

問題 3 クロムの電位図

クロムの金属半径は 126 pm と見積もられている。クロムの密度は 7.14 g/cm^3 である。固体状態ではクロムは立方晶系に属する。

a) 上記のデータのみを用いて、クロムの格子形を決定せよ。

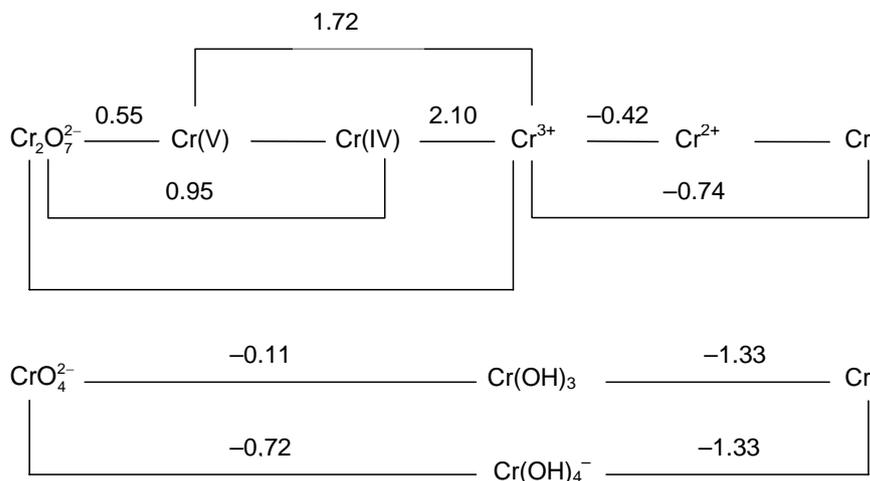
Cl⁻イオンの存在の確認方法として以下の方法が用いられてきた：未知物質と二クロム酸カリウムの乾燥混合物を濃硫酸中で加熱し、生成した気体をNaOH水溶液に通した際、黄色に変色すればCl⁻の存在を示す。

b) この反応によって生成する揮発性のクロム化合物は何か？その構造を描きなさい。ただし、反応過程でCrとClの酸化状態は変化しないものとする。

クロム酸カリウムの溶液を酸性にするとオレンジ色の二クロム酸イオンが生成し、次により深い赤色の三クロム酸イオンと四クロム酸イオンが生成する。濃硫酸を用いることによって、カリウムを含まない赤色沈殿を得ることができる。

c) 反応式とこれらのイオンの構造を書け。また、生成した沈殿の構造を提案せよ。

酸性(pH=0)および塩基性 (pH=14) 媒体中における一連のクロム種に関する Latimer (電位) 図を以下に示す。

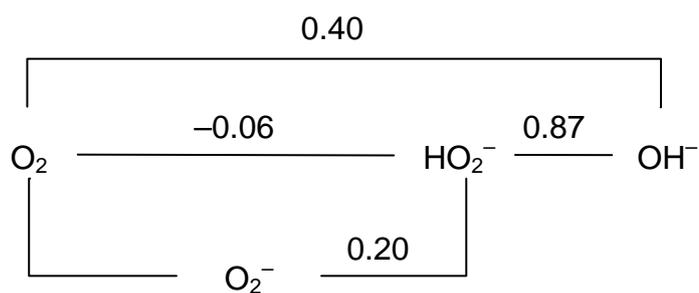
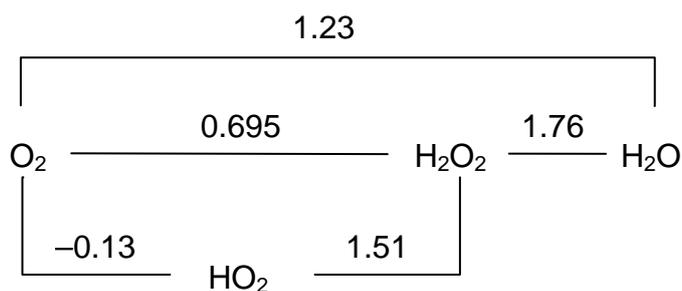


d) 図中で欠けている 3 箇所の数値を答えよ。

e) Cr(V)とCr(IV)は不均化に対して安定か？Latimer図に基づき、簡単な判断基準を一つ挙げよ。Cr²⁺の不均化反応の平衡定数を求めよ。

- f) 水酸化クロム(III)の溶解度定数、およびテトラヒドロキソクロム(III)酸アニオンの全安定度定数を算出せよ。

酸性(pH=0)および塩基性(pH=14)における、一連の酸素関連種に関する Latimer 図を以下に示す。



- g) クロム(VI)酸塩、クロム(III)および過酸化水素を含む溶液のpHを0に調整すると何が起こるか？また、もしpHを14に調整すると何が起こるか？その時の反応と、それに対応する標準起電力を記せ。