

平成25年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

1. K_2CrO_4 と $NaCl$ が溶けた水溶液において、 Ag^+ を加え濃度を増加させる。このときの沈殿生成に関する以下の問いに答えよ。 Ag_2CrO_4 と $AgCl$ の溶解度積 $K_{sp}(Cr)$ 、 $K_{sp}(Cl)$ をそれぞれ 2.0×10^{-12} 、 1.8×10^{-10} とする。また、平均活量係数は 1.0 で、沈殿は速やかに生成し、一方の沈殿生成が他方の沈殿生成に影響を及ぼさないものとする。必要であれば $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ を用い、有効数字二桁で答えよ。

【50点】

- (1) K_2CrO_4 と $NaCl$ の濃度がともに 0.10 M の水溶液を考える。
- ① Ag^+ 濃度を増加させたとき、先に沈殿するのは Ag_2CrO_4 と $AgCl$ のどちらか。理由とともに示せ。
 - ② Ag_2CrO_4 と $AgCl$ のうち一方のみを沈殿させるには、 Ag^+ 濃度をどの範囲に調整すればよいか。
- (2) K_2CrO_4 、 $NaCl$ の濃度がそれぞれ、 5.0×10^{-3} M、0.10 M である水溶液 100 mL に、0.10 M の $AgNO_3$ 水溶液を徐々に加えて、 Ag^+ の濃度を増加させる。
- ③ $AgNO_3$ 水溶液を x mL 加えたときに、 $AgCl$ が沈殿し始めた。 $K_{sp}(Cl)$ と x との間に成り立つ関係式を示せ。
 - ④ $AgNO_3$ 水溶液を 100 mL 加えたとき、 CrO_4^{2-} の濃度を計算せよ。
 - ⑤ さらに $AgNO_3$ 水溶液を加えると、 Ag_2CrO_4 が沈殿し始める。このときの Ag^+ 濃度はいくらか。追加して加える $AgNO_3$ 水溶液の量は微量であるため、水溶液の全体の量は④のまま変化しないものとして計算せよ。
 - ⑥ ⑤の溶液中の Cl^- の濃度を求めよ。

2. 酸化ジルコニウム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、アボガドロ数 6.0×10^{23} 、Zr の原子量 91、O の原子量 16 を用い、有効数字二桁で答えよ。

【50点】

- (1) ジルコニウムイオンは単位格子中で面心立方格子を形成する。
- ① 単位格子内にジルコニウムイオンは何個含まれるか。ただし、面心に位置するイオンは格子内に 0.5 個含まれるとして考えよ。
 - ② 酸化物イオンは、ジルコニウムイオンの作る四配位空間に位置する。単位格子内に酸化物イオンは何個含まれるか。
 - ③ ①と②を満たすような構造は、何と呼ばれるか。
 - ④ ③の構造において、酸化物イオンはジルコニウムイオンを何配位しているか。
 - ⑤ 単位格子に含まれるイオンの質量はいくらか。
 - ⑥ 格子定数が 0.51 nm であるとき、酸化ジルコニウムの密度を計算し、 g/cm^3 の単位で答えよ。
- (2) 酸化ジルコニウムセラミックスには、CaO や Y_2O_3 が添加されることが多い。
- ⑦ ジルコニウムとイットリウムは周期表で第 5 周期に属する。それぞれのイオンが④と同じ環境にあるとき、どちらのイオン半径が大きいと考えられるか。理由とともに述べよ。
 - ⑧ CaO を添加したとき、③の構造中のジルコニウムイオンをカルシウムイオンが置換したが、陽イオン、陰イオンともに価数の変化はなかった。構造中のイオンの占有割合についてどのようなことが言えるか簡単に述べよ。
 - ⑨ ⑧のような特徴的構造に由来した物性と用途について簡単に述べよ。