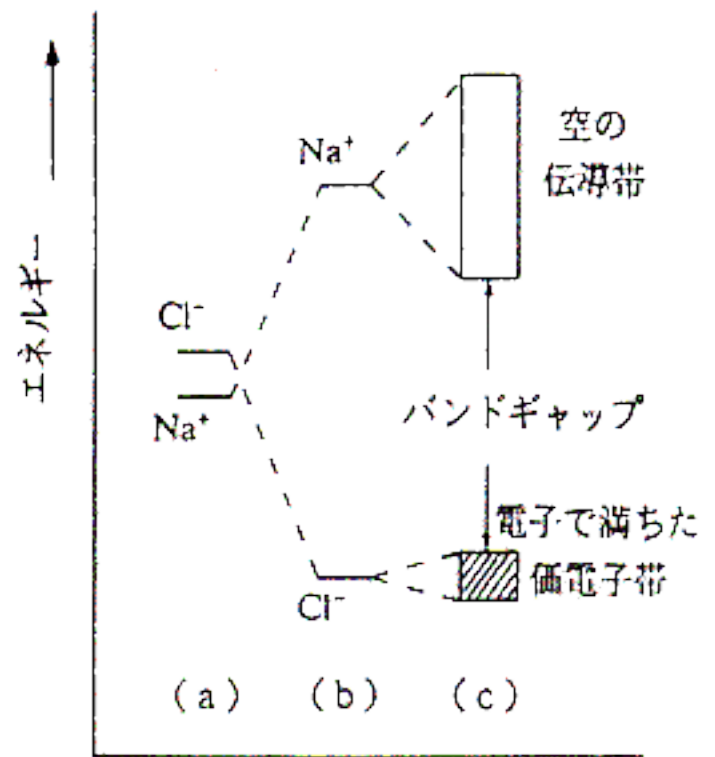


[無機化学 I I] (全 2 題)

[問題 1]

右図はNaCl固体のエネルギー準位を、Na<sup>+</sup>イオンとCl<sup>-</sup>イオンのエネルギー準位から段階的に導き出すための概念図である。(a)は自由イオンのエネルギー準位、(b)は固体中の静電的効果を考慮したもの、(c)はさらに軌道の重なりによるエネルギーバンドの形成を考慮したものである。



問A 図に示すように、NaClの伝導帯、価電子帯は、それぞれNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>のある電子軌道に由来するが、それらの電子軌道は何か。「伝導帯：Na<sup>+</sup> 1s」のように記せ。

問B (a)から(b)に至る過程では固体中の各イオン位置に働く静電ポテンシャルが考慮されている。この過程でNa<sup>+</sup>のエネルギーが上昇し、Cl<sup>-</sup>のエネルギーが下降するのはなぜか簡潔に記せ。(70字程度)

問C (c)において、伝導帯のエネルギー幅が価電子帯のエネルギー幅よりも大きいのはなぜか、簡潔に記せ。(70字程度)

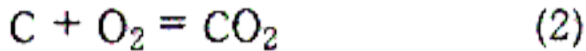
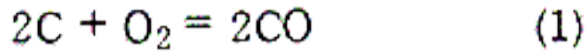
問D 非金属固体においても、金属固体と同様にエネルギーバンドが形成されているという考え方は、固体の性質を説明するうえでしばしば必要になってくる。それに関連する下記の項目(ア)、(イ)の何れか1つについて、知るところを簡潔に記せ。(100字程度)

(ア) CdSやTiO<sub>2</sub>を用いた光酸化還元反応

(イ) Siの電気抵抗の温度変化

## [問題2]

図1の実線は、反応に関与する酸素分子が1molあたりのCOおよびCO<sub>2</sub>の標準生成ギブスエネルギー $\Delta G_1^0$ 、 $\Delta G_2^0$ を、温度に対して示したものである。



25℃における $\Delta G_1^0$ 、 $\Delta G_2^0$ はそれぞれ $-274.4\text{kJ/mol}$ 、 $-394.4\text{kJ/mol}$ 、また2500℃における $\Delta G_1^0$ は $-716.5\text{kJ/mol}$ である。

問A 同じく酸素分子が1molあたりの $2CO + O_2 = 2CO_2$  (反応(3))の標準生成ギブスエネルギー $\Delta G_3^0$ は、図1の点線のうちどれに当たるか。aからeの記号で答えよ。

問B 反応(3)の化学平衡を用いて、気相の平衡酸素分圧を調節することができる。以下の枠内をうめよ。

反応(3)において、絶対温度 $T(\text{K})$ における無次元の平衡定数 $K_3$ と $\Delta G_3^0$ の間には、気体定数 $R(\text{J/molK})$ を用いると、①の関係が成り立つ。

一方、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>それぞれの分圧 $P_{CO}$ 、 $P_{CO_2}$ 、 $P_{O_2}$ 、および標準状態の圧力 $P^0$ を用いると、平衡定数 $K_3$ は②と表せる。

したがって、COとCO<sub>2</sub>のモル比 $n(\text{CO}_2)/n(\text{CO}) = x$ 、および $\Delta G_3^0$ を用いると、温度 $T$ での $P_{O_2}$ は③と表せる(ただし、固体Cの析出は考えなくてよい)。すなわち、 $P_{O_2}$ が $P_{CO}$ 、 $P_{CO_2}$ に比べて小さいときは、COとCO<sub>2</sub>の混合比を調節すれば、望みの平衡酸素分圧が得られることになる。

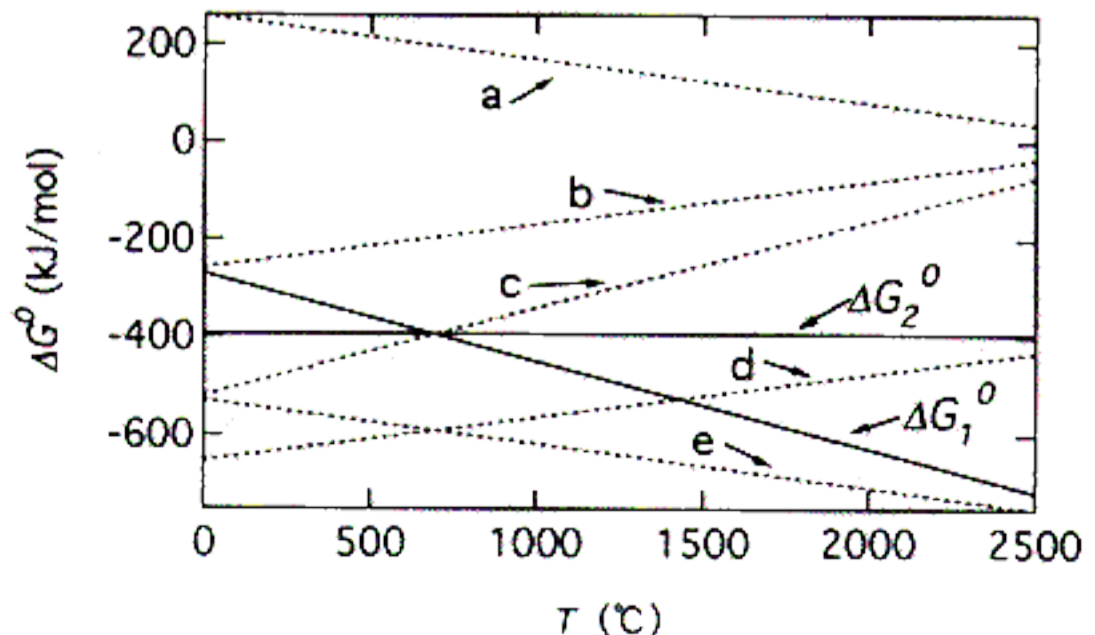


図1

図2は主として反応(3)を利用して決定された、全圧1 atmにおけるFe-O系の平衡状態図である。図中の点線は平衡酸素分圧(Torr)を示す。

問C 図中Aなどの領域で平衡酸素分圧を示す線が、組成によらず温度一定になるのは何故か、説明せよ。

問D 図中B、C、Dの各点において共存する相を記せ。

問E  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成が30%の試料(図中↓印)を排気した小容積の容器に封入し、1600℃に温度をあげたあとゆっくり400℃まで冷却した。この冷却過程でどのような相変化がみられるか、共存する凝縮相(固相および液相)、凝縮相の酸素組成、および平衡酸素分圧などの観点から説明せよ。ただし試料は各温度で熱平衡に達しているものとする。

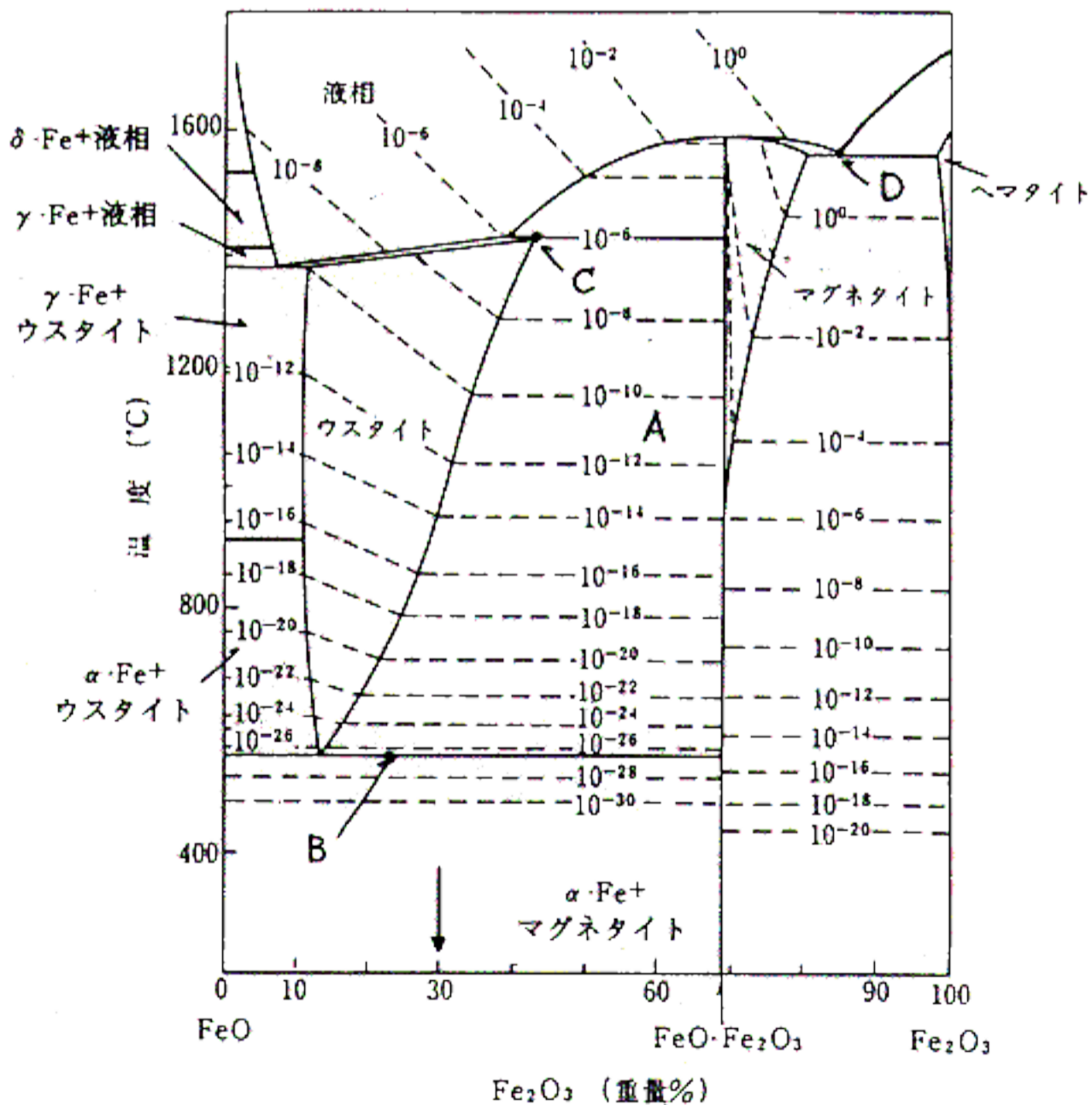


図2 Fe-O系の平衡状態図