［無機化学 II（専門）］（全 2 題）

［問題 1］ 水溶液中の酸化還元反応，イオンの水和状態に関する以下の問 A，B に答えよ．

問 A　銅の還元電位図（標準状態）を図 1 に示す．(1) ～ (3)に答えよ．必要ならば，電気素量 e=1.60×10^{-19} C，アボガドロ定数 N=6.02×10^{23} mol^{-1}，ボルツマン定数 k=1.38×10^{-23} J K^{-1} を用いよ．

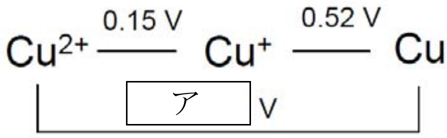

図 1　銅の還元電位図

(1)　図 1 中の $\boxed{\text{ア}}$ に当てはまる数値を答えよ．

(2)　次の文章中の①の｛　｝については適切なものを選択し，$\boxed{\text{イ}}$ には当てはまる数値を有効数字 2 桁で答えよ．

標準状態において，2Cu^{+} → Cu + Cu^{2+} は ①｛発熱，吸熱｝反応であり，1 mol の Cu^{+} が反応するときの自由エネルギー変化は $\boxed{\text{イ}}$ J である．

(3)　塩化銅(Ⅰ) CuCl は難溶性の塩で，その 25 ℃における溶解度積を 2.50×10^{-7} mol^{2} L^{-2} とする．反応 Cu + Cu^{2+} + 2Cl^{-} $\rightleftarrows$ 2CuCl の 25 ℃における平衡定数を，有効数字 2 桁で求めよ．ただし，0 ℃を 273 K とする．

問 B　次の文章を読み，(1)～(6)に答えよ．

Cu^{2+}イオンに水分子が正八面体型に配位するとCu^{2+}イオンの 3d 軌道は t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂する（図 2 (b)）．このエネルギー分裂幅をΔとする．Cu^{2+}イオンの 3d 電子占有数は 9 であるので，Cu^{2+}イオンの 3d 電子は t_{2g} 軌道に $\boxed{\quad ウ \quad}$ 個，e_g 軌道に $\boxed{\quad エ \quad}$ 個配置する．これにより電子系のエネルギーは $\boxed{\quad オ \quad}$ Δ だけ減少する．

実際には，xy 面内の水分子–Cu^{2+}イオン間距離を z 方向の水分子–Cu^{2+}イオン間距離に対して縮めるように八面体が歪むことで，t_{2g} 軌道と e_g 軌道はさらに分裂している（図 2 (c)）．このエネルギー分裂幅をそれぞれδ, δ'とする．これらの軌道に電子が再配置することにより，電子系のエネルギーはさらに減少する．これを $\boxed{\quad カ \quad}$ 効果とよぶ．

(1)　文章中の $\boxed{\quad ウ \quad}$ ～ $\boxed{\quad オ \quad}$ に適切な数字を，$\boxed{\quad カ \quad}$ には語句を入れよ．

(2)　Cu^{2+}イオンに水分子が正八面体型に配位する場合，図 3 の(a)～(e)の 3d 軌道はそれぞれ図 2 の (i) または (ii) のいずれの準位に属するか答えよ．

(3)　Cu^{2+}イオンに水分子が歪んだ八面体型に配位する場合，図 3 の(a)～(e)の 3d 軌道はそれぞれ図 2 の (iii) ～ (vi) のいずれの準位に属するか答えよ．

(4)　$\boxed{\quad カ \quad}$ 効果まで含めた結晶場の安定化エネルギーを，エネルギー分裂幅 Δ, δ, δ' のうちから適切なものを用いて表せ．

(5)　3d 電子占有数が 8 である Ni^{2+}イオンに水分子が配位したとき，八面体型構造をとる．このとき，上述の歪みは生じるか．また，その理由を 50 字程度で書け．

(6)　Ni^{2+}イオンに CN^-が配位したとき，どのような構造をとるか．また，その理由を 100 字程度で書け．

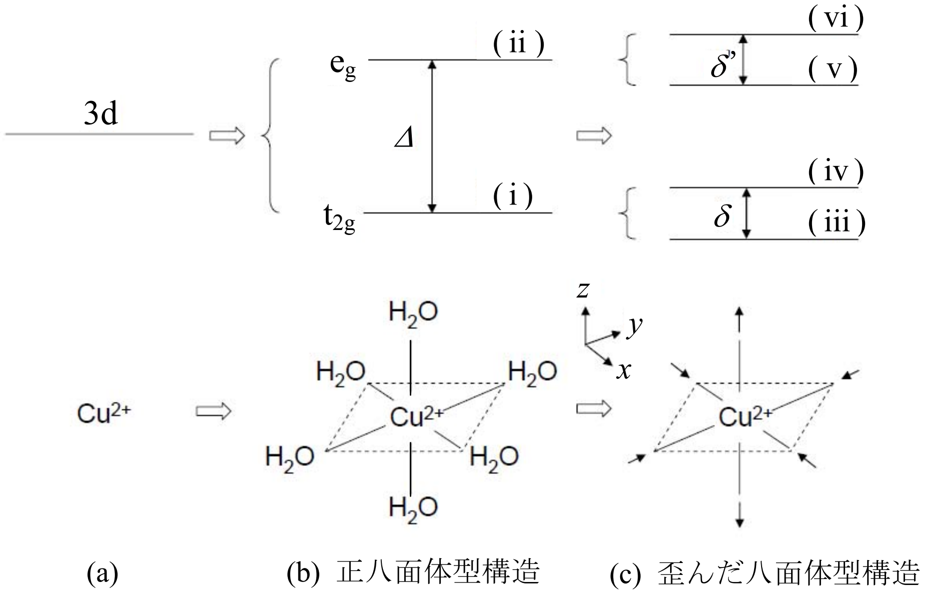

図 2　Cu^{2+}の水和構造（下）と対応する 3d 電子のエネルギー準位（上）の模式図

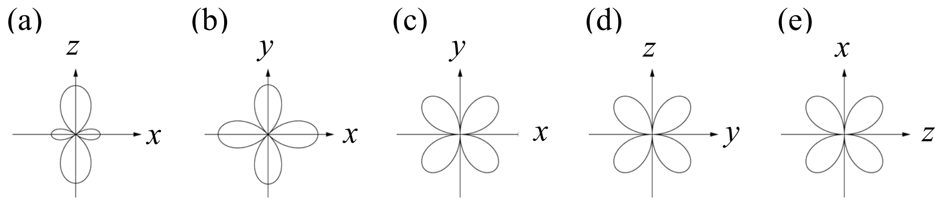

図 3　五つの 3d 軌道

［問題 2］　次の文章を読み，問 A～C に答えよ．

図 4(a) に示すような N 個（N は十分大きいとする）の格子点に原子が完全につまった結晶のことを完全結晶とよぶ．実際の結晶では様々なタイプの格子欠陥が生じることが知られている．いま，温度 T で熱力学的平衡状態にあり，欠陥濃度が非常に低いときを考える．

まず，N 個の格子点をもつ完全結晶から図 4(b) に示すような空孔が n 個生じるとする．このとき，抜けていった原子を考慮しないとすると，空孔の配置の組み合わせの数 W は，N と n を用いて，

W = (　　　Ⅰ　　　)　　　　　　　　　　　　　　　①

と表すことができる．このとき，ボルツマンの原理によって，配置のエントロピー変化ΔS_cは，W を用いて，

ΔS_c = (　　　Ⅱ　　　)　　　　　　　　　　　　　　　②

と表すことができる．自由エネルギー変化ΔG は，空孔を 1 個つくるのに必要なエネルギー ε と ΔS_c，T を用いて，次の式で表される．

ΔG = (　　　Ⅲ　　　)　　　　　　　　　　　　　　　③

式③は，式①，②と，スターリングの公式 $\ln N! = N\ln N - N$ を用いると，

ΔG = (　　　Ⅳ　　　)　　　　　　　　　　　　　　　④

と変形することができる．

次に，図 4(c) は，原子が格子点から格子間位置（N 個あるとする）に移動し，空孔と格子間原子が対になって生成しているとする．このような欠陥を［　ア　］欠陥とよぶ．この一対の欠陥をつくるのに必要なエネルギーをε'とすると，対の数が n 個のとき，自由エネルギー変化$\Delta G'$は，式④のように書くと，

$\Delta G'$ = (　　　Ⅴ　　　)　　　　　　　　　　　　　　　⑤

と表される．平衡条件では自由エネルギーが極小になるという条件を式⑤に適用すると，空孔の割合 n/N は，$n \ll N$ より，

n/N = (　　　Ⅵ　　　)　　　　　　　　　　　　　　　⑥

と表される．

問 A　文章中の(　Ⅰ　)～(　Ⅵ　)に適切な式を，$\boxed{\text{ア}}$ には語句を入れよ．(　Ⅴ　), (　Ⅵ　)については導出過程も示せ. ボルツマン定数は k としてよい.

問 B　$\varepsilon' = 1.80 \times 10^{-19}$ J としたとき，1000 K における空孔の割合 n/N を有効数字 2 桁で求めよ．必要ならば，$k = 1.38 \times 10^{-23}$ J K^{-1} を用いよ.

問 C　図 5 に示すような $M_{1\text{-}x}O$ $(0 < x < 1)$の組成で表される仮想的な二次元酸化物を考える．空孔は金属原子 M に生じ，格子間原子はないものとする．空孔濃度が高いときには空孔間の相互作用 E_v が無視できなくなる．いま，E_v が正(クーロン斥力)であると仮定する．このとき，低温では空孔が規則正しく配列した構造が発現すると考えられる．x = 1/2，1/4，1/8 のそれぞれの場合に期待される空孔の規則配列構造のうち，四回対称性をもつものを，●と○を使って図示せよ(□は省略してもよい)．また，単位格子を，その図の中に実線で示せ.

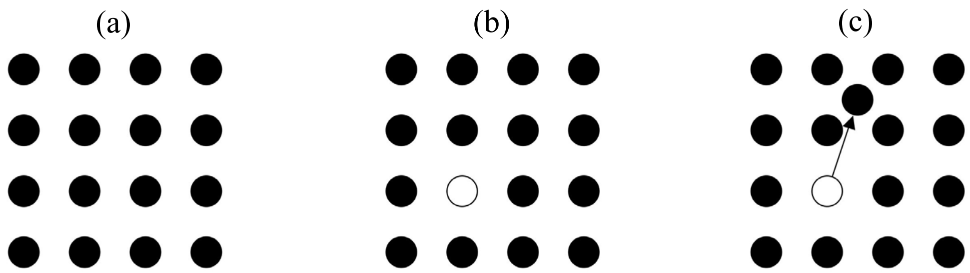

図 4　(a) 完全結晶と(b)，(c) 格子欠陥モデル.
ここで，●は原子，○は空孔を示す.

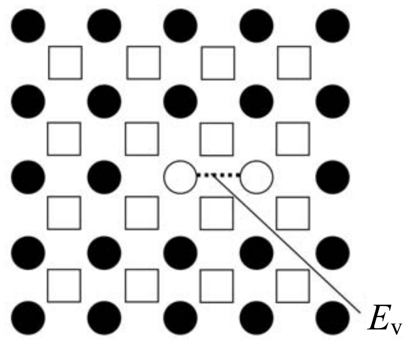

図 5　$M_{1\text{-}x}O$ の結晶構造. □は酸素原子，
●は金属原子，○は空孔を示す.