

[基礎科目 (無機化学)]

[問題] 以下の問 A~F に答えよ。ただし数値は有効数字 3 桁で答えよ。

問A 分子性のホウ素化合物には、電子が不足しているため、オクテット則に従う構造式を書くことができない化合物が存在する。そのような化合物 1 つの名前、もしくは分子式を答えよ。

問B MX の組成をもつ塩化セシウム型構造、塩化ナトリウム型構造、閃亜鉛鉱型構造について、金属原子 M の配位数をそれぞれ答えよ。

問C 三次元における結晶系と結晶格子について記述した次の(ア)~(エ)について、正しいものには○を、誤ったものには×を記せ。

(ア) 立方晶系には独立な 4 つの 3 回回転軸が存在する。

(イ) 正方晶系では 4 回回転軸に垂直な鏡映面をもつものは存在しない。

(ウ) 面心正方格子は体心正方格子とみなせる。

(エ) 三次元では 7 つの結晶系それぞれに 4 つの格子 (単純, 体心, 面心, 底心), つまり $7 \times 4 = 28$ の独立なブラベ格子が存在する。

問D NaCl 構造において、ある陰イオンは最近接の 6 つの陽イオンと接しているとみなされる。その陰イオンが最も近い距離にある陰イオンとも接しているとき、陽イオンの半径 r と陰イオンの半径 R の比を答えよ。

問E 以下の (a)~(c) に答えよ。

(a) AgCl の溶解度積は 25°C で $1.77 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$ である。 AgCl 飽和水溶液中での Ag^+ の濃度を求めよ。ただし Ag^+ , Cl^- 以外のイオンは存在しないとする。

- (b) この飽和水溶液に $[\text{Cl}^-]=10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ となるまで NaCl を加えたときの Ag^+ の濃度を求めよ.
- (c) このように, 溶解平衡に関与する 1 つのイオンを, 沈殿を含む溶液に加えることによって, 沈殿の溶解度が低下する現象を何と呼ぶか答えよ.

問 F NaCl 構造のイオン結晶について, 以下の (a)~(c) に答えよ.

- (a) Ba の第一, 第二イオン化エネルギーは, それぞれ 5.21 eV, 10.00 eV であり, O に対して第一および第二電子の電子親和力は, それぞれ 1.46 eV, -8.75 eV である. (Ba 1 原子, O 1 原子) \rightarrow (Ba^{2+} 1 つ, O^{2-} 1 つ) の変化に必要なエネルギーを答えよ.

- (b) 短距離斥力を無視して考えると, 電荷 $+q$ と $-q$ をもつ 2 種類のイオンからなる NaCl 構造における静電エネルギーの総和は,

$$-1.75N \times q^2 / (4\pi\epsilon_0 a)$$

と表される. ここで N はそれぞれのイオンの総数, ϵ_0 は真空の誘電率, a は最近接イオン間の距離である. Ba と O がイオン化して NaCl 構造を形成するとき, それぞれ 1 価のイオンからなる結晶 (Ba^+O^-) より 2 価のイオンからなる結晶 ($\text{Ba}^{2+}\text{O}^{2-}$) が安定となるには, a がある長さより短い必要がある. その長さを Å 単位で答えよ.

ただし, e を素電荷として $e^2 / (\pi\epsilon_0) = 5.76 \times 10^{-9} \text{ eV m}$ である.

- (c) NaCl 構造の NaF, NaCl, NaBr を, 融点の高いものから順番に不等号を用いて並べ, そのような順番になる理由を答えよ.