

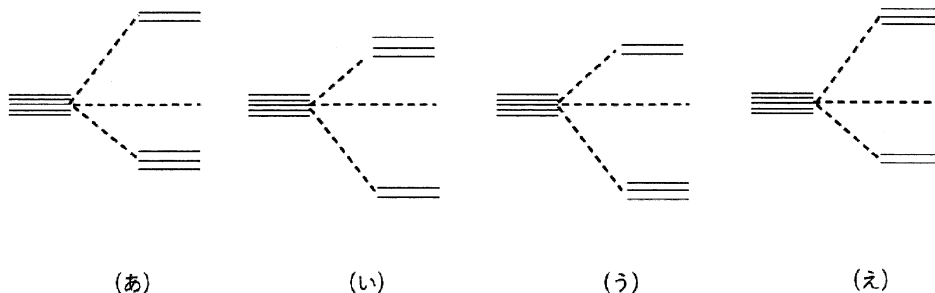
無機・物理化学

【問1】コバルト金属とその化合物について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

原子番号27のコバルト (Co) 原子の3d電子の数は 個で、その単体の金属はレアメタルの1つとして知られ、室温 磁性を示す。結晶構造は、(A)低温では六方最密構造をとるが、およそ500°Cで面心立方格子構造へと変化する。 Coは主に+2,+3または+4の複数の酸化数を取り、それら異なる酸化数の状態の間を可逆的に変化する。例えば、Coイオンは多くの(B)6配位錯体を形成するが、中心イオンの(C)Coの酸化数が+2と+3の間で変化する錯体は光触媒や色素増感太陽電池のメディエータとして用いられることもある。また、固体酸化物中のCoイオンは、例えば、 電池の正極材料として使用されているLiとの複酸化物である $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ では、 x で示すように充放電に伴うLiイオンの脱挿入により、酸化数がとの間で変化している。

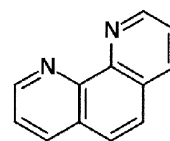
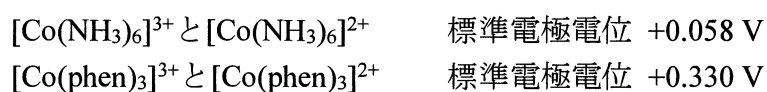
- 文中の ~ に入る最も適切な語句・数値を答えよ。
- 文中の と に入るCoの酸化数を答えよ (順不同)。
- 下線(A)について、化学量論組成が同じで3次元構造の異なる結晶を何と呼ぶか。
- 下線(B)に関連して、金属状態で縮退していたCo原子の5つの3d軌道は、6配位錯体を形成すると分裂する。以下のi)とii)に答えよ。
 - この3d軌道の配位子場分裂として最も適切なものを以下の選択肢から選び、(あ) ~ (え)の記号で答えよ。

<選択肢>



ii) 錯イオン $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ の水溶液の色はピンク色だが、 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の水溶液の色は青色である。この色の違いの理由を答えよ。

5) 下線(C)に関連して、異なる配位子をもつ以下の2組の Co 錯体では、Co 中心イオンの+2 と+3 の酸化状態変化の標準電極電位が異なる。その理由を述べよ。ただし、配位子である NH_3 と phen の共役酸の $\text{p}K_a$ 値は、それぞれ 9.25 と 4.84 である。



注) 配位子 phen は、1,10-フェナントロリンを表す(右図)。

配位子 phen

6) 組成式が $\text{CoCl}_3 \cdot m\text{NH}_3$ (m は自然数) の 6 配位錯体がある。以下の i) と ii) に答えよ。

i) この錯体を水溶液に溶かし、十分な硝酸銀を加えたところ、この錯体 1 mol あたり、1 mol の AgCl が沈殿した。 m の値を求め、この錯体の化学式を例) にならって答えよ。



ii) この Co 錯イオンの幾何異性体を図示せよ。

【問2】気液平衡にある純物質に関する以下の設問に答えよ。必要に応じ、囲みに示した物理定数，数値等を用いてよい。

1) この系の自由度 F を答えよ。

2) 状態図において気相と液相の境界での圧力の温度依存性を表す式(1)を導出せよ。

$$dp/dT = \Delta_{\text{vap}}S/\Delta_{\text{vap}}V \quad (1)$$

ここで， p : 圧力， T : 絶対温度， $\Delta_{\text{vap}}S$: モル蒸発エントロピー， $\Delta_{\text{vap}}V$: 蒸発に伴うモル体積変化を表す。

3) 通常沸点 (373 K, 1 atm) で気液平衡にある水について，水のモル蒸発エントロピー $\Delta_{\text{vap}}S$ を計算せよ。

4) 通常沸点で気液平衡にある水について，圧力を 0.100 atm 減少させた。このときの沸点を計算し，小数点以下を四捨五入して整数値で答えよ。ただし水蒸気は完全気体であり $\Delta_{\text{vap}}S$ はこの圧力，温度範囲で一定であるとする。また，気体のモル体積 $V_m(\text{g})$ と液体のモル体積 $V_m(\text{l})$ の間には， $V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{l})$ の近似が成り立つとしてよい。ここで，(g): 気体，(l): 液体を表す。

気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1 atm = 101.325 kPa

1 J = 1 Pa m³

通常沸点における水の標準モル蒸発エンタルピー $\Delta_{\text{vap}}H = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$