

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 次の文章を読んで以下の問 A~C に答えよ。ただし、炭素の原子量は 12.0 とし、アボガドロ定数は  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  とする。

イ 混成軌道からなる炭素六角網平面が積層する際の構造には、その繰り返し単位が ABAB・・・となる ロ 晶系の構造と、ABCABC・・・となる ハ 晶系とがあるが、熱力学的に安定な相である黒鉛は ロ 晶系構造をとる。各六角網平面は、 $\pi$ 電子雲同士の相互作用による ニ によって結合しているが、層間の結合は弱い。 $\pi$ 電子は六角網平面内を自由に運動するため、高い ホ を示す。図 1 に点線で示されている単位格子に含まれる炭素原子数は、ヘ 個である。面内の炭素-炭素結合距離は 0.142 nm、層間距離は 0.335 nm であるため、黒鉛結晶の密度は、ト  $\text{g cm}^{-3}$  と計算される。

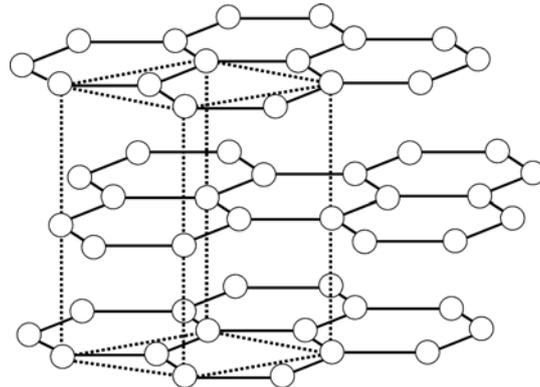


図 1. 黒鉛の ロ 晶系結晶構造と単位格子 (点線)。

ダイヤモンドは、チ 混成軌道からなる強固な リ 晶系結晶構造を持っている。図 2 に点線で示されているダイヤモンドの単位格子に含まれる炭素原子数は ヌ 個である。炭素-炭素結合距離は 0.154 nm であるため、ダイヤモンド結晶の密度は、ル  $\text{g cm}^{-3}$  と計算される。

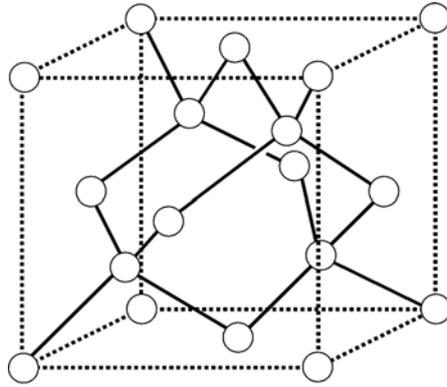


図 2. ダイヤモンドの  晶系結晶構造と単位格子 (点線).

- 問 A 空欄  ~  にあてはまる語句, 記号または数値を答えよ.
- 問 B 図 2 に示したダイヤモンド型格子の中で, 最近接位置に異なる元素が配置されるような結晶構造をもつ化合物に, 閃亜鉛鉱  $\text{ZnS}$  がある. また,  $\text{ZnS}$  の  $\text{Zn}$  サイトが二種類の元素で置換された化合物として黄銅鉱  $\text{CuFeS}_2$  が挙げられる.  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$  の単位格子を, それぞれ異なる元素を区別して書け. ただし,  $\text{ZnS}$  の格子定数は  $a=0.541 \text{ nm}$ ,  $\text{CuFeS}_2$  の格子定数は  $a=0.529 \text{ nm}$ ,  $c=1.04 \text{ nm}$  であることを考慮せよ.
- 問 C ダイヤモンドにおける X 線回折パターンと, 閃亜鉛鉱  $\text{ZnS}$  におけるパターンとは, 観測される面指数が異なる. この理由を, 結晶構造因子, 原子散乱因子を用いて 100 字程度で説明せよ.

[問題 2] 次の文章を読み, 以下の問 A~F に答えよ.

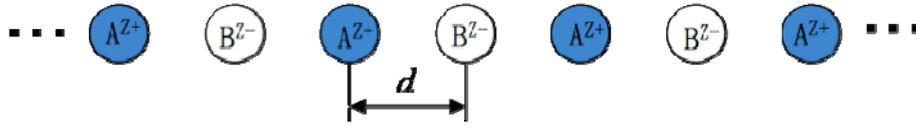


図 3. 一次元イオン結晶格子.

イオン結晶の格子エンタルピーを, 図 3 に示す陽イオン  $A^{Z+}$  と陰イオン  $B^{Z-}$  が間隔  $d$  で交互に無限に並んだ一次元格子モデルによって考察しよう.

一对の陽イオン  $A^{Z+}$  と陰イオン  $B^{Z-}$  が距離  $d$  だけ離れて真空中に存在する場合のクーロンポテンシャルエネルギー  $V_{AB}$  は, 電気素量を  $e$ , 真空の誘電率を  $\epsilon_0$  とし,

$$V_{AB} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^2 e^2}{d} \quad (1)$$

と表される. したがって, 最近接のイオン間のクーロンポテンシャルエネルギー  $V_1$  は,

$$V_1 = \boxed{\text{(I)}} \quad (2)$$

となり, 第二近接のイオン間のクーロンポテンシャルエネルギー  $V_2$  は,

$$V_2 = \boxed{\text{(II)}} \quad (3)$$

となる. これらをもとに, あるイオンとその他全てのイオンとのクーロン相互作用エネルギー  $V$  は, 級数

$$\ln(1+x) = x - x^2/2 + x^3/3 - x^4/4 + \dots \quad (4)$$

を用いて,

$$V = \boxed{\text{(III)}} \quad (5)$$

となる。したがって、図 3 の一次元結晶 AB 1 mol あたりのクーロンポテンシャルエネルギー  $V_C$  は、 $N_A$  をアボガドロ定数として、

$$V_C = \boxed{\text{(IV)}} \quad (6)$$

と求まる。

$V_C$  をみると  $d$  の値にかかわらず、結晶全体としてイオン間につねに  $\boxed{\text{(あ)}}$  がはたらくことを意味し、イオン間の平衡距離は存在しないことになる。そこで次式

$$V_r = C \exp\left(-\frac{d}{d_0}\right) \quad (7)$$

で表される形のイオン間のポテンシャルエネルギーの存在を仮定し ( $C$ ,  $d_0$  は正の定数), 全ポテンシャルエネルギー  $U$  を

$$U = V_C + V_r \quad (8)$$

とする。従って、平衡距離における全ポテンシャルエネルギー  $U_e$  は、定数  $C$  を用いずに表すと、

$$U_e = \boxed{\text{(V)}} \quad (9)$$

と求まる。この符号を逆転する ( $-1$  をかける) ことにより、格子エンタルピーが求められる。

この格子エンタルピーとは、本来、固体が解離して気体のイオンになる反応の標準反応エンタルピーとして定義される。実際のイオン結晶の格子をばらばらにする反応はつねに  $\boxed{\text{(い)}}$  反応だから、格子エンタルピーは  $\boxed{\text{(う)}}$  の値をもつ。与えられた条件下で最も安定な結晶構造は、エントロピーの効果を無視すれば、格子エンタルピーの最も  $\boxed{\text{(え)}}$  構造である。

格子エンタルピーは、図 4 のような Born-Haber サイクルを用い、表 1 のような反応エンタルピーのデータから求めることができる。

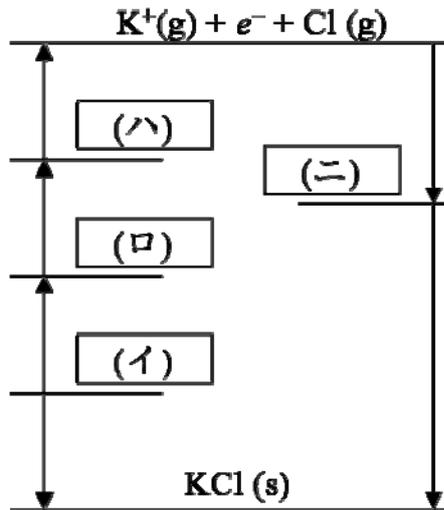


表 1. 反応エンタルピー

	反応エンタルピー(kJ mol <sup>-1</sup> )
K(s)の昇華	+89
K(g)のイオン化	+425
Cl <sub>2</sub> (g)の解離	+242
Cl(g)への電子の付加	-355
KCl(s)の生成	-438

図 4. KCl の Born-Haber サイクル.

問 A (I)~(V)に適する式を求めよ.

問 B  $V_r$  の物理的意味を簡潔に述べよ.

問 C (あ)~(え) に次の中から適切な語を選べ.

発熱・吸熱・正・負・大きい・小さい・斥力・引力

問 D (9)式に関して、あらためて  $U_e$  を最小にする  $d$  を求めることにより、イオン間距離の平衡値とその際の格子エンタルピーを、 $d_0$  を用いて求めよ.

問 E 図 4 中の (イ)~(ニ) に当てはまる適切な化学式を、以下の記号を用いて記せ.

KCl(s), K(s), K(g), K<sup>+</sup>(g), Cl<sub>2</sub>(g), Cl(g), Cl<sup>-</sup>(g), e<sup>-</sup>

ここで、(s)は固体状態を、(g)は気体状態を、e<sup>-</sup>は電子を表す。また、同じ記号を何度でも用いて良い。

問 F 表 1 のデータを用いて KCl(s)の格子エンタルピーを求めよ.