

## 平成 29 年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[無機化学]

1 共有結合に関する以下の問いに答えよ。

【30点】

- (1) ケイ素、ゲルマニウム、 $\alpha$ -スズはいずれもダイヤモンド構造をとる。これら3つの単元素結晶を格子定数が大きい順に並べよ。
- (2) ダイヤモンド構造における配位数はいくつか。
- (3) 上記(2)の配位数をとる理由を「電子配置」、「混成軌道」という用語を使って説明せよ。
- (4) ダイヤモンドとグラファイトはともに炭素の単体であるが、最近接原子間距離はグラファイトの方が短い。この理由を説明せよ。

2 イオン結晶に関する以下の問いに答えよ。

【45点】

- (1) 結晶を構成する粒子（原子、イオン、分子）を無限遠に離れた状態にするために外部から加える必要があるエネルギーを格子エネルギーとよぶ。イオン結晶の場合、格子エネルギーは静電エネルギー $E_e$ と高次の反発エネルギー $E_R$ の和として求められる。

NaCl 結晶の静電エネルギー $E_e$ を考える。Na<sup>+</sup>イオンと Cl<sup>-</sup>イオンがそれぞれ $+e$ 、 $-e$ の点電荷を持つと考えると、静電エネルギー $E_e$ は

$$E_e = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M$$

と表される。ここで  $e$  は電気素量、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $r$  は最近接原子間距離である。 $M$  はマーデルング定数とよばれる、結晶の構造に固有の定数である。

(ア) NaCl 結晶において、ある原子から第3近接原子まで考慮したマーデルング定数を書き表せ。

(イ) 格子エネルギーのうち高次の反発エネルギーは、 $E_R=B/r^n$  で与えられる。ここで  $B$  と  $n$  は定数である。NaCl 結晶中の平衡原子間距離を  $r_0$  とし、 $r_0$  を用いて、 $B$  と  $M$  の関係を表せ。

(次頁へ続く)

- (2) Pauling は、閉殻構造が同じである 2 種のイオンのイオン半径は、有効核電荷に反比例すると仮定している。MgO は NaCl 構造をとり、格子定数は  $4.21 \text{ \AA}$  である。Mg<sup>2+</sup>イオンと O<sup>2-</sup>イオンの半径はそれぞれいくらか。小数点以下二桁で答えよ。ただし、Mg<sup>2+</sup>イオンと O<sup>2-</sup>イオンの有効核電荷をそれぞれ 7.85、3.85 とする。
- (3) Na イオン、Mg イオンは、それぞれ 1 価、2 価の価数を取りやすい。その理由をイオン化エネルギーの観点から説明せよ。
- (4) NaCl、KCl、MgS をイオン結合性の大きい順に並べよ。

3 点欠陥に関する以下の問いに答えよ。

【25点】

- (1) NaCl 結晶において形成されるショットキー欠陥は何か。
- (2) AgBr は、写真フィルムの感光剤として利用されている。感光過程において生成されるフレンケル欠陥は何か。
- (3) ガリウム添加ケイ素、ケイ素添加ゲルマニウム、ヒ素添加ゲルマニウムのうち、*n* 型半導体になるものはどれか。
- (4) 組成比が定比例の法則に従わない化合物を不定比化合物といい、複数の価数を取りうる陽イオンが含まれる系でしばしば生じる。例えば酸素不足酸化物 CeO<sub>2-x</sub> では主にどのような欠陥が存在しているか。