

- (1) 教科書にある。まず、等電子かつ  $sp^3$  混成であることをいう。次に、VSEPR を使う。
- (2) 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、 $NCl_3$  ではやや  $109.5$  度よりも狭く、 $SCl_2$  では  $109.5$  度よりもかなり狭い。

2.3. 入射エネルギー、 $21.2 \text{ eV}$ ; 放出電子のエネルギー、 $7.18 \text{ eV}$ 。ゆえに、 $IE(Kr) = 14.0 \text{ eV}$ 。

### 【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、真空下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ので、ボ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。

例題 3.9.(1) 体心立方格子 (2) 2個 (3) 122。  $w/V = d$ ; なお、単位換算における桁に注意のこと。

3.4.  $w/V = d$  から、 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

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

### 【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  $a = 5.42 \text{ \AA}$ 。  $r = a \times \sqrt{2}/4 = 1.92 \text{ \AA}$ 。

[例題 5.14] 標準起電力が、 $2.273 \text{ V}$  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  $\Delta G^\circ$  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  $1.23 \text{ V}$  ( $-\Delta G^\circ = nFE^\circ$ )。