

## [専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の文章を読み, 問 A ~ G に答えよ. 必要であれば表 1, 表 2 の物理定数等の値を用いよ. 数値は有効数字 2 桁で答えよ. 以下では 25 °C, 標準状態, 溶存イオンの活量係数を 1 とする.

塩化ナトリウムの格子エネルギーについて考える.  $\text{Na}^+$  に対して最近接にある  $\text{Cl}^-$  の数は  個, 最近接にある  $\text{Na}^+$  の数は  個, 第二近接にある  $\text{Cl}^-$  の数は  個である. 各イオンを点電荷と考え, イオン間のクーロンエネルギーを足し合わせると, 1 mol の塩化ナトリウムに対して計算される格子エネルギー  $-U_{\text{cal}}$  は,

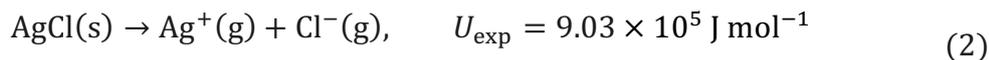
$$U_{\text{cal}} = -\frac{e^2 N_A f}{4\pi\epsilon_0} \left( -\frac{\text{ア}}{r} + \frac{\text{イ}}{\text{エ} \times r} - \frac{\text{ウ}}{\text{オ} \times r} + \dots \right)$$

$$= 1.75 \times \frac{e^2 N_A f}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

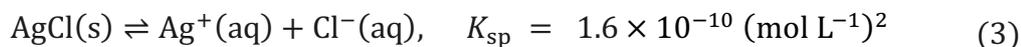
となる. ここで  $r$  は最近接イオン間距離で, 0.282 nm である.  $f$  は短距離相互作用についての Born による補正を表し,  $f = 0.875$  である.  $U_{\text{cal}}$  の値は実際の格子エネルギーをよく再現する.

一方, ①塩化ナトリウムと同じ結晶構造をとる塩化銀について,  $r = 0.277$  nm,  $f = 0.895$  として計算された  $U_{\text{cal}}$  の値は, 実際の格子エネルギーを過小評価する.

実際の塩化銀の格子エネルギー  $U_{\text{exp}}$  は



と見積もられている. また, 塩化銀は水に難溶性であり, その溶解平衡は



により表される。また、塩化銀の還元反応は電極として利用される。銀-塩化銀電極を用いた電池を図 1 に示す。この電池では全体として



の酸化還元反応が進行し、25°Cにおける式(4)の標準起電力は  $\boxed{\text{カ}}$  V である。この電池について、標準起電力  $E^\circ$  の温度  $T$  に対する変化を測定したところ、 $\Delta E^\circ/\Delta T = -4.86 \times 10^{-4} \text{ V K}^{-1}$  であった。

問 A 文中の空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{ウ}}$  に適切な整数を、 $\boxed{\text{エ}}$  と  $\boxed{\text{オ}}$  に適切な数値を答えよ。

問 B 塩化ナトリウムについて  $U_{\text{cal}}$  の値を答えよ。

問 C 下線①の理由について 20 字程度で説明せよ。

問 D 式(3)に示す溶解の標準エンタルピー変化と標準 Gibbs エネルギー変化の値をそれぞれ答えよ。式(3)の体積変化は無視する。

問 E 文中の空欄  $\boxed{\text{あ}}$  に適切な反応式を答えよ。

問 F 文中の空欄  $\boxed{\text{カ}}$  に適切な数値を答えよ。

問 G 式(4)の標準エンタルピー変化と標準エントロピー変化の値をそれぞれ答えよ。ただし、Ag 1 mol あたりとする。

表 1

---

真空の誘電率	$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$
電気素量	$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Avogadro 定数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
気体定数	$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Faraday 定数	$F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

---

表 2

---

$\text{Ag}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Ag}^+(\text{aq})$ ,	水和エネルギー	$\Delta U_{\text{hyd}} = -4.72 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$
$\text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{Cl}^-(\text{aq})$ ,	水和エネルギー	$\Delta U_{\text{hyd}} = -3.72 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ ,	標準還元電位	$E^\circ = 0.799 \text{ V}$

---

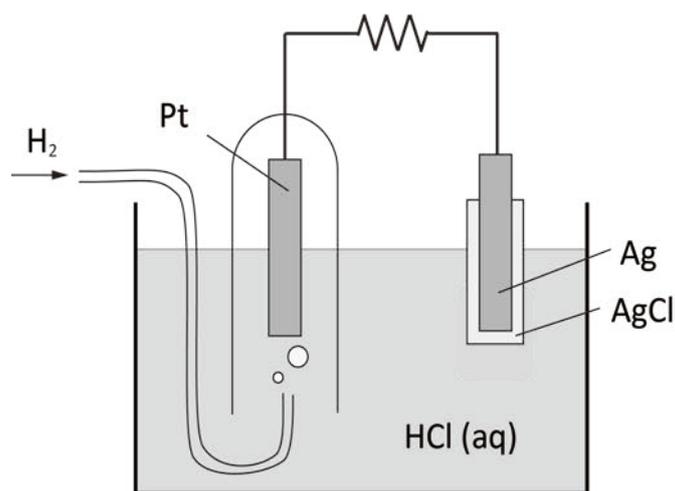


図 1

[問題 2] 以下の文章を読み, 問 A ~ E に答えよ. Co の原子番号は 27, Co, Cl の原子量は各々 58.9, 35.5, Avogadro 定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする.

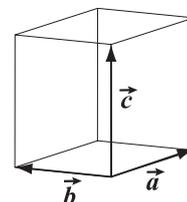
塩化コバルト(II)無水物 (以下では  $\text{CoCl}_2$  と表記する.) は  ア  色の結晶である.

$\text{CoCl}_2$  の単位格子は, 図 1(a) に示すように, 三つの単位格子ベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  により表される.  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 0.354 \text{ nm}$ ,  $|\vec{c}| = 0.597 \text{ nm}$  であり, また,  $\vec{b}$  と  $\vec{c}$ ,  $\vec{c}$  と  $\vec{a}$ ,  $\vec{a}$  と  $\vec{b}$  のなす角を各々  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  とすると  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  である.

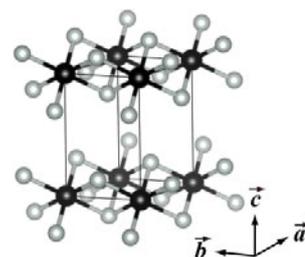
$\text{CoCl}_2$  結晶の単位格子には, 1 個の  $\text{Co}^{2+}$  と 2 個の  $\text{Cl}^-$  が含まれる. 単位格子に含まれる各イオンの位置  $\vec{r}$  は, 単位格子ベクトル  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  を用いて,  $\vec{r} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$  ( $0 \leq p, q, r < 1$ ) と表現できる. これを用いて座標を形式  $(p, q, r)$  で表すことにすると, 単位格子内の  $\text{Co}^{2+}$  の座標は  $(0, 0, 0)$ ,  $\text{Cl}^-$  の座標は  $(2/3, 1/3, z)$ ,  $(1/3, 2/3, 1-z)$  と表される ( $z$  は定数).

図 1 の黒い球は  $\text{Co}^{2+}$ , 灰色の球は  $\text{Cl}^-$  を表す.  $\text{CoCl}_2$  結晶では,  $\text{Cl}^-$  と  $\text{Co}^{2+}$  が結合した二次元的な原子層が,  $\vec{a}$  と  $\vec{b}$  で張られる平面に平行に広がっており, これらが図 1 (b), (d) に示すように  $c$  軸方向に積層している.

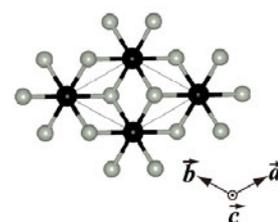
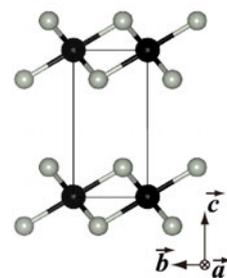
結晶中の  $\text{Co}^{2+}$  は各々  イ  個の  $\text{Cl}^-$  と結合し, 正八面体構造を形成する.  $\text{Cl}^-$  は各々  ウ  個の  $\text{Co}^{2+}$  と結合する.  $\text{CoCl}_2$  は水に溶け,  $\text{Co}^{2+}$  は 1 個あたり  エ  個の水分子と結合して  オ  構造の錯イオンを形成し,  カ  色を呈する.



(a) 単位格子



(b) 原子配置の俯瞰図

(c)  $\vec{c}$  軸方向から見た原子配置.(d)  $\vec{a}$  軸方向から見た原子配置.

(注)  $\odot$  は紙面奥から手前,  $\otimes$  は紙面手前から奥に向くベクトルを表す. (d) の  $\vec{b}$  は左斜め手前に向いている.

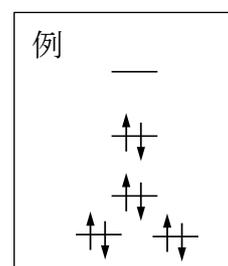
図 1.  $\text{CoCl}_2$  の結晶構造.

問 A 空欄  ～  に入る適切な語句または数字を答えよ。

問 B 以下の (a) ～ (c) に有効数字 3 桁で答えよ。

- (a)  $\text{CoCl}_2$  の単位格子の体積を求めよ。  
 (b)  $\text{CoCl}_2$  の密度を求めよ。  
 (c)  $\text{Cl}^-$  の座標に含まれる  $z$  の値を求めよ。

問 C  $\text{CoCl}_2$  中の  $\text{Co}^{2+}$  の d 軌道分裂と各軌道における電子の占有状態を右の例にならって示せ。そのように考える理由を簡潔に述べること。



問 D  $\text{CoCl}_2$  中の  $\text{Co}^{2+}$  と水溶液中の  $\text{Co}^{2+}$  は、有効磁気モーメントの大きさが等しい。この有効磁気モーメントの大きさを, Bohr 磁子  $\mu_B$  を単位として有効数字 2 桁で答えよ。

問 E イオン結晶をすべて単原子イオンに分解し, それらを互いに無限遠にまで引き離すのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。以下のデータを用いて  $\text{CoCl}_2$  の格子エネルギーを推定せよ。計算過程を示すこと。

$\text{CoCl}_2$ (s) の標準生成エンタルピー	$-311 \text{ kJ mol}^{-1}$
Co (s) の標準原子化エンタルピー	$424 \text{ kJ mol}^{-1}$
Co (g) の第一イオン化エネルギー	$760 \text{ kJ mol}^{-1}$
Co (g) の第二イオン化エネルギー	$1648 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Cl}_2$ (g) の解離エネルギー	$242 \text{ kJ mol}^{-1}$
Cl (g) の電子親和力	$348 \text{ kJ mol}^{-1}$