

『結晶場分裂、配位子場分裂』の演習

【例題 8・2】 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の Δ_0 は 10400cm^{-1} であり、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の Δ_0 は 33000cm^{-1} である。スピン対形成に必要なエネルギーは 17600cm^{-1} である。両錯イオンはどのようなスピン状態になっているかエネルギー準位図で示せ。

【例題 8・3】 $d^0 \sim d^{10}$ 電子配置をもつ八面体形高スピン錯体の LFSE を計算せよ。

8・1 (1) d^3 , (2) d^5 , (3) d^7 , (4) d^9 の金属イオンの正四面体形高スピン錯体の配位子場安定化エネルギーを求めよ。

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、 $\Delta_t = (4/9)\Delta_0$ とする。

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

8・3 (1) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (2) $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, (3) CoF_6^{3-} , (4) $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, (5) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, (6) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ の Δ_0 およびスピン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ン状態を示せ。

表 8・2 Δ_0 と B の値

	$\Delta_0 [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta_0 [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	13900	23500	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	23000	21000
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	7800	25500	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33000	17600
CoF_6^{3-}	13000	21000	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9300	22500

8・5 四面体形錯体において、高スピン型と低スピン型の両方が考えられるのは d 電子が何個のときか。しかし、実際には、このような錯体が低スピン型をとることはまれである。この理由を考察せよ。

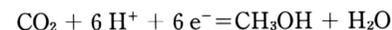
8・6 NiCl_4^{2-} は常磁性であるが、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ は反磁性である。この理由を考察せよ。ただし、 Δ_t : NiCl_4^{2-} 8900cm^{-1} , $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 12000cm^{-1} , B 10000cm^{-1} とする。

『電極電位』の演習

例題 (追加 1) $\text{Ag} | \text{AgI}(\text{s}) | \text{I}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$ という電池の標準起電力は、 0.9509V である。電池内反応と起電力の値から、難溶性塩 AgI の溶解度積 K_{sp} を求めよ。ここで、左側の半電池反応は、 $\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$ と考えよ。

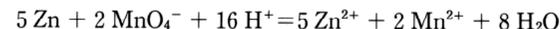
例題 (追加 2) 水について、 $\Delta G_f^\circ = -273.183\text{kJ mol}^{-1}$ である。もし、 $\text{H}_2 | 2\text{H}^+ || 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ | \text{H}_2\text{O}$ という電池が存在するならば、電池内反応を示すことにより、この電池の起電力を予想せよ。

【例題 5・12】 次の反応の標準電極電位を 25°C における標準水素電極電位および銀-塩化銀 (1NKCl) 電極電位基準で求めよ。



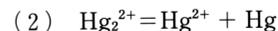
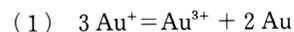
ただし、各分子の標準生成自由エネルギーは、 $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394.38\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -166.31\text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.19\text{kJ mol}^{-1}$ である。

【例題 5・14】 25°C における次の反応の平衡定数を計算せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{V}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.510\text{V}$ である。

5・20* 次の不均化反応が可能か否かを電極電位から推定せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1.498\text{V}$, $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1.691\text{V}$, $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}) = +0.788\text{V}$, $E^\circ(2\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = +0.920\text{V}$

5・21** H_2O_2 は Mn^{2+} に対して酸化剤であり、また MnO_2 に対して還元剤である。このことを電極電位の値から証明せよ。ただし、 $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.776\text{V}$, $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = +1.23\text{V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.682\text{V}$ である。

5・22* Ce^{4+} 溶液を用いて Sn^{2+} 溶液を滴定するとき、当量点における電位および平衡定数を計算せよ。ただし、 $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.610\text{V}$, $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0.150\text{V}$ である。