

[無機化学 I (基礎)] (全 3 題)

[問題 1]

原子量 131.3 のキセノンの結晶は面心立方 (fcc) 構造からなる。希ガスの結晶の凝集引力は と呼ばれ、距離 R だけ離れた 2 つの原子のポテンシャルエネルギーはレーナードジョーンズポテンシャル：

$$U(R) = E \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、 $E = 1.28 \times 10^{-13}$ erg、 $\sigma = 3.98 \text{ \AA}$ である。以下ではキセノン原子の零点運動は無視できるものとする。

問 A 上の空欄 にあてはまる用語を答えよ。

問 B 2 つのキセノン原子の平衡距離を求めよ。

キセノン結晶の全ポテンシャルエネルギーは

$$U_{\text{total}}(R) = \frac{1}{2}NE \left[\sum_j \left(\frac{\sigma}{P_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j \left(\frac{\sigma}{P_{ij}R} \right)^6 \right] \quad (2)$$

で表される。 $P_{ij}R$ は基準原子 i と他の原子 j の距離を示し、面心立方構造では $\sum_j P_{ij}^{-12} = 12.13$ 、 $\sum_j P_{ij}^{-6} = 14.45$ で与えられる。ここで、和は i 以外についてとる。

問 C 結晶の平衡距離 R を求めよ。

問 D キセノン結晶の密度 (g cm^{-3}) を求めよ。ただし、アボガドロ数は $N = 6.022 \times 10^{23}$ である。

[問題 2]

ダイヤモンドとグラファイトに関する以下の文章を読んで問 A, B に答えよ。

ダイヤモンドにおける炭素間の共有結合はメタンやエタンと同じく、 混成軌道を用いた 結合である。一方、グラファイトではベンゼンと同様、 混成軌道を用いた 結合で結ばれた層の上に 電子が非局在化している。従ってグラファイトでは伝導性がよいと考えられる。

問 A 空欄 1~4 に適当な語句または記号を入れよ。

問 B グラファイトと同じ構造を持つボロンナイトライド (BN) は電気抵抗が非常に大きい。この違いについて説明せよ。

[問題 3]

溶液中で Fe^{2+} に Ce^{4+} を加えると、次のように酸化還元反応がおこる。



$0.1 \text{ mol } \ell^{-1}$ の Fe^{2+} 溶液 100 ml を $0.1 \text{ mol } \ell^{-1}$ の Ce^{4+} 溶液で滴定を行い、溶液の電位を測定した。また Ce^{4+} 溶液を加える前の溶液電位は 0.400 V であった。この酸化還元滴定について以下の問に答えよ。

なお半電池反応 $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}^{3+}$ および $\text{Ce}^{3+} | \text{Ce}^{4+}$ の 25 における標準電極電位はそれぞれ 0.770 V , 1.443 V である。溶液の活量はモル濃度で置き換えてよい。またファラデー定数 $F = 9.649 \times 10^4 [\text{C mol}^{-1}]$, 気体定数 $R = 8.315 [\text{J (mol K)}^{-1}]$ を用いてよい。

問 A 反応(??)の 25 における平衡定数 K を求めよ。

問 B Ce^{4+} 溶液を 50 ml 加えた場合、および 150 ml 加えた場合の溶液の電位を求めよ。

問 C 横軸に加えた Ce^{4+} 溶液の量、縦軸に溶液の電位で表された滴定曲線を解答用紙に図示せよ。

問 D このような電極反応を用いると熱量測定を行わずに反応のエントロピー変化やエンタルピー変化を求めることができる。具体的にどのようにすれば良いか説明せよ。