

[無機化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1] 以下の表および図は、様々な物質の融点を示したものである。これらを参考にして、問 A~G に答えよ。

表 1. アルカリハライド (alkaline halides) の融点

化学式	LiF	NaF	KF	RbF	CsF
融点 ()	848	993	860	795	682
化学式	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
融点 ()	613	801	776	717	645
化学式	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
融点 ()	552	755	734	693	636
化学式	LiI	NaI	KI	RbI	CsI
融点 ()	459	660	681	647	621

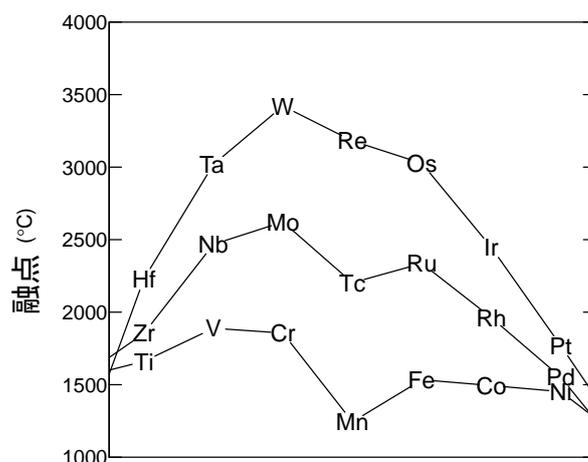


図 1. 遷移金属の融点

問 A 表 1 に示したアルカリハライドの融点のデータを参考にして、Li 以外のアルカリ金属 (alkaline metal) のハロゲン化物 (halides) の融点にどのような傾向があるかを、その原因とともに 50 字 (or 20 words in English) 程度で説明せよ。

問 B 表 1 に示したアルカリハライドの融点のデータを参考にして、Li のハロゲン化物は、他のアルカリ金属のハロゲン化物よりも融点が高い傾向にある。この理由を考察し、50 字 (or 20 words in English) 程度で説明せよ。

問 C アルカリ金属に関して、以下の中から正しいものをすべて選べ。ただし、Fr は人工元素でその性質が良く分かっていないため、以下の議論では除外する。

1. すべてのアルカリ金属単体は、体心立方構造をとる。
2. ランタノイド (lanthanoid) 収縮により、Cs の金属結合半径は、Rb のものよりも小さい。
3. アルカリ金属では、周期が大きくなると、イオン化エネルギー (ionization energy) が小さくなるために、金属結合が有効に働き、融点が高くなる。
4. アルカリ金属は融点が低く、低融点として知られている Sn よりも、いずれも融点が低い。
5. Li はイオン化傾向 (ionization tendency) が高いため、アルカリ金属 (alkaline metal) の中で最も急激に水と反応する。

問 D 以下のそれぞれについて、二つの物質の内、融点が低いものを選び、その理由を 20 字 (or 10 words in English) 以内で簡潔に説明せよ。

- (1) NaCl, MgO
- (2) MgBr₂, AlBr₃
- (3) CaCl₂, HgCl₂

問 E 図 1 に示した遷移金属単体の融点は、周期が大きい方が融点が高いが、その理由を 50 字 (or 20 words in English) 程度で説明せよ。

問 F 図 1 に示した遷移金属単体の融点は、各周期の真ん中付近で高い傾向があるが、その理由を 50 字 (or 20 words in English) 程度で説明せよ。

問 G 図 1 に示した第四周期と第五周期の遷移金属単体の融点は、各周期のある族で極小を持つ。この族の元素に関連して、以下の中から正しいものをすべて選べ。

1. Mn²⁺ は、 d^5 の電子配置を持ち、半閉殻になりやすい。
2. Mn 単体の常温常圧における結晶構造は面心立方構造である。
3. Mn 単体は、融点は低いが、沸点は比較的高く、Fe の沸点よりも高い。
4. Tc は全ての同位体が放射性であり、天然にはほとんど存在しない。
5. Re は融点が高く、力学的強度も高い。

[問題 2] 次の文章を読み，問 A~F に答えよ．

標準反応ギブスエネルギー $\Delta_r G^\circ$ (standard reaction Gibbs energy) は生成物と反応物の標準モルギブスエネルギー (standard molar Gibbs energy) の差として定義される．系が平衡状態にあるとき $\Delta_r G^\circ$ は，

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

で与えられる．ここで， R ($= 8.32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) は気体定数， T は絶対温度である．また K は熱力学平衡定数 (thermodynamic equilibrium constant) であり，平衡状態における反応物と生成物の活量 (activity) の比として定義される． K の温度変化は上記の式より導かれる van't Hoff の式

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$

を用いて知ることができる．なお， $\Delta_r H^\circ$ は標準反応エンタルピー (standard reaction enthalpy) である．

酸化物 (oxide) から単体を抽出するため炭素などによる還元反応 (reduction reaction) が利用されることがある．このとき反応の $\Delta_r G^\circ$ が負であることが求められ

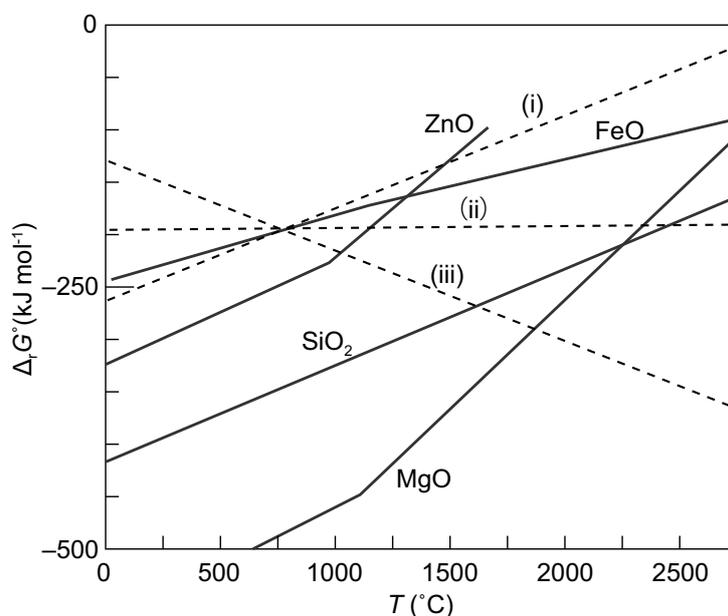


図 1. Ellingham 図

る．このような条件を満たす酸化物と還元剤の組み合わせは，図 1 のような Ellingham 図から予測することができる． $\Delta_r H^\circ$ および は温度に依存しないため，Ellingham 図中の線は直線になり，その勾配は に -1 を掛けた量に対応する．また，その勾配が変化する点は金属または酸化物の を表している．

問 A 上記の文章中の および に当てはまる最も適切な語句を答えよ．

問 B 図 1 中の破線は C および CO の酸化反応の $\Delta_r G^\circ$ を表している．(i)~(iii) の破線に対応する反応式を答えよ．

問 C 図 1 から炭素を用いずに単体 Si を得る方法が分かる．その方法に関する化学反応式を答えよ．またその反応が進む温度条件を答えよ．

問 D 図 1 に示した酸化物の中で炭素を使って還元する方法が実用的な金属は Mg, Fe, Zn に限られる． SiO_2 を炭素によって還元しようとした場合に生じる問題点を 30 字程度 (or about 15 words in English) で説明せよ．また，この問題を解決するため過剰量の SiO_2 が使用される．この方法に関する化学反応式を答えよ．

問 E ある金属 M の酸化反応， $2M(s) + \text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2MO(s)$ について考える．金属とその酸化物が相互溶解せずそれぞれ標準状態にあり，酸素分圧 (atm) が p_{O_2} であるとする．この反応の平衡定数 K を答えよ．ただし，酸素は理想気体であるとする．

問 F $4\text{Ag} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Ag}_2\text{O}$ の反応について，298 K において $K = 9.04$ ， $\Delta_r H^\circ = -62.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるとする．この反応の 500 K における平衡定数 K を答えよ．また，大気中で 500 K に加熱したとき Ag の酸化あるいは Ag_2O の還元，どちらの反応が進行するか説明せよ．