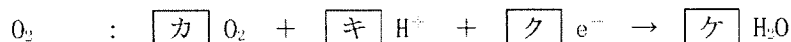
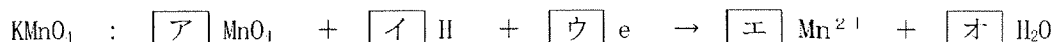


〔 例題 40 〕 次の(1)から(2)の問いに答えよ。

(1) 酸化還元反応に関する次の①から③の問いに答えよ。

- ① 次の空欄「ア」から「ケ」に当てはまる係数を答え、過マンガン酸カリウム及び酸素が酸化剤としてはたらく場合の半反応式を完成させよ。



- ② 過マンガン酸塩が関係する酸化還元反応を酸性条件にする場合に塩酸が使用できない理由を、標準電位の観点から説明せよ。
- ③ 酸化還元反応を応用した水中の汚染度の指標に COD（化学的酸素要求量）がある。これは試料水 1 L 中に存在する有機物を酸化剤で酸化分解したときの酸化剤の消費量を、酸素（ O_2 ）を酸化剤として用いた場合に消費される酸素の質量（mg）に換算したものである。あるダムで採取した試料水の COD を酸化還元滴定により測定したところ、試料水（100 mL）の酸化に用いた過マンガン酸カリウム水溶液の量が 4.0 mL であることがわかった。この試料の COD を計算過程も記述して求めよ。ここで、滴定に使用した過マンガン酸カリウム水溶液の濃度は $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 O_2 の分子量は 32 とする。

(2) イオン結晶の構造に関する次の文章を読み、以下の①から②の問いに答えよ。

イオン結晶の構造はいくつか種類があり、例えば、塩化ナトリウム型、塩化セシウム型などがある。塩化ナトリウム型は各イオンの配位数が 6 で、この構造は (6, 6) 配位といわれ、面心立方格子を作るカチオンとアニオンが互いにずれて重なった構造と考えることができる。一方、塩化セシウム型は各イオンの配位数が 8 で、この構造は (8, 8) 配位といわれ、カチオンとアニオンを同じ原子と見なすと体心立方格子と同じ構造となる。

イオンの半径比は、ある化合物中のイオンの配位数を推定する一助となる。ある配位数に対し、安定した状態を保つための最小のイオン半径の比を計算により求めることができ、塩化ナトリウム型は「ア」、塩化セシウム型は「イ」となる。したがって、イオン半径比 ρ が、 $\text{ア} \leq \rho \leq \text{イ}$ の場合は塩化ナトリウム型構造、 $\text{イ} \leq \rho$ の場合は塩化セシウム型構造をとると推定できる。

- ① 空欄「ア」及び「イ」に当てはまるイオン半径比 ρ を、それぞれ格子の断面図を示しながら、計算過程も記述して求めよ。ただし、イオン半径比 ρ は、 $\rho = r_1 / r_2$ (r_1 = カチオンの半径、 r_2 = アニオンの半径) とし、図中に r_1 と r_2 を明示せよ。ここで、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ とする。
- ② ①の結果を踏まえ、塩化タリウム (TlCl) の結晶構造が塩化ナトリウム型か塩化セシウム型か、理由を付して推定せよ。ただし、 $r(\text{Tl}^+) = 164 \text{ pm}$ 、 $r(\text{Cl}^-) = 167 \text{ pm}$ とする。