

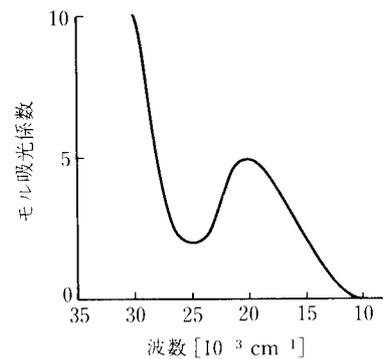
追加問 I : 単体が示す性質として、金属と (真性) 半導体の違いを、  
 (1) 電導性の温度依存性、(2) バンド、(3) 周期表上の元素の性質  
 の 3 つの立場から、説明せよ。

7・7 水溶液 (25°C) 中において  $Zn(NH_3)_2^{2+}$  と  $Zn(en)^{2+}$  のエントロピー変化を計算し、これらの錯イオン生成反応と  $\Delta S^\circ$  の関係を考察せよ。ただし、 $NH_3$  錯体の  $\log \beta_2 = 5.01$ ,  $\Delta H^\circ = -28.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $en$  錯体の  $\log \beta_1 = 6.15$ ,  $\Delta H^\circ = -27.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。

ヒント:  $\beta_2$  は第二配位段階の安定度定数で (p.142)、 $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$  である。なお、錯体/錯イオンでは配位圏を明示するために [ ] 記号を用いることが普通。

【例題 8・4】  $Ti(H_2O)_6^{3+}$  の吸収極大波長 (nm および Å) と配位子場分裂エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) を求めよ。

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  の可視吸収スペクトルを右図に示す。



追加問 II : 電子スペクトル (紫外可視吸収スペクトル) を測定すると、 $Cu^{2+}$  錯体は可視部領域に吸収を示すのに、 $Cu^+$  錯体ではこの領域に吸収帯がみられないのはなぜか。

8・2\* 次の金属イオンが高スピン型の八面体形と四面体形錯体をつくるとき、両者の配位子場安定化エネルギーの差を計算せよ。ただし、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_o$  とする。

- (1)  $Cr^{2+}$ , (2)  $Mn^{2+}$ , (3)  $Fe^{2+}$

8・3 (1)  $Cr(H_2O)_6^{2+}$ , (2)  $Mn(H_2O)_6^{2+}$ , (3)  $CoF_6^{3-}$ , (4)  $Co(NH_3)_6^{3+}$ , (5)  $Fe(CN)_6^{4-}$ , (6)  $Co(H_2O)_6^{2+}$  の  $\Delta_o$  およびスピ対形成に必要なエネルギー  $B$  は表 8・2 のとおりである。それぞれの錯体のスピ状態を示せ。

表 8・2  $\Delta_o$  と  $B$  の値

	$\Delta_o [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta_o [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$
$Cr(H_2O)_6^{2+}$	13900	23500	$Co(NH_3)_6^{3+}$	23000	21000
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	7800	25500	$Fe(CN)_6^{4-}$	33000	17600
$CoF_6^{3-}$	13000	21000	$Co(H_2O)_6^{2+}$	9300	22500

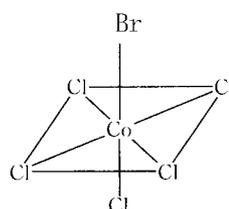
追加問 III : 高スピンの  $Mn^{2+}$  は理想的に近い正八面体構造をとりやすいが、高スピン  $Mn^{3+}$  は軸方向に変形 (延伸または圧縮) していることが多い。なぜか。

追加問 IV : 次の語句を説明せよ。

- (1) 分光化学系列 (2) キレート配位子 (3)  $d^2sp^3$  混成 (4)  $dsp^2$  混成

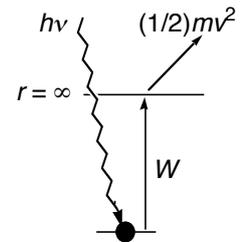
【例題 7・2】  $CoBr_4^{2-}$  は四面体形錯体であるが、この錯体のすべての対称操作の種類と数を示せ。

7・4\* 次の錯体の対称要素をすべて列記せよ。



**【宿題3に関する補足】 光電効果の原理に基づく分光学と分析化学**

エネルギー保存則より、 $E_k$  と励起光のエネルギー  $h\nu$  を用いて、固体中での電子の束縛エネルギー  $W$  が (いわゆる「仕事関数」)、 $W = h\nu - E_k$  として求まる。



**紫外光電子分光 (UPS ; UV photoelectron spectroscopy)**

UPS は真空中の試料表面に紫外線を照射し、放出される光電子の運動エネルギー  $E_k$  の分布 (光電子スペクトル) を測定する手法である。被占準位 (HOMO とその周辺) の電子構造がわかる。

**X線光電子分光 (XPS ; X-ray photoelectron spectroscopy)**

または、**エスカ (ESCA ; Electron spectroscopy for chemical analysis)**

XPS (ESCA) とは、真空下におかれた固体表面に軟X線を照射し、表面から放出される光電子の運動エネルギーを測定する分析手法。外殻の電子により内殻の電子がうける遮蔽効果の変化は僅かだが (化学シフト)、金属の酸化状態などの存在形態の情報も検出できる。

X線は UV よりエネルギーが大きいので、ボーアモデルからわかるように、深い電子を叩くことができる。これが UV と X線の使い分けの理由である。原理は同じ。原子のイオン化エネルギー (IE) 等は、実際にはこのような分光学的手法により決定されている。

**【点群に関する補足】**

分子の対称性を分類するための5段階方式

