

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~C に答えよ.

遷移金属イオンに六つの配位子が $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 方向から配位して正八面体型錯体を形成するとき, d 軌道は三重に縮退した d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 軌道 (t_{2g} 軌道) と二重に縮退した $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 軌道 (e_g 軌道) の二つに分かれる (図 1). 中心金属イオンが有する d 電子数を m とすると, $m \leq 3$ の場合, 錯体の結晶場安定化エネルギーは結晶場分裂エネルギー Δ_0 を用いて (I) と表される. $4 \leq m \leq 7$ の場合, (II) の規則によれば, 電子は可能なかぎりスピン対をつくらないように軌道を占有してゆく. このような電子配置をとる錯体を (III) スピン錯体と呼ぶ. (III) スピン錯体における, $m = 4$ の場合の結晶場安定化エネルギーは, Δ_0 を用いて (IV) と表される. しかし, e_g 軌道に入るのに要するエネルギーが, t_{2g} 軌道内で電子対を形成するエネルギーに比べて { (あ) (a) 大きく (b) 小さく } なる場合には, (II) の規則が成り立たなくなり, 電子がスピンを反平行にして対をつくる配置をとる. このような錯体を (V) スピン錯体と呼ぶ.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ は黄色を示す. 一方, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ は紫色を示す. この色の違いは, Cl^- 配位子がもたらす結晶場分裂エネルギーが NH_3 配位子による結晶場分裂エネルギーよりも { (い) (a) 大きく (b) 小さく } , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 錯体が $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 錯体よりも { (う) (a) 長い (b) 短い } 波長の光を吸収するためである.

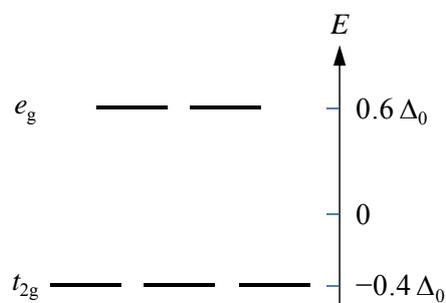


図 1 正八面体型錯体における遷移金属イオンの d 軌道のエネルギー

問 A 上記の文章の中の (I) ~ (V) に入る適当な語句または数式を記入せよ。
また、(あ) ~ (う) については適当な選択肢の記号を記せ。ただし、 t_{2g} 軌道のエネルギーと e_g 軌道のエネルギーの加重平均をエネルギーのゼロ点とする。

問 B e_g 軌道のエネルギーが t_{2g} 軌道のエネルギーよりも高くなる理由を簡潔に答えよ。

問 C d 電子のスピンに起因する常磁性のモル磁化率は、キュリーの法則に従い、

$$\chi_p = N_A \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3 k_B T} \quad (1)$$

と表される。ここで N_A はアボガドロ数、 g はランダウの g 因子、 μ_B はボーア磁子、 k_B はボルツマン定数、 S は全スピン角運動量量子数である。

(1) 式と以下の数値を用いて、正八面体型錯体である $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の 300 K におけるモル磁化率を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、配位子による反磁性は考慮しないものとする。

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad g = 2.00,$$

$$\mu_B = 9.27 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}, \quad k_B = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$$

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~H に答えよ.

0.5 mol L⁻¹ の硫酸に浸され, 1 bar の水素ガスにさらされた Pt 電極と, 1 mol L⁻¹ の ZnSO₄ 水溶液に浸された Zn 電極から電池を構成したところ (図 2), 0.76 V の電位差が生じた. また, 1 mol L⁻¹ の NaOH 水溶液に浸され, おのおの 1 bar の酸素ガスと 1 bar の水素ガスにさらされた Pt 電極から電池を構成したところ (図 3), 1.23 V の電位差が生じた. 反応はすべて標準状態で進行するものとする. ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とし, 数値は有効数字 2 桁で答えよ.

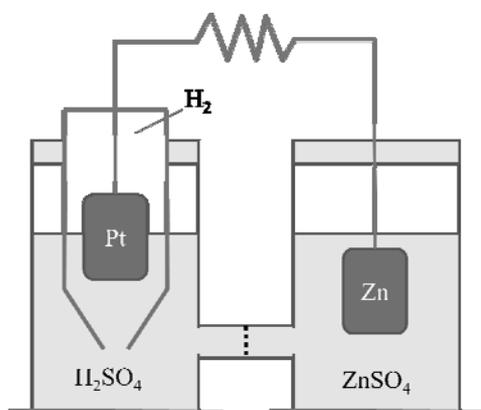


図 2 水素電極と Zn 電極から構成された電池

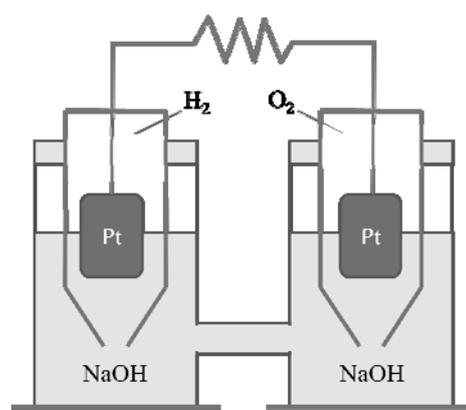


図 3 水素電極と酸素電極から構成された電池

問 A 図 2 の正極および負極で進行する反応を式で答えよ.

問 B $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ の標準還元電位を求めよ.

問 C 水素電極として Pt を用いる理由を 30 字程度で記せ.

問 D 図 3 の正極では $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (標準還元電位: 0.40 V) の反応が進行する. このとき負極の反応を式で答えよ.

問 E $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応のギブズエネルギー変化を kJ mol^{-1} を単位として求めよ.

問 F 表 1 の値を用い, Na^+ / Na の標準還元電位を推定せよ. ここでは, 反応のギブズエネルギー変化に対するエントロピーの寄与は小さいとし, エンタルピーの寄与のみを考慮せよ.

表 1 Na と H の性質 (単位 kJ mol^{-1})

	Na	H
イオン化エンタルピー	502	1318
昇華エンタルピー	107	—
解離エンタルピー	—	436 [$\text{H}_2(\text{g})$]
水和エンタルピー	-406 (Na^+)	-1085 (H^+)

問 G Na^+ / Na の実際の標準還元電位は -2.71 V である. このとき,

$\text{Na (s)} + \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{g})$ の反応のエントロピー変化を $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ を単位として求めよ. ただし, 温度 $T = 300 \text{ K}$ とする.

問 H ナトリウムは水と $\text{Na (s)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{NaOH (aq)} + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$ の反応を起こす. この反応のギブズエネルギー変化を kJ mol^{-1} を単位として求めよ.