議論から、S 原子が Cd^{2+} （やわらかいルイス酸）と、O 原子が Fe^{3+} （かたいルイス酸）と配位することが明らかである。
- (d) チオシアン酸塩イオン $[\text{SCN}]^-$ の構造を問われている。このイオンは両座配位子の例で、S 原子または N 原子を介して結合する。化学的な知識がなくとも、VSEPR 則を適用するか、あるいは S 原子または N 原子に負電荷が形式的に止まっていると考えてこの物質のかたちを決めればよい。VSEPR 則ではいずれの場合も同じ答えになる。

[SCN] ⁻ C 上の負電荷	電子数
C の価電子	4
S と N からの電子	2×1 (S, 二重結合)
	3×1 (N, 三重結合)
-1 価	1
1 個の 2 次の C=S 結合	-2×1
1 個の 3 次の C≡N 結合	-4×1
全電子数	4

-S-C≡N S 上の負電荷	電子数
C の価電子	4
S と N からの電子	1×1 (S, 単結合)
	3×1 (N, 三重結合)
0 価	0
1 個の 3 次の C≡N 結合	-4×1
全電子数	4

S=C=N ⁻ N 上の負電荷	電子数
C の価電子	6
S と N からの電子	2×1 (S, 二重結合)
	2×1 (N, 二重結合)
0 価	0
1 個の 2 次の C=S 結合	-2×1
1 個の 2 次の C=N 結合	-2×1
全電子数	4

ここからわかるように、いずれの場合も炭素原子のまわりには 4 電子、すなわち 2 電子対がある。2 個の結合された原子があるので、AX₂E₀ 配置をとるとわかる。つまり直線型のイオンといえる。

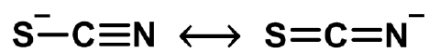


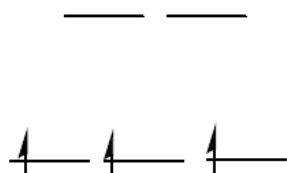
図 S5.1B [SCN]⁻ の構造

▶ Fe³⁺と形成される錯体とチオシアン酸塩陰イオンは強烈な血のように赤い色をもつ。これは Fe³⁺の有無や定量の分析試験に用いられる。

(e) N は S よりも電気陰性なので、よりかたいルイス塩基原子である。Fe³⁺はかたい酸であるから、N 原子が優先的に配位する。

S5.2

- (a) クロムイオンのまわりには 6 個の配位水があり、したがって、八面体型錯体を形成すると予想できる。このイオンで、クロムは+3 酸化状態であり、これは電子配置 $[\text{Ar}]d^3$ をもつことを意味する。したがって、ヤーン・テラー歪みは起こさず、したがって、以下に示されるような標準的な八面体型の分裂図を描くことができ、最大多重度のフントの規則から、 t_{2g} 軌道は 3 個の電子で満たされる。

 d^3 八面体型

- (b) NH_3 は、 H_2O より強い場の配位子であり、 Δ_o が増加する。 NH_3 で水配位子は置換され $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ イオンを形成する。 Δ_o の増加は HOMO と LUMO の差が大きくなるということである。したがって、吸収はより高いエネルギーへ、つまりより短波長へシフトする。そのため、透過光はより低いエネルギー、より長い波長をもつことになるので、色が変わって見える。

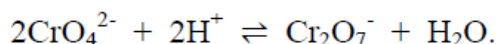
観察される色は、緑色から紫に変わる。緑色よりも紫色の光子の

エネルギーが高いことに驚くかもしれないが、これは Cr (III) 錯体の UV-vis 吸収スペクトルから説明できる。 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ のスペクトルは 2 個の強い吸収バンドを示す。吸収バンド間の吸光度の低い波長領域の光は吸収されず透過するが、これは緑の光と一致する。濃アンモニア溶液を加えると、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ が生じる。アンミン錯体への変化に伴う Δ_o 値の増大は、2 個の吸収バンドの短波長（高エネルギー）シフトを意味する。つまり、短波長吸収バンドは電磁波のうち紫外線領域の光を強く吸収し、2 個の吸収バンド間の低吸光度（高透過率）の波長では可視領域の紫色光と一致するスペクトルになる。

▶ Cr^{3+} 錯体の 2 個の吸収バンドは、二種類の異なる電子間反発を示す励起状態のイオンに起因する。遷移に参与する d 軌道に依存して、二種類になっている。こうした情報は通常 Orgel 図にまとめられるが、本書では扱わない。

- (c) $[\text{CrO}_4]^{2-}$ イオンは d^0 であり、したがって、観察された色は、 $d-d$ 遷移に起因するものではなく、したがって電荷移動によって説明できる。 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ の色も、電荷移動に起因する $[\text{MnO}_4]^-$ の色（演習問題 S2.2 参照）と同様に説明できる。

- (d) 平衡は以下になる。



これは pH に敏感な平衡で、pH を調整すると平衡の位置が移動して色が変わる。 $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ は明るい橙色である。 $[\text{CrO}_4]^{2-}$ と $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ のいずれでも、クロムイオンは Cr (VI) として存在し、酸化還元平衡ではない。

- (e) Zn 粉末は、Cr (VI) を Cr (III) 水溶液に還元し、これは緑色を呈する。この錯体の緑色は (b) で述べた。

