

- (1) 電子配置 ($1s^2\dots$) を書いて下さい。3d (4d) ブロック元素のイオン化は 4s (5s) 電子を先に放出する。
 ${}_6\text{C}$, 2 個; ${}_{20}\text{Ca}$, 0 個; ${}_{25}\text{Mn}$, 5 個; ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$, 5 個; ${}_{29}\text{Cu}^+$, 0 個 ($3d^{10}$); ${}_{34}\text{Se}^{2-}$, 0 個; ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$, 7 個。
- (2) 中心イオンにおける有効価電子数のカウントの仕方。
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$: Co から 7 個、配位子から 12 個、計 19 個、
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: Co から 6 個、配位子から 12 個、計 18 個。18 個は閉殻となり安定化する。
 この閉殻構造は、 $ns^2 np^6 (n-1)d^{10}$ を指す。価電子というと主量子数がまたがっているため誤解のおそれがある。そのため、同様の意味をもつ「有効原子番号」(EAN) という語も好まれる。
 有効原子番号は、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ は 37 (Rb でアルカリ金属型)、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は 36 (Kr で希ガス型) で、前者は 1 電子酸化されやすく、後者は安定化合物。
- (3) 入射エネルギー、21.2 eV; 放出電子のエネルギー、7.18 eV。ゆえに、 $IE(\text{Kr}) = 14.0 \text{ eV}$ 。

【補足】 光電効果の原理に基づく分光学と分析化学

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

X 線光電子分光 (XPS; X-ray photoelectron spectroscopy または ESCA; Electron spectroscopy for chemical analysis)

UPS や XPS (ESCA) は、真空中の試料表面に紫外線または軟 X 線を照射し、放出される光電子の運動エネルギーの分布を測定する手法である。固体中での電子の束縛エネルギー W 「仕事関数」が、 $W = h\nu - E_k$ として求まる。UPS の場合、被占準位 (HOMO とその周辺) の電子構造がわかる。原子のイオン化エネルギー (IE) 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。X 線は UV よりエネルギーが大きいため、ポーアモデルからわかるように、深い (内殻の) 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。測定の原理は同じ。

- (4) $Z_{\text{eff}}(\text{K}^+) = 7.75$, $Z_{\text{eff}}(\text{Cl}) = 5.75$ ゆえ、イオン間距離を反比例配分(比例配分の誤答多い!)して、
 $r(\text{Cl}) = 1.80 \text{ \AA}$, $r(\text{K}^+) = 1.34 \text{ \AA}$
- (5) 電気陰性度の Pauling の考えに沿って説明すればよい。化学結合は共有結合とイオン結合のそれぞれの寄与の和と考える。
- (6) イオン性 = 実測の双極子モーメント / 100%イオンのときの双極子モーメント計算値
 $\mu = qr$ ゆえ、 $\mu_{\text{calc}} = 4.65 \times 10^{-29} \text{ Cm}$; 実測との比をとると、0.75
 「理工系学生のための化学基礎 (第5版)」4.5 章、p.87 あたりも参考になる
- (7) $\Delta_{\text{HF}} = 270.5 \text{ kJ/mol}$
 $\chi_{\text{H}} = \chi_{\text{F}} - 0.102\sqrt{270.5} = 2.32$ 複号で差の方を選ぶのは、H が F より陽性であることから判断
 $\Delta_{\text{HCl}} = 91.5 \text{ kJ/mol}$
 $\chi_{\text{Cl}} = \chi_{\text{H}} + 0.102\sqrt{91.5} = 3.30$ 複号で和の方を選ぶのは、Cl が H より陰性であることから判断
- (8) どの教科書にも記載されている、分子軌道法の成果の一つとして重要
 $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2px}^{*1} \pi_{2py}^{*1}$
- (9) d 軌道の形成する分子軌道はプリントを参照下さい。
 一般には、同核金属 d-d 結合では、準位の下の方から、 σ 、 π (2 重)、 δ (2 重)、 δ^* (2 重)、 π^* (2 重)、 σ^* ができる。問(8)が理解できて、d 軌道のスケッチの描ける人は、発展課題として右図を書けなくてはなりません。各自で原子軌道を描いて復習。軌道間の重なるの大きさの順により、 σ が強い結合で、 π が中くらい、 δ が弱い結合。これに加えて、s 軌道から σ と σ^* もできる。
 4d と 5s からなる分子軌道の相対的上下関係は必ずしも予測できないが、6 重結合であるということからすると、12 個の電子が全て結合性軌道に配置されるようにエネルギー準位を予想して描く。つまり、 σ_{5s} を δ_{4d}^* より下に書くべきと判断する。

