

## 平成 23 年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

1. ある溶媒中で金属イオン  $M$  と配位子  $L$  が錯体  $ML$ 、 $ML_2$  を生成する。 $L$ 、 $M$ 、 $ML$  および  $ML_2$  のモル濃度をそれぞれ  $[L]$ 、 $[M]$ 、 $[ML]$ 、 $[ML_2]$  で表す。また金属イオンと錯体を合わせた全モル濃度を  $C_M$  とし、 $[M]$  の  $C_M$  に対する濃度比を  $\beta_0$  とする。以下の問いに答えよ。

【50点】

- (1) 最初  $M$  と  $L$  のみが含まれる溶液中で、反応  $M+L \rightleftharpoons ML$ 、 $ML+L \rightleftharpoons ML_2$  の逐次生成定数をそれぞれ  $K_1$ 、 $K_2$  とする。

(ア)  $M$  と  $L$  から  $ML_2$  を生成する反応の反応式を書け。

(イ) 金属イオン、配位子、錯体の濃度を用いて全生成定数  $K$  を表せ。

(ウ)  $K_1$ 、 $K_2$  を用いて  $K$  を表せ。

(エ) 金属イオン、配位子、錯体の濃度を用いて  $C_M$  を表せ。

(オ)  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[L]$  を用いて  $\beta_0$  を表せ。

(カ)  $[ML_2]$  の  $C_M$  に対する濃度比を  $\beta_2$  とする。 $\beta_0$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[L]$  を用いて  $\beta_2$  を表せ。

- (2) イオン  $M$  は溶媒中で塩  $MX$  が解離して生成する。 $MX$  のモル溶解度、溶解度積をそれぞれ  $S$ 、 $K_{sp}$  とし、イオン  $X$  の濃度を  $[X]$  とする。以下のいずれの場合も塩  $MX$  は溶け残るものとし、溶け残った塩の中の  $M$  は  $C_M$  には含めないものとする。

(キ) 塩  $MX$  のみを溶媒に投入したとき、それぞれのイオン濃度を用いて  $K_{sp}$  を表せ。

(ク) この溶液中に  $L$  が存在しており、 $MX$  から解離した  $M$  と (1) のように錯形成するものとする。 $C_M$ 、 $\beta_0$ 、 $[X]$  を用いて  $K_{sp}$  を表せ。ただし、 $K_{sp}$  は  $L$  が存在しても値が変化しないものとする。

(ケ)  $S$  と  $[X]$ 、 $C_M$  の関係を示せ。

(コ)  $K_{sp}$ 、 $\beta_0$  を用いて  $S$  を表せ。また  $L$  が存在することにより  $MX$  のモル溶解度がどのように変化するかを簡単に説明せよ。

2. 酸化亜鉛の構造と物性に関する以下の問いに答えよ。必要であれば、 $\sqrt{3}=1.73$ 、 $\sqrt{2}=1.41$ 、アボガドロ定数： $6.0\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 、Znの原子量 65、Oの原子量 16 を用いよ。

【50点】

- (1) 酸化亜鉛の単位格子を底面が菱形の直角柱とする。また底面の頂点に位置する酸化物イオンは正三角形を形作る。底面の一辺の長さを 0.32 nm、高さを 0.52 nm として、この単位格子の体積を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) 酸化亜鉛の結晶は、六方最密充填した酸化物イオンの四配位位置に亜鉛イオンが存在する構造である。酸化物イオンを○、亜鉛イオンを●として、この条件および(1)を満たす単位格子を描け。
- (3) 上記(2)の結晶構造はなんと呼ばれるか。
- (4) 酸化物イオンの配位数を答えよ。
- (5) 単位格子中に酸化物イオンおよび亜鉛イオンはそれぞれ何個含まれるか。
- (6) 酸化亜鉛の密度を、有効数字 2 桁、 $\text{g cm}^{-3}$ の単位で求めよ。
- (7) 酸化亜鉛の亜鉛イオンの一部をアルミニウムイオンで置換したとき、導電性が向上し半導体となった。電荷担体は何であると推定されるか、理由と共に述べよ。またバンド中にアルミニウムイオンが作る不純物準位はなんと呼ばれるか。
- (8) 陽イオンと陰イオンの数比、及び陽イオンの配位数がこの酸化亜鉛の結晶構造と等しい結晶構造を一つ挙げよ。