

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

次の文章を読んで以下の問 A～問 E に答えよ。

原子核と電子 1 つからなる系を水素型原子とよび、このような原子については量子力学に基づいて波動関数の厳密な解が与えられる。水素型原子の軌道のエネルギーは、核に関するパラメーターである (a) と、不連続な整数値をとる (b) に依存する。

一般に、軌道のエネルギーは原子のイオン化エネルギーと密接に関係する。表 1 に原子のイオン化エネルギーと電子親和力を示す。ただし電子親和力は電子取得が発熱的に行われる場合に符号を正とする。

- 問 A 空欄 (a), (b) にあてはまる適切な語句を答えよ。
- 問 B Be^{3+} のイオン化エネルギーの値を推算せよ。計算の根拠を示し、有効数字 3 桁まで記せ。
- 問 C 同じ周期ではイオン化エネルギーはおおむね原子番号とともに増加する。その理由を述べよ。
- 問 D 表 1 中の元素には負の電子親和力をもつものがある。その理由を基底状態の電子配置を考慮して述べよ。
- 問 E 第 2 周期の (i) Be と B, および, (ii) N と O, について、イオン化エネルギーが問 C に述べられた傾向に合致しない理由を述べよ。

表 1 原子の第一イオン化エネルギー (IE_1), 第二イオン化エネルギー (IE_2), 第三イオン化エネルギー (IE_3), および電子親和力 (EA)。単位は電子ボルト。

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
IE_1	13.60	24.59	5.39	9.32	8.30	11.26	14.53	13.62	17.42	21.56
IE_2		54.42	75.64							
IE_3			122.5							
EA	0.754	< 0	0.618	< 0	0.277	1.263	-0.07	1.461	3.399	< 0

[問題 2]

以下の問 A, 問 B に答えよ。

問 A

図 1 に蛍石(CaF_2)型構造が示されている。この構造について, ある本には「満たされた閃亜鉛鉱(ZnS)型構造とみなすことができる。」という記述がなされており, また別の本には「欠陥塩化セシウム(CsCl)型構造とみなすことができる。」という記述がなされている。蛍石型構造が, このように表現される理由をそれぞれについて述べよ。

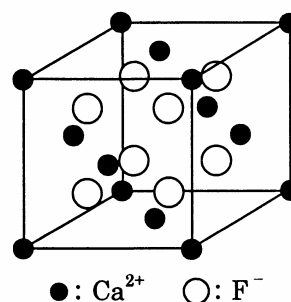


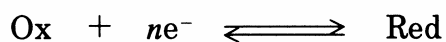
図 1 蛍石型構造

問 B

次の文章を読んで以下の(1)~(3)に答えよ。

金属がその難溶性塩に接し, 塩がその陰イオンを含む溶液に接している電極は金属-難溶性塩電極とよばれる。この電極反応は, 金属をその金属イオンを含む溶液に浸した電極の電極反応と溶解平衡とが組み合わせられたものである。

いま, 電極反応を



と表すと, 25°C における電極電位(還元電位) $E(\text{V})$ は,

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log_{10} \frac{a(\text{Red})}{a(\text{Ox})}$$

で与えられる。ここで, $a(\text{Red})$ および $a(\text{Ox})$ はそれぞれ還元体および酸化体の活量, E° は標準電極電位(還元電位)である。

なお, 本問題では錯形成はないものとし, すべての化学種の活量係数は1と近似できるものとする。また, 表 2 には 25°C における標準電極電位(還元電位)が示されている。

表 2 25℃における標準電極電位(還元電位) E°

電極反応	E° (V)
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.159
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.340
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1.92

- (1) 金属-難溶性塩電極である銅-硫化銅(I)電極の電極反応を反応式で表せ。
- (2) 銅-硫化銅(I)電極の 25℃における電極電位(還元電位)を S^{2-} のモル濃度 $[\text{S}^{2-}]$ を用いて表せ。導出過程も示すこと。ただし 25℃における硫化銅(I)の溶解度積 K_{sp} は $10^{-47.5} (\text{mol/l})^3$ である。
- (3) $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の硫酸コバルト(II)と $2.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の硫酸ニッケル(II)を水に完全に溶かして 1.00 l の混合溶液をつくる。さらに、この混合溶液にコバルト粉末とニッケル粉末を 1.00 mol ずつ加えてよく攪拌し、25℃で平衡に到達させる。このときの溶液中のニッケル(II)イオンのモル濃度を求めよ。導出過程も示すこと。