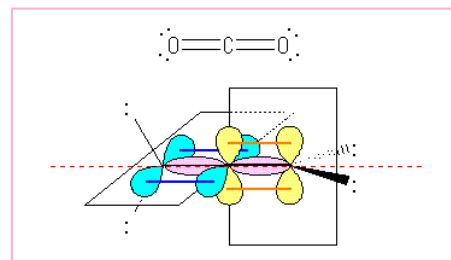


- (1) (1)  $T$  上昇に伴い、金属で  $\sigma$  は反比例的に減少し、半導体で  $\sigma$  は指数関数的に増大する。  
 【注意:  $\sigma$  電導率 (電気伝導率、導電率)、 $\rho$  抵抗率 (比抵抗)。どちらを尋ねられているか間違えるな】  
 (2) ギャップの有無について、価電子帯と伝導帯の間で、金属では **gapless**、半導体では **gapped**。  
 (3) 金属は周期表で左・下側にある陽性元素、非金属は周期表で右・上側にある陰性元素。  
 元素単体からなる真性半導体は、両者の境界に存在する。

(2) 指示されたプロット(Arrhenius plot) を描くと傾きが  $E_a$  となる。  $E_g = 2E_a = 0.75 \text{ eV}$ 。

- (3) アレン、ケテン、二酸化炭素のいずれも中央の炭素は  $sp$  混成。 $\pi$  結合は、左側と右側でそれぞれ別の  $p$  軌道が使われるため、すわなち、 $\pi(2p_y)$  と  $\pi(2p_z)$  を形成するため、互いに直交した  $\pi$  結合となる。 $\sigma$  結合は  $x$  成分だけを混成させているために、結合角は  $180^\circ$  である。右図は  $\text{CO}_2$  の  $\pi$  軌道のスケッチ。



アレン、ケテン、二酸化炭素のいずれも、両端の原子は  $sp^2$  混成で、結合角ないしは非共有電子対の成す角はほぼ  $120^\circ$  である。両端原子の平面は互いに直交する。

等電子(isoelectronic)分子は分子軌道の構造や分子構造が類似しなければならない。

- (4)  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  混成では  $s$  性はそれぞれ、25, 33, 50% である。 $s$  軌道は  $p$  軌道に比べて核に近い。  
 (i)  $sp^2$  混成の炭素は  $sp^3$  混成の炭素より、共有結合半径が小さい。  
 (ii)  $sp$  混成の炭素は、 $sp^2$  や  $sp^3$  混成の炭素に比べて電気陰性が高い。  
 (5) メタン、アンモニア、水はいずれも等電子である。中心原子はいずれも  $sp^3$  混成であるが、結合角の  $109.5^\circ$  からの逸脱については、VSEPR の第 2 則を使う。配布資料を参照。  
 (6) 総電子対数 (総配位数ともいう) は、順に、3、4、4 なので、平面三角、三角錐、くの字。結合角を予想するなら、 $\text{NCl}_3$  ではやや  $109.5$  度よりも狭く、 $\text{SCl}_2$  では  $109.5$  度よりもかなり狭い。

例題 3.9. (1) 体心立方格子 (2) 2 個 (3)  $122 \text{ g mol}^{-1}$ 。  $m/V = d$  から。

なお、単位換算における桁に注意のこと。

分子量は通常  $^{12}\text{C}$  に対する相対質量のこととされているので、(3)は単位無しでも可。

3.4.  $zM/N_A = m = dV = da^3$  から、 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

3.10.  $EA(\text{F}) = -330.9 \text{ kJ mol}^{-1} = -3.43 \text{ eV}$ 。

**【補足】 Born-Haber サイクルの非常に重要な適用例**

原子の電子親和力 ( $EA$ ) は、実際には定義通りの測定をすることは困難で、このように他の実験値を代用して求められている。 $IE$  も定義通りの測定は難しく、実際には分光学的に (光電効果) で求められる。

3.13. サイクルを描いてみると、  
 $U + \Delta H(\text{NaCl の水への溶解熱}) = \Delta H(\text{Na}^+ \text{水和}) + \Delta H(\text{Cl}^- \text{水和})$   
 従って、 $\Delta H(\text{NaCl の水への溶解熱}) = 11.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3.18. 格子定数  $a = 5.42 \text{ \AA}$ 。  $r = a \times \sqrt{2}/4 = 1.92 \text{ \AA}$ 。