

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

A^{2+} 、 B^{4+} と O^{2-} からなる化合物がある。単位格子は正方晶単純格子で、格子定数は $a = 0.399 \text{ nm}$ 、 $c = 0.403 \text{ nm}$ である。原子座標は

$A: (0, 0, 0)$

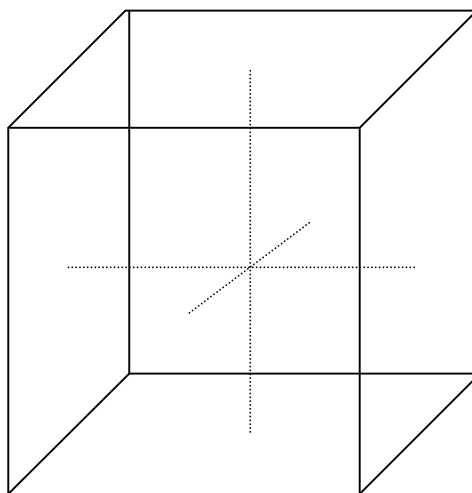
$B: (0.5, 0.5, 0.482)$

$O1: (0.5, 0.5, 0.016)$

$O2: (0, 0.5, 0.515)$ 、 $(0.5, 0, 0.515)$

($O1$ 、 $O2$ はどちらも酸素イオン) であることがわかっている。以下の問 A～問 E に答えよ。

問 A 解答用紙に下の図を写し取り、単位格子中に存在するすべての原子の位置を図中に示せ。ただし A は□、 B は●、 O は○で表すものとする。なお、図の点線は単位格子の中心を示すためのガイドである。



解答用の図

問 B この化合物の最も簡単な化学式を示せ。

問 C この化合物では、陽イオンの電荷の重心と陰イオンの電荷の重心が一致しない。こうした構造の特徴から予想される物性をひとつあげよ。

問 D 結晶中に生じる双極子モーメントの大きさを求めてみよう。 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ として、次の文章中の (ア) ~ (エ) に適当な数値を答えよ。

各原子の座標が

A: (0, 0, 0)

B: (0.5, 0.5, 0.5)

O1: (0.5, 0.5, 0)

O2: (0, 0.5, 0), (0.5, 0, 0)

であれば、陽イオンと陰イオンの重心は一致し、分極は発生しない。 B 、 O イオンはそれぞれ c 軸方向にこの位置から変位している。 B イオンの変位は (ア) nm、 $O1$ イオンの変位は (イ) nm、 $O2$ イオンの変位は (ウ) nm である。電荷がそれぞれ $+4e$ 、 $-2e$ 、 $-2e$ であること、 $O2$ イオンが 2 つあること、 B イオンと O イオンの変位が反対方向であることを考えると、単位格子中に生じる双極子モーメントは (エ) C m である。

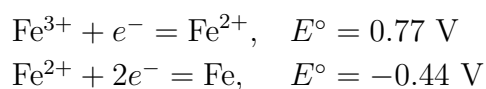
問 E 単位体積あたりの双極子モーメントの総和を分極と呼ぶ。この化合物の分極 (単位は C/m^2) をもとめよ。

[問題2]

以下の問A～問Cに答えよ。ただし、ネルンストの式

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log_{10} K$$

(E° は標準電位、 n は反応に関わる電子数、 K は平衡定数、 E 、 E° の単位はV)、および、次の標準電極電位を用いよ。



問A $\text{Fe}^{3+} + 3e^- = \text{Fe}$ の標準電極電位を計算せよ。

問B $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} = 3\text{Fe}^{2+}$ の平衡定数を計算せよ。

問C 図1のように、 0.01 mol L^{-1} の Fe^{3+} と 1 mol L^{-1} の Fe^{2+} とを含む溶液に白金板を浸した単極Aと、 1 mol L^{-1} の Fe^{2+} を含む溶液に鉄板を浸した単極Bから電池を作る。どちらが負極になるか。また、電圧はいくらになるか。

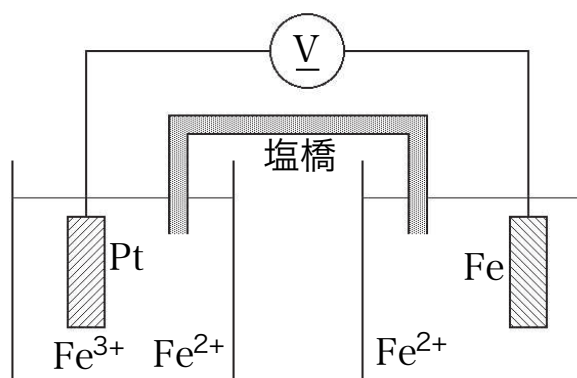


図1: 電池の模式図。