

## [基礎科目 (無機化学)]

[問題 1] 以下の文章を読み、問 A～D に答えよ。

イオン結合性結晶について、その格子エネルギー  $U$  をみてみよう。一般に格子エネルギー  $U$  は、イオン同士の静電エネルギー  $V_1$  と、近傍の斥力による反発エネルギー  $V_2$  との和によって、

$$U = V_1 + V_2 \quad (1)$$

と表すことができる。結晶中に、 $Z_+$ 価の陽イオンと  $Z_-$ 価の陰イオンがそれぞれ 1 mol ずつ含まれているとすると、 $V_1$  は、

$$V_1 = -N_a \cdot \frac{|Z_+ \cdot Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \cdot A \quad (2)$$

と書ける。ここで  $r$  は最近接イオン間距離、 $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $N_a$  はアボガドロ数である。 $A$  は結晶構造すなわちイオンの配置によって決まる量であり、 定数と呼ばれる。

一方、 $V_2$  は、様々な表現があるが、その一つは、

$$V_2 = N_a \cdot B \cdot r^{-n} \quad (3)$$

と表される。ここで  $B$  は定数であり、 $n$  は  指数と呼ばれる。結晶での平衡の最近接イオン間距離 ( $r=r_0$ ) では格子エネルギー  $U$  が極小となるので、 $r=r_0$  における  $U$  は、

$$U = \text{} \quad (4)$$

と書ける。この式(4)を  の式と呼ぶ。

格子エネルギーは、 サイクルを用いて、昇華熱、解離熱、イオン化エネルギーなどの様々な実験値と照らし合わせて見積もることができる。

問 A 文中の空欄  ～  に入る最も適切な語句を答えよ。

問 B CsCl 型の場合について、定数  $A$  を最近接、次近接 (第二近接) および第三近接のイオンまでを考慮して、以下の NaCl 型の例 (第一項、第二項、

第三項は、それぞれ最近接からの寄与、次近接からの寄与、第三近接からの寄与である) のように求めよ。

$$\text{(例)} \quad A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}}$$

問 C 式(4)を導け。ただし、定数  $B$  を用いず、 $r_0, n, A$  などで表せ。

[問題 2] 以下の文章を読み、問 A~D に答えよ。必要なら Faraday 定数  $F = 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、標準還元電位  $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{V}$ 、 $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.04\text{V}$  を用いよ。

標準状態において 3 種類の単極 I, II, III を、塩橋を介して組み合わせて電池を作る (図 1 および図 2)。但し、各単極では図に示した反応だけが進行し、反応による溶液の濃度変化は無視できるものとする。

まず、図 1 に示すように、単極 I と単極 II から電池を構成したとき、I 極が  極となり、起電力の大きさ  $E$  は  V である。この電池に負荷をつないで電流を流すと両極で反応が進行し、その反応式は電池全体で  となる。①この反応式において Fe が 1 mol 反応するとき (電池全体として、Fe の総物質量が 1 mol 変化するとき)、負荷を流れる電子の量は  mol である。

次に、図 2 に示すように、単極 I と単極 III から電池を構成したとき、I 極が  極となり、起電力の大きさ  $E$  は  V である。この電池に負荷をつないで電流を流すと両極で反応が進行し、その反応式は電池全体で  となる。この反応式において Fe が 1 mol 反応するとき、負荷を流れる電子の量は  mol である。

問 A  ,  にあてはまる語句を正または負から選んで答えよ。

問 B  ~  にあてはまる数値を答えよ。

問 C  にあてはまる反応式を答えよ。

問 D 下線①の反応における Gibbs エネルギー変化を求めよ。有効数字は 2 桁とする。

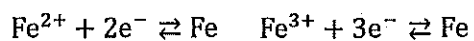
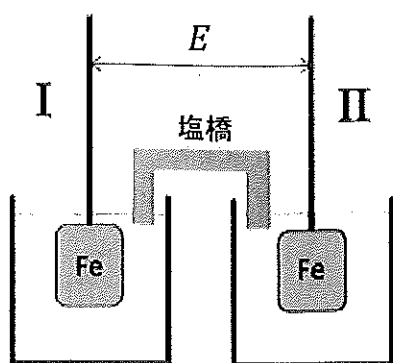


図 1 単極 I と II を組み合わせた電池. 各溶液の溶質と電極表面における反応が示されている.

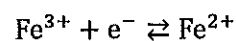
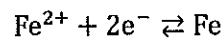
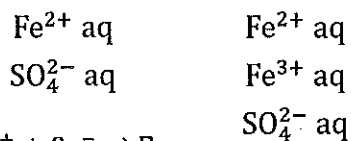
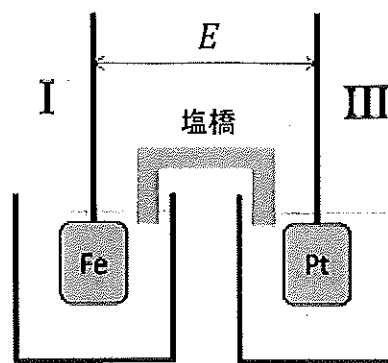


図 2 単極 I と III を組み合わせた電池. 各溶液の溶質と電極表面における反応が示されている.