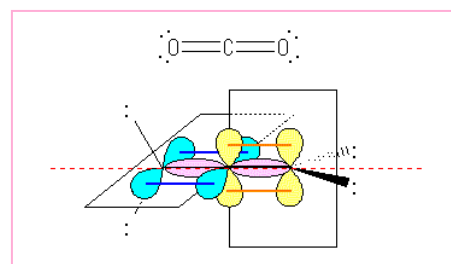


- (1) (1) 金属は T 上昇とともに ρ 上昇 (比例的に)、半導体は ρ 減少 (指数関数的に)。
 (2) ギャップの有無について、価電子帯と伝導帯の間で、金属では **gapless**、半導体では **gapped**。
 (3) 金属は周期表で左・下側にある陽性元素、非金属は周期表で右・上側にある陰性元素。
 元素単体からなる真性半導体は、両者の境界に存在する。

(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。 π 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 π 結合となる。 σ 結合は x 成分だけを混成させているために、結合角は 180° である。右図は CO_2 の π 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° 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° 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、 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。

例題 3.9. (1) 体心立方格子 (2) 2 個 (3) 122 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}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 $a = 5.42 \text{ \AA}$ 。 $r = a \times \sqrt{2}/4 = 1.92 \text{ \AA}$ 。