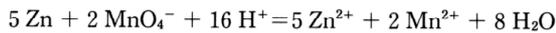


【例題 5・14】 25°Cにおける次の反応の平衡定数を計算せよ。



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。

問題 1 水について、 $\Delta G_f^\circ = -237.183 \text{kJ mol}^{-1}$  である。もし、



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。

問題 2 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。

問題 3 ゲルマニウムの電導率  $\sigma$  を温度をかえつつ測定し、方眼紙の縦軸に  $\ln \sigma$  を、横軸に  $1/T$  をとったところ、 $-4.35 \times 10^3 \text{K}$  の勾配をもつ直線となった。このゲルマニウムのバンドギャップは何 eV か。なお、フェルミエネルギーはギャップの丁度真ん中に位置するために、 $2E_a = E_g$  となる。

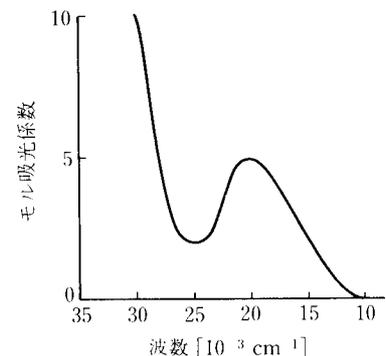
7・7 水溶液 (25°C) 中において  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  と  $\text{Zn}(\text{en})^{2+}$  のエントロピー変化を計算し、これらの錯イオン生成反応と  $\Delta S^\circ$  の関係を考察せよ。ただし、 $\text{NH}_3$  錯体の  $\log \beta_2 = 5.01$ ,  $\Delta H^\circ = -28.0 \text{kJ mol}^{-1}$ , en 錯体の  $\log \beta_1 = 6.15$ ,  $\Delta H^\circ = -27.6 \text{kJ mol}^{-1}$  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】  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  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。

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  の可視吸収スペクトルを右図に示す。

問 4 電子スペクトル (紫外可視吸収スペクトル) を測定すると、 $\text{Cu}^{2+}$  錯体は可視部領域に吸収を示すのに、 $\text{Cu}^+$  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)  $\text{Cr}^{2+}$ , (2)  $\text{Mn}^{2+}$ , (3)  $\text{Fe}^{2+}$

8・3 (1)  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , (2)  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , (3)  $\text{CoF}_6^{3-}$ , (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  $\Delta_o$  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  $\Delta_o$  と  $B$  の値

	$\Delta_o [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$		$\Delta_o [\text{cm}^{-1}]$	$B [\text{cm}^{-1}]$
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	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
$\text{CoF}_6^{3-}$	13000	21000	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9300	22500

問 5 高スピンの  $\text{Mn}^{2+}$  は理想的に近い正八面体構造をとりやすいが、高スピン  $\text{Mn}^{3+}$  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。

問 6 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 (5) 逆配位