

自習用略解

[例題 5.14] 標準起電力が、2.273 V となり、 $\ln K = nFE^\circ/RT$ から、 $K = 8.9 \times 10^{383}$ 。

[問題 1] 全反応式を書くと、水の生成反応になっているので、反応の ΔG° として標準生成自由エネルギーが使える。標準状態の単体が、 G の原点に選ばれているのは H の場合の原点の定義と同様である。燃料電池の起電力 1.23 V ($-\Delta G^\circ = nFE^\circ$)。

- [問題 2] (1) 金属は T 上昇とともに ρ 上昇 (比例的に)、半導体は ρ 減少 (指数関数的に)。
(2) 金属のバンドは価電子帯と伝導帯の間にギャップが無く (gapless)、半導体のバンドはギャップが有る (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。

[問題 3] 指示されたプロット(Arrhenius plot) を描くと傾きが E_a となる。 $E_g = 0.75$ eV。

[7.7] $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$; 平衡定数から ΔG° を求め、 ΔH° は与えられているので、 $T\Delta S^\circ$ が求まる。

NH_3 錯体に関して、 $\Delta S^\circ = 2.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。(桁に注意)

en 錯体に関して、 $\Delta S^\circ = 25.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

化学種の粒子数が増える方向は、運動自由度が増えるので「乱雑さ」が増大する方向と理解することができる。

[例題 8.4] 波数や電子ボルトはエネルギー比例量なので、単位換算するだけである。

吸収極大が 20300 cm^{-1} だとすれば、 $242.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ に相当。

[問題 4] パウリの排他原理により、 d^{10} は $d-d$ 遷移を持たない。

- [8.2] (1) $\text{Cr}^{2+}; d^4$. $(\text{LFSE})_{\text{oct}} = -3/5 \Delta_{\text{oct}}$; $(\text{LFSE})_{\text{tet}} = -2/5 \Delta_{\text{tet}}$ ゆえ、 $(\text{LFSE})_{\text{oct}} - (\text{LFSE})_{\text{tet}} = -19/45 \Delta_{\text{oct}}$
(2) $\text{Mn}^{2+}; d^5$. $(\text{LFSE})_{\text{oct}} = 0$; $(\text{LFSE})_{\text{tet}} = 0$
(3) $\text{Fe}^{2+}; d^6$. $(\text{LFSE})_{\text{oct}} = -2/5 \Delta_{\text{oct}}$; $(\text{LFSE})_{\text{tet}} = -3/5 \Delta_{\text{tet}}$ ゆえ、 $(\text{LFSE})_{\text{oct}} - (\text{LFSE})_{\text{tet}} = -2/15 \Delta_{\text{oct}}$

[8.3] $\Delta_{\text{oct}} > B$ なら低スピン、 $\Delta_{\text{oct}} < B$ なら高スピン。

- (1) 高、(2) 高、(3) 高、(4) 低、(5) 低、(6) 高

[問 5] d^5 高スピンはヤン・テラー変形によるエネルギーの利得がない。一方、 d^4 高スピンはエネルギーの利得がある。

[問 6] (1) 結晶場あるいは配位子場分裂の大きさの順に従って配位子を序列化したもの

(2) 環状構造を与える多座配位子

(3) 正八面体錯体の中心金属 (イオン) に想定される混成軌道。 $\pm x, \pm y, \pm z$ を等価とする結合手を与える。

(4) 正方形錯体の中心金属 (イオン) に想定される混成軌道。 $\pm x, \pm y$ を等価とし、 z 成分を持たない。

(5) 錯体において金属側から配位子側へ電子対の提供される化学結合の様式。カルボニル錯体で金属中心が $d\pi-p\pi$ の可能な d 電子対を持つときカルボニルの π^* 軌道へ配位結合型 π 結合が生成する。すなわち、 σ 結合 $L \rightarrow M$ と、 π 結合 $M \rightarrow L$ からなる二重結合を描くことができる。