

## [ 専門科目 (無機化学) ] (全 2 題)

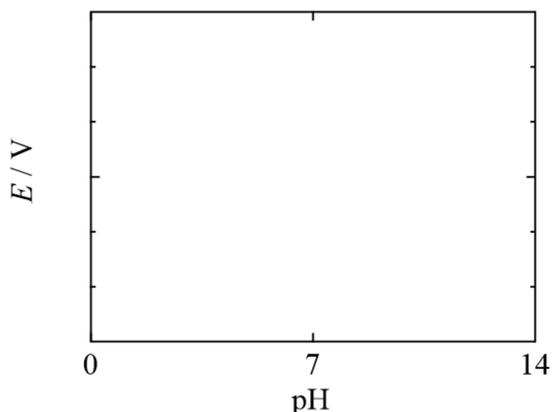
[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A~E に答えよ. 必要であれば, Faraday 定数  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ , 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 反応 Gibbs エネルギー  $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$  を用い, 数値は有効数字 2 桁で答えよ. ただし,  $\Delta G_r^\circ$  は標準反応 Gibbs エネルギー,  $T$  は絶対温度,  $Q$  は反応商 (平衡時は平衡定数と一致) である. 標準状態では,  $\text{pH} = 0$  であり, 気体および溶液の活量係数は 1 とする.

標準状態での水素イオン  $\text{H}^+$  の還元反応を基準とした還元半反応の電位を標準電極電位  $E^\circ$  と呼ぶ. この  $E^\circ$  と Faraday 定数  $F$ , 電子の化学量論係数  $n$  を用いると, 標準反応 Gibbs エネルギー  $\Delta G_r^\circ$  は  $\Delta G_r^\circ = \boxed{\text{ア}}$  と表される. したがって, ある全化学反応を二つの還元半反応の差として考えると, 対応する標準電極電位の差 (標準起電力) が  $\boxed{\text{イ}}$  となるように全化学反応は自発的に進行する. 例えば, ある金属イオンの標準還元電位  $E^\circ(\text{M}^{n+}/\text{M})$  が  $\boxed{\text{ウ}}$  であれば, 酸化物の被膜による  $\boxed{\text{エ}}$  化が生じない限り,  $\text{pH} = 0$  の水溶液の中でその金属単体は酸化されて  $\text{H}_2$  気体を発生するはずである. この反応において, ①水は  $\text{H}_2$  気体の発生に伴い  $\boxed{\text{オ}}$  剤として働く. また一方, ②水は  $\text{O}_2$  気体の発生に伴い  $\boxed{\text{カ}}$  剤として働くこともできる. 水が酸化と還元の両方に対して熱力学的に安定な電位と  $\text{pH}$  の範囲を水の安定領域という.

問 A 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{カ}}$  に入る適切な語句, あるいは数式を答えよ.  
 $\boxed{\text{イ}}$  および  $\boxed{\text{ウ}}$  については「正」か「負」で答えよ.

問 B 下線①および②に対応する半反応式を答えよ.

- 問 C 下図をテンプレートとして解答欄に書き写し、縦軸の目盛りに適切な値を入れた上で、 $T = 298 \text{ K}$  での水の安定領域を斜線で図示せよ。ただし、 $E^\circ(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = 1.23 \text{ V}$  である。



- 問 D Latimer 図とは、化学種が酸化数の高い方から順に左から右に記されたものであり、それらの化学種を結ぶ矢印の上に標準電極電位が書かれている。図 1 の Cu の Latimer 図について、 に入る数値を答えよ。また、 $\text{pH} = 0$  の酸性溶液中で  $\text{Cu}^+$  が安定に存在し得るかどうか、理由とともに答えよ。

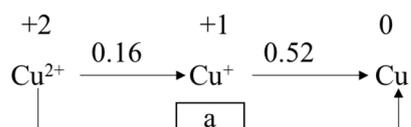


図 1 酸性溶液中 ( $\text{pH} = 0$ ) での Cu の Latimer 図。

- 問 E 表 1 に示す熱力学的パラメータを用いて、 $\text{Cs}^+(\text{aq}) + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cs}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq})$  の反応の  $T = 298 \text{ K}$  での標準反応エンタルピー  $-\Delta_r H^\circ$  と標準反応エントロピー  $-\Delta_r S^\circ$  を求めよ。ただし、Cs は表中の  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_C$  のいずれかである。

表 1 三つの元素  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_C$  と H の  $T=298\text{ K}$  での熱力学的パラメータ. ただし,  $M_A$ ,  $M_B$ ,  $M_C$  は, Li, Na, Cs のいずれかに対応する.

	$M_A$	$M_B$	$M_C$	H
昇華エンタルピー / $\text{kJ mol}^{-1}$	+161	+79	+109	-
第一イオン化エンタルピー / $\text{kJ mol}^{-1}$	+526	+382	+502	+1312
イオンの水和エンタルピー / $\text{kJ mol}^{-1}$	-520	-264	-406	-1085
結合解離エンタルピー $\{\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})\}$ / $\text{kJ mol}^{-1}$	-	-	-	+436
標準電極電位 / V	-3.04	-2.92	-2.71	0

[問題 2] 以下の文章を読み、問 A~G に答えよ。ただし、結晶構造は剛体球モデルで考えるものとする。

結晶構造における最密充填構造には、常温常圧でバルク状の  などが示す立方最密充填 (ccp) 構造と、 などが示す六方最密充填 (hcp) 構造がある。どちらも間隙率は  % であり、原子の配位数 (一つの原子に隣接する原子数) も  で同じである。しかしながら、①力学的特性や電気・熱伝導特性などにおいて、ccp 構造と hcp 構造では異なる性質を示すことがしばしばある。

最密充填構造には八面体間隙と四面体間隙の 2 種類の間隙が存在する。最密充填をとる原子 1 個当たりの八面体間隙の数は  であり、四面体間隙の数は  である。イオン結晶の多くは、イオン半径がより大きいイオン (通常はアニオン) が最密充填構造を形成し、その間隙をイオン半径がより小さいイオン (通常はカチオン) が占有する構造をとる。例えば、硫化亜鉛 (ZnS) では  $S^{2-}$  が形成する四面体間隙を  $Zn^{2+}$  が選択的に占有する構造である。このようなアニオンが最密充填構造をとり、その四面体間隙にあるカチオンが四つのアニオンと接する構造を考えると、アニオンに対するカチオンのイオン半径の比は  となる。

組成式  $AFe_2O_4$  ( $A = Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Zn$  など) で表されるスピネル型フェライトでは、ccp 構造を形成する  $O^{2-}$  が作る間隙において、 $A^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  が占有するサイトによって正スピネル構造、または逆スピネル構造となる。正スピネル構造では、 $A^{2+}$  が四面体間隙の  % を占め、 $Fe^{3+}$  が八面体間隙の  % を占める。一方、逆スピネル構造では  $Fe^{3+}$  の半分が四面体間隙の  % を占め、残り半分の  $Fe^{3+}$  と  $A^{2+}$  がそれぞれ八面体間隙の  % ずつを占める。逆スピネル構造をとる  $Fe_3O_4$  は  磁性体と呼ばれ、反強磁性配列した Fe イオンの磁気モーメントが完全には打ち消されず、室温で強磁性的に振る舞う。

- 問 A 空欄  ,  に入る適切な単体の金属を元素記号でそれぞれ 二つずつ 答えよ.
- 問 B 空欄  ~  に入る適切な数字や語句を答えよ.
- 問 C 空欄  ,  に入る数値を有効数字 4 桁で求めよ.
- 問 D 文中の下線①について, **ccp** 構造および **hcp** 構造を有する金属材料の力学的特性と電気・熱伝導特性をそれぞれ言及した上で, その理由を述べよ.
- 問 E スピネル型フェライトの各間隙を遷移金属カチオンが占有した場合, 自由カチオンで 5 重に縮退していた **d** 軌道が,  $O^{2-}$  の結晶場によってエネルギー的に分裂する. 八面体間隙と四面体間隙における **d** 軌道の結晶場分裂を, **d** 軌道の記号 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) を付した上でエネルギー準位が分かるように図示せよ. ただし, 八面体間隙および四面体間隙は, いずれも  $O^{2-}$  が正八面体および正四面体に配位した理想的な状態にあるとし, 結晶場分裂エネルギーはそれぞれ  $\Delta$  および  $(4/9)\Delta$  とする. また, 球対称場におけるカチオンの **d** 軌道のエネルギー準位を **0** とする.
- 問 F スピネル型フェライトにおいては,  $A^{2+}$  および  $Fe^{3+}$  の電子配置は高スピン配置になる.  $NiFe_2O_4$  および  $ZnFe_2O_4$  について, 問 E のエネルギー準位図をもとに, 正スピネル構造および逆スピネル構造での組成式当たりの結晶場安定化エネルギーをそれぞれ記した上で, どちらの構造がより安定であるか理由とともに答えよ.
- 問 G  $Fe_3O_4$  の組成式当たりの基底状態での飽和磁気モーメントの大きさを  $\mu_B$  単位を用いて答えよ. ただし,  $g$  因子の値は 2 とする.