

無機化学期末試験 web 版 担当: 石田 2022 年 2 月 1 日 1 限  
 試験時間は 70 分とし、この時間経過後に G Classroom に提出すること。  
 答案の様式は、これまで宿題などで提出してきた方法のいずれでも良い。  
 提出時間が著しく遅い場合には当方から問い合わせることがある。

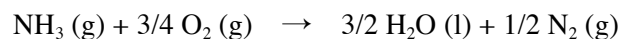
解答には考え方や導出を記すこと。答をポツンと書いても評価しない。  
 原子番号と元素記号の対応は、 $Z=1$  から 36 まで順に以下の通りである。  
 H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti,  
 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr.

【1】 次の分子の構造を予測せよ。

- (1)  $\text{CH}_3^+$  (メチル陽イオン)      (2)  $\text{SO}_2$   
 (3)  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$       (4)  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

【2】 (1) 四塩化炭素  $\text{CCl}_4$  中の炭素の混成状態は何と呼ばれるか。  
 (2) C-Cl 結合には極性がある。 $\text{CCl}_4$  は極性分子か。  
 (3) 結合角  $\angle\text{Cl-C-Cl}$  を  $\theta$  とするとき、 $\cos \theta$  はいくらか。C-Cl の一つを  $x$  軸にとり、もう一つを  $xy$  面に置くと考えやすいだろう。

【3】  $\text{NH}_3$  の酸化反応 (次式) を利用した燃料電池について、 $25^\circ\text{C}$  標準状態における以下の問 (a), (b), (c) の理論値を求めよ。



- (a) この反応によって取り出すことのできる電気的な仕事。  
 (b) この電池の起電力。  
 (c) 反応熱に対する電気的仕事の割合 (電池の「効率」ともいう)。  
 ただし、 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とし、以下のデータを使うこと。

$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16.38 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -237.18 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

【4】  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}^-$  の分子軌道準位は次のように表される。ただしエネルギー準位の高低を  $<$  や  $=$  で示している。次の問いに答えよ。

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px}^* = \pi_{2py}^* < \sigma_{2pz}^*$$

- (1)  $\text{NO}^-$  の電子配置を記せ。  
 (2)  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}^-$  の結合次数を求め、どの結合が最も強いかを答えよ。

【5】 1 mol の  $\text{NaCl}$  結晶におけるイオン間のポテンシャルエネルギーは、

$$U = -N_A \left( \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Be^2}{r^n} \right) \quad \text{①}$$

で与えられる。ここで、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $r$  はイオン間距離、 $n$  はボルン指数、 $B$  はイオン間の反発力を反映する定数である。また、 $M$  はマーデルング定数であり、 $\text{NaCl}$  では、

$$M = \boxed{\phantom{000000}} + \dots \quad \text{②}$$

という級数で表される。

- 1) ①式を用いて、 $\text{NaCl}$  結晶の 1 mol あたりの格子エネルギーが、

$$U_{\text{lat}} = \frac{N_A M e^2}{4\pi\epsilon_0 r_e} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

となることを導け。ただし、 $r_e$  は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の平衡イオン間距離である。

- 2)  $\text{NaCl}$  結晶の構造を描き、結晶構造において一つの  $\text{Na}^+$  とその最近接から第 3 近接までのイオンとのクーロン力を考えることにより、②式の級数の第 3 項までを導け。

【6】 チタン酸バリウムは化学式  $\text{BaTiO}_3$  で表わされる、ペロブスカイト構造をもつ人工鉱物であり、コンデンサの充填材として使用されている。

- (1) 結晶格子を描いて、この誘電材料としての挙動の原理を説明せよ。  
 (2)  ${}_{56}\text{Ba}$  を  ${}_{20}\text{Ca}$  に置換したら、誘電性はどのように変化するか。理由を添えて予想せよ。(なお、評価のポイントは正解ではなく論理におく)

【7】 次の語句を 2 行程度で説明せよ。絵を使ってよい。

- (1)  $\beta$  崩壊      (2) 有効原子番号      (3) ランタノイド収縮  
 (4) HSAB      (5)  $\delta$  結合      (6) (吸収スペクトル) スピン禁制  
 (7) バンドギャップ      (8) *fac* と *mer* 異性      (9) 逆配位 (逆供与)  
 (10) ヤーン・テラー変形      (11) キレート効果      (12) スピנקロスオーバー