

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

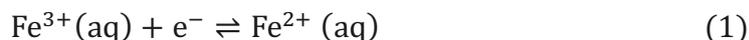
[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ. 必要であれば, 標準還元電位 $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V}$, Faraday 定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$, および Nernst の式

$$a \text{ A(aq)} + h \text{ H}^+ + n \text{ e}^- \rightleftharpoons b \text{ B(aq)}, \quad E(\text{V}) = E^\circ(\text{V}) - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{B(aq)}]^b}{[\text{A(aq)}]^a [\text{H}^+]^h}$$

を用い, 数値は有効数字 2 桁で答えよ. 気体の圧力は 1 bar である.

図 1 は水溶液中における鉄の電位 - pH 図 (Pourbaix 図) の一部である. 境界線上での溶存イオン ($\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ および $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$) の活量を 10^{-5} (濃度を $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) とする.

図 1 において, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ の境界(i)は半反応(1)



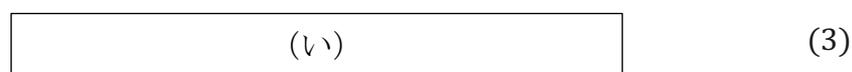
の還元電位に対応する. その値は V であり, pH に依存せず一定である.

一方, $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ の境界(ii)は半反応(2)



の還元電位に対応し, ①その値は pH の増加に伴い減少する.

また, $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ の境界(iii)は反応(3)



が平衡となる pH に対応する. これより反応(3)の平衡定数は (mol L^{-1})⁴ である.

排水処理などにおいて Fe^{2+} が溶けた水溶液に酸素を吹き込むことで $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ が酸化され, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ として沈殿除去される. この酸化還元反応は



と表される.

問 A 文中の空欄 ~ に適切な反応式を答えよ.

問 B 文中または図 1 の空欄 および に適切な数値を答えよ.

問 C Nernst の式を用いて下線①を説明し, pH が 1 増加するとき半反応(2)の還元電位はいくら減少するか答えよ.

問 D $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ の還元電位 (pH = 5.0) を求めよ.

問 E 反応(4)の Gibbs エネルギー変化を求めよ. pH = 5.0, $[Fe^{2+}(aq)] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ とする.

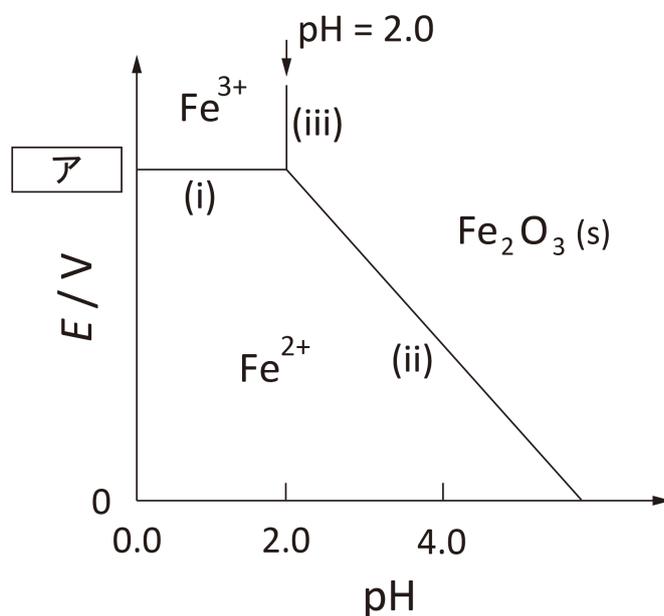


図 1

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ. なお, 必要であれば以下の数値を用いよ. 電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C.

デラフォサイト型酸化物 PdCoO_2 は, 三方晶系に属し, Pd 層と稜共有した CoO_6 八面体層が c 軸方向に交互に積み重なった構造となっている (図 1). 単位格子は, それぞれ 3 個の Pd, Co, 6 個の O からなる.

この物質では, 局在イオンモデルに基づいた形式的な価数が, Pd では 1 価であり ($4d^9$), ①Co イオンでは 3 価である. ②Pd⁺イオンに注目すると, 上下に二つの O²⁻イオンが配位した直線型の配位様式をとり, Pd⁺の d 軌道と $5s$ 軌道が混成し, 非局在化することで, PdCoO_2 は Cu に匹敵する非常に高い金属的な電気伝導性を示す.

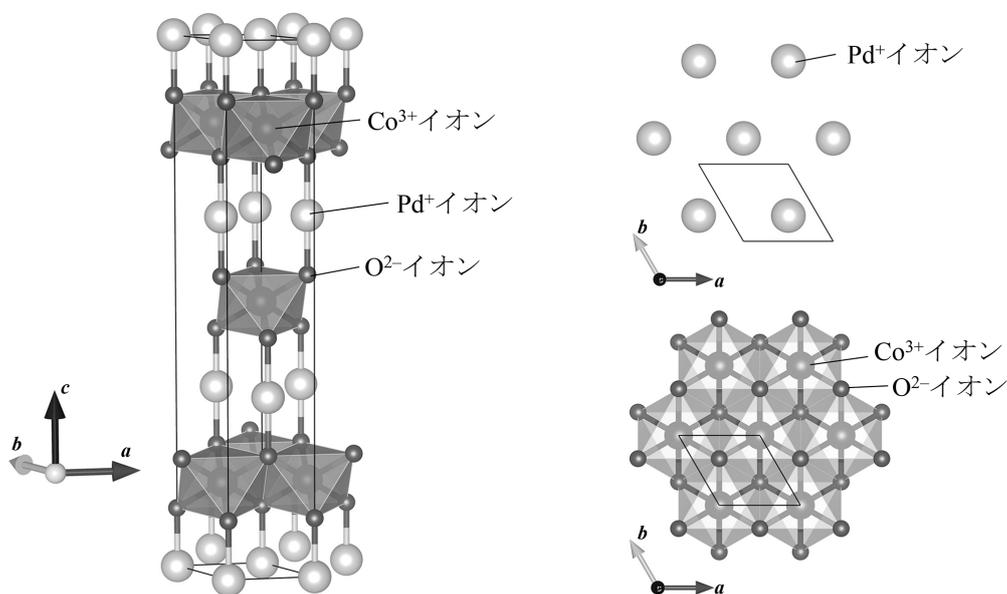
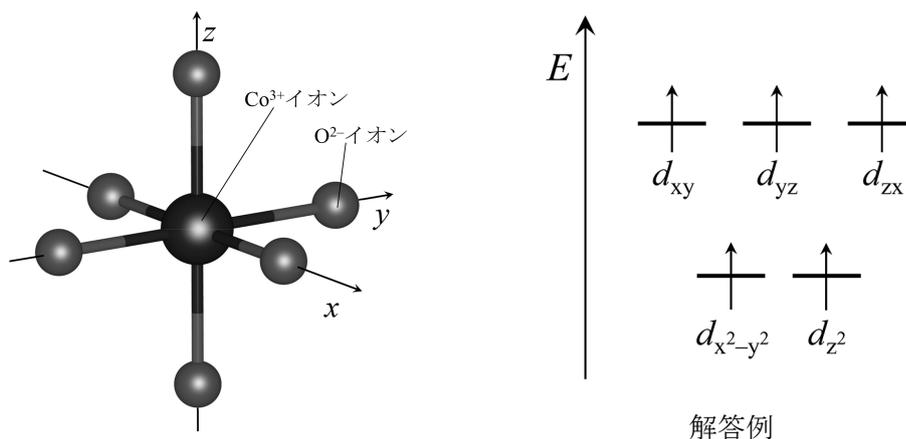
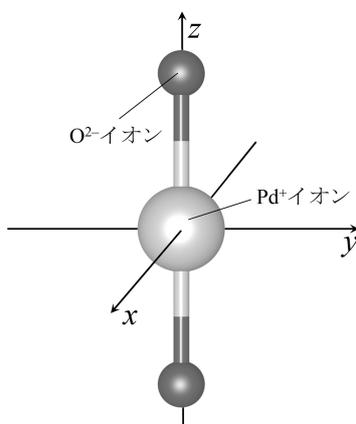


図 1 (左) デラフォサイト型酸化物 PdCoO_2 の結晶構造. 結晶構造中における Pd イオン層 (右上), および CoO_6 八面体層 (右下). 実線は単位格子を示す.

問 A 下線部①について, PdCoO_2 では磁気測定から Co イオンは非磁性であることが分かっている. 下図のように Co イオン周りの軸をとる時, Co イオンの $3d$ 軌道のエネルギー準位について, 解答例に従って d 軌道の種類 (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) と電子数が分かるように図示せよ.

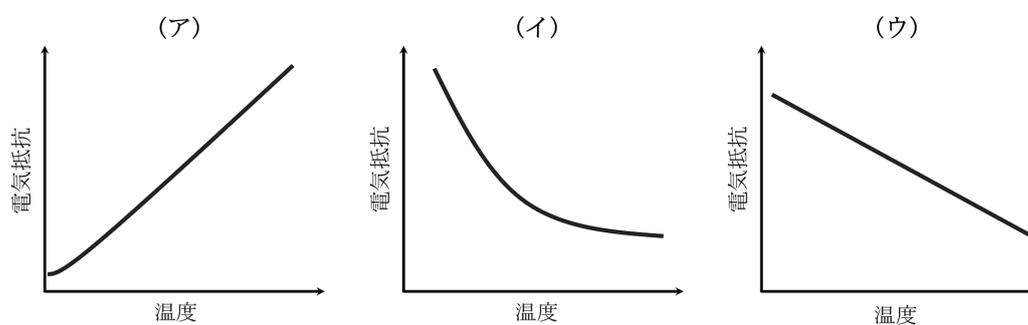


問 B PdCoO_2 において, 下図のように Pd^+ イオン周りの軸をとる時, Pd イオンの $4d$ 軌道のエネルギー準位について, 問 A と同様に d 軌道の種類と電子数が分かるように図示せよ.



問 C 下線部②について, PdCoO_2 の ab 面内, c 軸方向の電気伝導度の違いについて 50 字程度で考察せよ.

問 D 下線部②について, PdCoO_2 の電気抵抗の温度変化について正しいものを下図の (ア) ~ (ウ) から選び, そのような温度変化が観測される理由を 50 字程度で述べよ.



問 E 室温において PdCoO_2 の格子定数が $a = b = 0.285 \text{ nm}$, $c = 1.78 \text{ nm}$, キャリア密度が $2.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, また, 電気伝導度が $1400 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であるとする. この時, 単位化学式当たりのキャリア数 n , およびキャリア移動度 μ (cm^2/Vs) をそれぞれ有効数字 2 桁で求めよ.