無機化学　演習問題 No.4 解答例

1.

(1) ^6S　　(2) ^4F　　(3) ^2D　　(4) ^3P

2.

(1) ^3F　　(2) ^5D　　(3) ^6S

3.

(1)　電子 1 つであるから、^2S

(2)　l_1=1 と l_2=1 で L=2、S=0 だけなので、^1D

l_1=1 と l_2=0 で L=1、S=1 だけなので、^3P

l_1=0 と l_2=0 で L=0、S=0 だけなので、^1S

基底状態は、^3P

4.

(1) B^+:[He]$2s^2$、l_1=0 と l_2=0 で L=0、S=0 だけなので、^1S

(2) B^+:[Ne]$3s^1$、l_1=0 で L=0、S=1/2 だけなので、^2S

(3) Ti^{2+}:[Ar]$3d^2$、

l_1=2 と l_2=2 で L=4、S=0 だけ　⇒　$1G$

l_1=2 と l_2=1 で L=3、S=1 だけ　⇒　$3F$基底状態

l_1=1 と l_2=1 で L=2、S=0 だけ　⇒　$1D$

l_1=1 と l_2=0 で L=1、S=1 だけ　⇒　$3P$

l_1=0 と l_2=0 で L=0、S=0 だけ　⇒　$1S$

(4) Ag^+:[Kr]$4d^{10}$、L=0、S=0 だけなので、^1S

5.

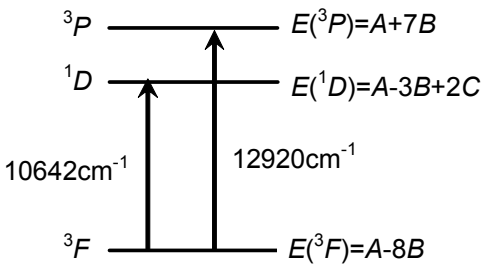
左図の関係より、

$(A\text{-}3B+2C)\text{-}(A\text{-}8B)= 10642$　　(1)

$(A+7B)\text{-}(A\text{-}8B)= 12920$　　(2)

(2)式より、B=861cm^{-1}

この結果を(1)に代入して、C=3169cm^{-1}



6.

(1) low spin Rh^{3+}:[Kr]$4d^6$ より、$^1A_{1g}$　(田辺-菅野図で、低スピンは折れ曲がり部分から右側)

(2) Ti^{3+}:[Ar]$3d^1$ より、D⇒E_g+T_{2g} より、$^2T_{2g}$

(3) high spin Fe^{3+}:[Kr]$4d^5$ より、$^6A_{1g}$

7.

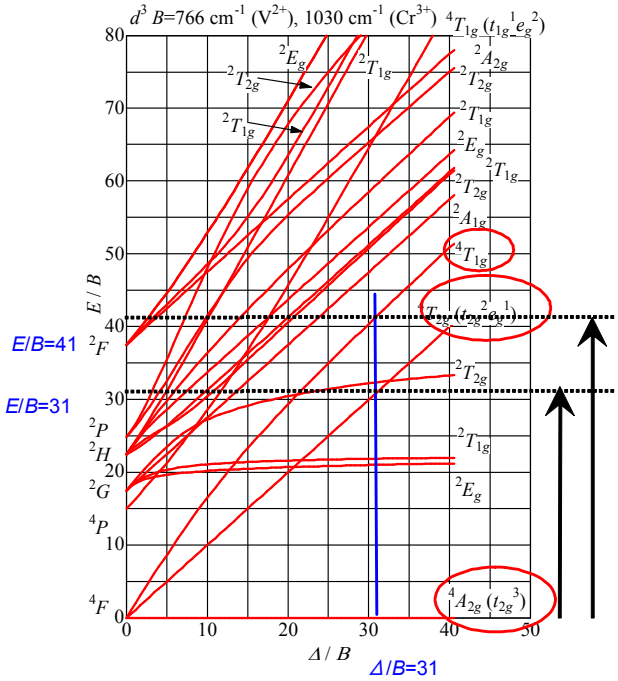
Cr^{3+}:[Ar]$3d^3$ より、八面体場での基底状態は $^4A_{2g}$

①、②、③の遷移強度はそれ程で大きくないので、ラポルテ禁制でスピン許容と考えられる。④は CT 遷移。

考えられる遷移は、$^4A_{2g}$⇒$^4T_{2g}$、$^4A_{2g}$⇒$^4T_{1g}$、$^4A_{2g}$⇒$^4T_{2g}$

①：17094cm^{-1}、②：18868cm^{-1}、③：21740cm^{-1}、④：35714cm^{-1} とする。

①と③の比:21740/17094=1.27

Δ_o/B=31。このとき、E/B(①)=31、E/B(③)=41　であるから、B=(530+551)/2=541cm^{-1}。β=B/B_o=0.53。

図より、①は　$^4A_{2g}$⇒$^4T_{2g}$、②は　$^4A_{2g}$⇒$^4T_{1g}$、③は　$^4A_{2g}$⇒$^2T_{2g}$($^4T_{2g}$と$^2T_{2g}$によるクロス緩和か？)