

## 平成 24 年度 弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

以下の問いでは、 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  であり、電気素量を  $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  とする。

1. 共有結合は、隣り合った原子間において、それぞれの原子軌道が重なる領域で電子が共有されることによって形成される。 $\text{H}_2$  分子では、それぞれの H 原子の  $1s$  軌道が、同位相で重ね合わされた結合性分子軌道と、逆位相で重ね合わされた反結合性分子軌道が形成される。パウリの原理に従って、2つの電子が結合性分子軌道にはいることによって、結合が形成される。基底状態の等核二原子分子に関する以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) C 原子の電子配置は  $1s^2 2s^2 2p^2$  と表す。F 原子の電子配置を記せ。
- (2)  $\text{F}_2$  分子では、それぞれの核を結ぶ軸の方向を向いた  $2p_x$  軌道とそれに垂直な  $2p_y$  軌道、 $2p_z$  軌道があり、それぞれ結合性・反結合性軌道が形成される。この形成された結合性・反結合性軌道をエネルギーの順に示し、電子配置を描け。
- (3)  $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  の結合エネルギーは、それぞれ  $155 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $494 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $942 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。この結合エネルギーの違いを、電子配置をもとに説明せよ。
- (4) 液体窒素と液体酸素の磁氣的性質が異なる理由を、電子配置をもとに説明せよ。

2. 異核二原子分子に関する以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) 異核二原子分子 AB の結合エネルギーを  $D_{AB}$  とし、単結合でできた共有結合分子  $\text{A}_2$  と  $\text{B}_2$  の結合エネルギー ( $\text{kJ mol}^{-1}$  単位) を  $D_{\text{A}_2}$ 、 $D_{\text{B}_2}$  とするとき、Pauling は

$$D_{AB} = \overline{D_{\text{A}_2} D_{\text{B}_2}} + 96(\chi_A - \chi_B)^2$$

と表した。 $\overline{D_{\text{A}_2} D_{\text{B}_2}}$  は  $D_{\text{A}_2}$  と  $D_{\text{B}_2}$  の平均であり、 $\chi_A$ 、 $\chi_B$  はそれぞれ A、B の電気陰性度である。この式の意味を定性的に説明せよ。

(次頁に続く)

- (2)  $\text{H}_2$ 、 $\text{F}_2$ の結合エネルギーがそれぞれ  $432 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $155 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、HとFの電気陰性度の値は2.2と4.0とすると、HFの結合エネルギーを求めよ。ただし、 $\overline{D_{\text{AB}}}$ に

$$\overline{D_{\text{AB}}} = \frac{1}{2}(D_{\text{A}_2} + D_{\text{B}_2})$$

を用いることとする。

- (3) HF分子では、H原子とF原子の間の距離が  $0.917 \text{ \AA}$ である。それぞれの位置で  $\text{H}^+$ と  $\text{F}^-$ イオンであるとして、双極子モーメントを求めよ。
- (4) 実測したHF分子の双極子モーメントは、 $6.6 \times 10^{-30} \text{ C m}$ である。(3)で求めた値との違いを説明せよ。

3. 2種類の陽イオンA、Bと陰イオンXから成る  $\text{ABX}_3$ の組成で、ペロブスカイト型結晶構造をとるものがある。イオン半径の大きな陽イオンAが、立方格子の8つの隅を占め、小さな陽イオンBが、立方格子の中心に位置し、6つの面心の位置に陰イオンXが配置した構造である。

このようなイオン結晶において、個々のイオンは一定の半径をもった球と考えることができる。さらに、1つのイオンをとりまく反対符号の電荷をもったイオンの数は、お互いのイオン半径の比によって決まるとして、以下の問いに答えよ。

【40点】

- (1) このペロブスカイト型の結晶構造の単位格子とそれぞれのイオンを図に示せ。
- (2) AをとりまくXの数を示せ。さらに、BをとりまくXの数を示せ。各イオンがちょうど接する場合、Xの半径が1ならば、AとBのイオン半径はそれぞれいくらか。
- (3) 酸化物でペロブスカイト型結晶構造をとると考えられるAとBの組み合わせを以下の候補から理由とともに3つ記せ。ただし、酸化物イオンのイオン半径  $r_0$  は、 $1.40 \text{ \AA}$ とし、以下はイオンの種類とその価数、( )内の数字は  $\text{\AA}$  単位で示したイオン半径である。
- $\text{B}^{3+}(0.12)$ 、 $\text{Be}^{2+}(0.27)$ 、 $\text{Si}^{4+}(0.26)$ 、 $\text{Al}^{3+}(0.53)$ 、 $\text{Ge}^{4+}(0.54)$ 、 $\text{Fe}^{3+}(0.55)$ 、 $\text{Ti}^{4+}(0.61)$ 、 $\text{Sn}^{4+}(0.69)$ 、 $\text{Sr}^{4+}(0.72)$ 、 $\text{Sc}^{3+}(0.73)$ 、 $\text{Fe}^{2+}(0.77)$ 、 $\text{Mg}^{2+}(0.89)$ 、 $\text{Y}^{3+}(0.89)$ 、 $\text{La}^{3+}(1.32)$ 、 $\text{Ca}^{2+}(1.35)$ 、 $\text{Sr}^{2+}(1.44)$ 、 $\text{Ba}^{2+}(1.60)$ 、 $\text{Pb}^{2+}(1.73)$
- (4) 理想的なペロブスカイト型結晶構造では、2種類の陽イオンがいずれも陰イオンと接する。このような条件を満足する2種類の陽イオンの半径  $r_A$ 、 $r_B$  と陰イオン半径  $r_X$  の間の関係を1つの式で記せ。
- (5) 原料を焼成してできた焼結体の結晶構造を調べる方法を記せ。さらに、ペロブスカイト型結晶構造の場合、AとBの位置を占める陽イオンの種類を調べる方法を記せ。