

無機化学期末試験 web 版 担当: 石田 2022年2月1日1限

(以下は略解メモであり、答案としては図解や考え方を添える必要あり)

【1】

- (1) CH_3^+ 正三角形 (2) SO_2 く の 字型
 (3) $[\text{CoCl}_6]^{3-}$ 正八面体 (4) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 直線 で 両端 平面 は 直交

【2】 (1) sp^3 混成

(2) 無極性分子

(3) $-1/3$ (ベクトル和が原点。x成分だけ考えると $3x+1=0$)

【3】

燃料電池 理工系化学基礎 p.164; プロパン燃料電池の例が演習4; 水素燃料電池 化生演習第一
 参考: アンモニア燃料電池の起電力 1.17 V, 効率 89% 出典: 例えば、太田、GS Yuasa Tech Rep
 2005.2.1. ほか

題意の反応について、 $\text{NH}_3 \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$ ゆえ、 $n=3$ である。

単体の標準生成エンタルピーと自由エネルギーはゼロであるから、

$$\Delta_r G^\circ = 3/2 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = (3/2)(-237.18) - (-16.38) \text{ kJ mol}^{-1} = -339.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$

起電力は $E^\circ = -\Delta_r G^\circ/nF = 1.17 \text{ V}$

$$\Delta_r H^\circ = 3/2 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = (3/2)(-285.84) - (-46.11) \text{ kJ mol}^{-1} = -382.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

効率は $\varepsilon = \Delta_r G^\circ/\Delta_r H^\circ = 0.887$

(a) $W = nFE^\circ = -\Delta_r G^\circ = -339.39 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) $E^\circ = 1.17 \text{ V}$

(c) $\varepsilon = 0.887$

【4】

(1) 電子数が16個であることを注意して、

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

(2) B.O.順に NO: 2.5, NO^+ : 3, NO^- : 2 ゆえ、 NO^+ が最強。

【5】

(1) $\frac{dU}{dr} = -N_A \left(-\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nBe^2}{r^{n+1}} \right) = 0$ これを満たす r が r_c であるから、

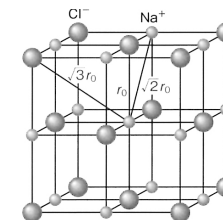
$$\frac{Be^2}{r_c^n} = \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \frac{1}{n} \quad \text{これを } U \text{ の式に代入すると, } U_0 = -\frac{N_A Me^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

さらに、 $U_{\text{lat}} = -U_0$ である。

(2) 右図参照

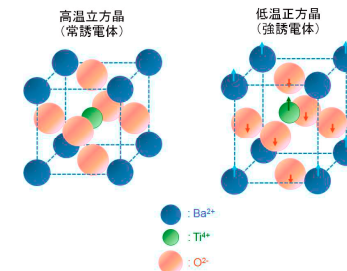
イオンから受けるポテンシャルエネルギーは、

$$U_{\text{NaCl}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots \right)$$



【6】

(1) 変位型強誘電体。高温相 (= 常誘電体) では自発的に整列する永久双極子を持たないが、キュリー温度 (T_c 、相転移温度) 以下の温度では結晶が縦長に変形し、正負のイオンが相対的に変位するため自発分極が発生する。



(2) Ti^{4+} より Ba^{2+} の方がイオン半径は大きいので、変位するイオンの側が Ti^{4+} 、ホスト格子を与える方が Ba^{2+} であろう。小さい Ca^{2+} によりホスト側が収縮すれば、 Ti^{4+} の可動域は減る。従って強誘電性が発現しにくくなるかキュリー温度が低下する。

【7】

- | | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| (1) β 崩壊 | 電子放出の核壊変 (ことわりなければ β^- 崩壊) |
| (2) 有効原子番号 | 18電子で安定化する性質を示すための総電子数 |
| (3) ランタノイド収縮 | 4f ブロック右へまたは過ぎると原子半径が減少 |
| (4) HSAB | 硬い・柔らかい同士に見られる酸塩基安定性 |
| (5) δ 結合 | 結合軸方向から見て節面が2枚直交した結合 |
| (6) スピン禁制 | 弱い吸収、スピン保存則に反するから |
| (7) バンドギャップ | 価電子帯と伝導帯の間、禁制領域 |
| (8) <i>fac</i> と <i>mer</i> 異性 | 8面体配位異性構造で、それぞれ面型と子午線型 |
| (9) 逆配位 (逆供与) | 中心金属から配位原子への π 電子供与 |
| (10) ヤーン・テラー変形 | 対称性を低下してエネルギーを安定化する変形 |
| (11) キレート効果 | 多座配位マクロサイクルに見られる安定性 |
| (12) スピנקロスオーバー | 熱や光などでスピン状態をスイッチする現象 |