

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

下図 a, b, c はどれも XY 型イオン結晶である。ただし黒丸が陽イオン, 白丸が陰イオンで, 各イオンの大きさは等しく描いてある。以下の問に答えよ。

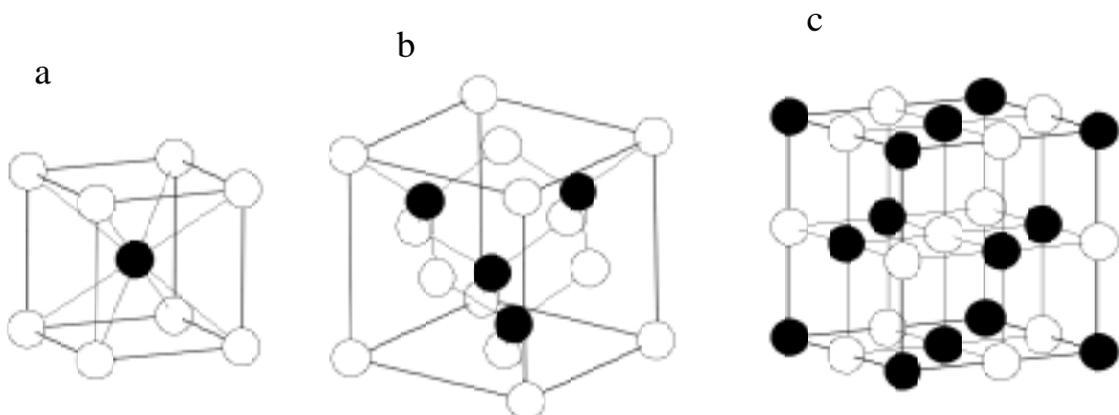
問 A a, b, c の構造の名称を答えよ。

問 B それぞれの結晶構造で, 陽イオンは陰イオンに何配位されているかを答えよ。

問 C 3 つの図で陰イオンの大きさが等しいとしたとき, 陽イオンが一番大きいと思われるのはどの構造か。また, 一番小さいと思われるのはどれか。

問 D a, b, c の構造において, X, Y イオンをそれぞれ半径 r_X, r_Y の剛体球として, 両者が接する最小の半径比 r_X / r_Y の半径を求めよ。

問 E b の構造において, 格子定数が 0.543nm , X の原子量が 65.4 , Y の原子量が 32.1 のときの比重を有効数字 3 桁でもとめよ。ただし, アボガドロ数を 6.02×10^{23} とする。



(無機化学 I・3 枚中の 2 枚目)

[問題 2] 以下の文章を読んで問に答えよ。ただし，ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 [\text{C/mol}]$ ，気体定数 $R = 8.32 [\text{J}(\text{mol K})^{-1}]$ を用いてよい。

水溶液中の以下の化学反応を考える。



このとき生成物 (C および D) の自由エネルギーから，反応物 (A および B) の自由エネルギーを差し引いた自由エネルギー変化 ΔG を求めよう。

今，水溶液中における混合系としての A, B, C, D の化学ポテンシャル $\mu_A, \mu_B, \mu_C, \mu_D$ は，純粋な A, B, C, D の化学ポテンシャル $\mu_A^0, \mu_B^0, \mu_C^0, \mu_D^0$ とそれらの混合系での活量 a_A, a_B, a_C, a_D を用いて以下のように表せる。

$$\begin{cases} \mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A \\ \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln a_B \\ \mu_C = \mu_C^0 + RT \ln a_C \\ \mu_D = \mu_D^0 + RT \ln a_D \end{cases} \quad (2)$$

これらを用いて，

$$\Delta G = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B) = \Delta G_0 + RT \ln \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

となる。一般に溶液中で，活量 $a_i (i = A, B, C, D)$ は，活量係数 $\gamma_i (i = A, B, C, D)$ とモル濃度 $x_i (i = A, B, C, D)$ の積で表されるが，今，理想溶体を仮定し，活量係数 $\gamma_i (i = A, B, C, D) = 1$ (Raoult の法則) とすると， $\boxed{\text{ア}}$ は $x_i (i = A, B, C, D)$ で表され $\boxed{\text{イ}}$ となる。

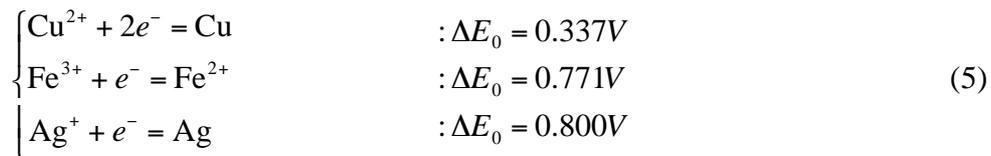
この反応(1)が酸化還元反応の場合を考え，電子のやりとりがある場合に拡張すると，式(3)はこの反応の酸化還元電位 ΔE を表す Nernst の式となり，標準酸化還元電位 ΔE_0 を用いて以下のように表される。

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{nF} = \Delta E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

(無機化学 I・3 枚中の 3 枚目)

ここで、(1)式が化学平衡にある場合、 $\Delta G = 0$ となるから、標準自由エネルギー変化 $\Delta G_0 = -nF\Delta E_0$ は式(1)の化学平衡定数 K によって表すことができる。

また、標準水素電極を基準とした標準酸化還元電位 (1 atm, 298K) の例を適当な単極反応に対して以下に示す。



問 A 上の文章中の ア イ に適当な式を入れ、 ΔG_0 と K との関係式を求めよ。

問 B 電解膜によって隔てられ、白金電極を浸けた硫酸鉄水溶液 (Fe^{3+} と Fe^{2+} の混合状態) と銅電極 (100g) を浸けた硫酸銅水溶液がある (1 atm, 298K)。これらの電極間の電位差を測定した。この電池の反応式を記し、この電池の起電力を求めよ。電池が寿命になったときの平衡定数 K を有効数字 2 桁で求めよ。

問 C 電解膜によって隔てられ、白金電極を浸けた硫酸鉄水溶液と銀電極を浸けた硝酸銀水溶液がある (1 atm, 298K)。これらの電極間の電位差を測定した。この反応式を記し、その酸化還元電位を求めよ。

問 D 問 C において、水溶液中の Ag^+ 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} の初期モル濃度 $[\text{Ag}^+]_0$ 、 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0$ をそれぞれ 0.5mol/l、0.0mol/l、0.5mol/l として、化学平衡に達したときの平衡定数 K の値および濃度 $[\text{Ag}^+]$ 、 $[\text{Fe}^{3+}]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ を有効数字 2 桁で求めよ。