

無機化学

問題 1

(50点)

表 1 は周期表における原子半径の一部を示した表である。以下の問いに答えよ。

- (1) 同一族において原子番号 Z が大きくなるほど原子半径が増加する理由を述べよ。
- (2) 同一周期において原子番号 Z が大きくなるほど原子半径が減少する理由を述べよ。
- (3) Cr ($Z = 24$) の電子配置を示せ。また、この様な電子配置を取るのは何故か、理由を述べよ。なお、表記に当たっては、N ($Z = 7$) の場合の $[\text{He}] (2s)^2(2p)^3$ の例にならって記せ。
- (4) 第 6 周期の W ($Z = 74$) の電子配置を示せ。なお、表記に当たっては、N ($Z = 7$) の場合の $[\text{He}] (2s)^2(2p)^3$ の例にならって記せ。
- (5) 5 種類の d 軌道の形を節面とともに図示せよ。
- (6) 第 6 周期の W ($Z = 74$) の原子半径は $r = 141\text{pm}$ であって、第 5 周期の Mo ($Z = 42$) の原子半径 $r = 140\text{pm}$ とほぼ等しい。この関係は上記 (1) で示した「同一族で原子番号 Z の増加に伴う原子半径の増加」の傾向とは異なる。その理由を述べよ。

表 1 原子半径 (pm)

Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
157	112											88	77	74	66	64	—
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
191	160											143	118	110	104	99	—
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	153	122	121	117	114	—
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	167	158	141	137	133	—
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
272	224	172	159	147	141	137	135	136	139	144	155	171	175	182			

[出典: シュライバー/アトキンス「無機化学」(上)]

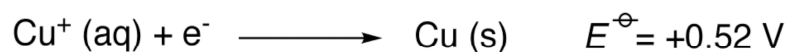
無機化学

問題 3

(50点)

銅に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 銅を得る鉱石としては、硫化鉱が多くを占めている。銅が硫化物として産出する理由を述べよ。
- (2) 銅精錬の過程で、硫化物である鉱石を空气中で酸化物に変える工程がある。この工程の代表的な化学反応式を記述せよ。なお、この工程は焙焼と呼ばれている。
- (3) 上記(2)の工程は、重大な環境問題を引き起こす問題点を有する。そこで、新たに湿式精錬法が開発された。湿式精錬法では、低品質の鉱石から得る銅イオンの水溶液を水素あるいは鉄で還元し、銅を抽出する。水素で還元する場合の反応を、イオン反応式で記せ。
- (4) 上記(3)の湿式精錬法では、銅イオン水溶液を得るために、オキシ酸である硫酸が使われる。硫酸の pK_a 値を、ポーリングの規則に従いすべて算出せよ。なお、計算式も示すこと。
- (5) 酸性水溶液中における、銅イオンの還元半反応式は下記のとおりである。これらの半反応式と標準電位を参考にして、水溶液中の Cu^+ イオンの挙動について反応式をかいて説明せよ。



無機化学

問題 4

(50点)

微量の Cr^{3+} イオンを添加した SrTiO_3 は、特異な電界誘起抵抗変化や赤色発光を示すことから、新しい高機能電子材料として期待されている。以下の問に答えよ。

- (1) SrTiO_3 結晶の単位格子は、格子定数 $a=3.904\text{\AA}$ の立方晶系に属し、また、単位格子中の各原子の分率座標は次の通りである。

Sr : 0, 0, 0

Ti : 1/2, 1/2, 1/2

O : 1/2, 1/2, 0, 1/2, 0, 1/2, 0, 1/2, 1/2,

- (a) SrTiO_3 結晶の単位格子を図示せよ。

- (b) Ti-O の結合距離を求めよ。

- (c) Sr の配位数および Ti の配位数をそれぞれ求めよ。

- (2) 添加した Cr^{3+} は SrTiO_3 の Ti 位置に置換する。

- (a) Cr^{3+} の 3d 軌道のエネルギー準位図を示し、そのように考えた理由を説明せよ。

- (b) Cr^{3+} を添加することで SrTiO_3 の磁性はどのように変化したか、考察せよ。

- (c) SrTiO_3 および Cr^{3+} 添加 SrTiO_3 の X 線回折パターンを示す。 SrTiO_3 と Cr^{3+} 添加 SrTiO_3 では、どちらの結晶の格子定数が大きいのか、そのように考えた理由とともに記せ。

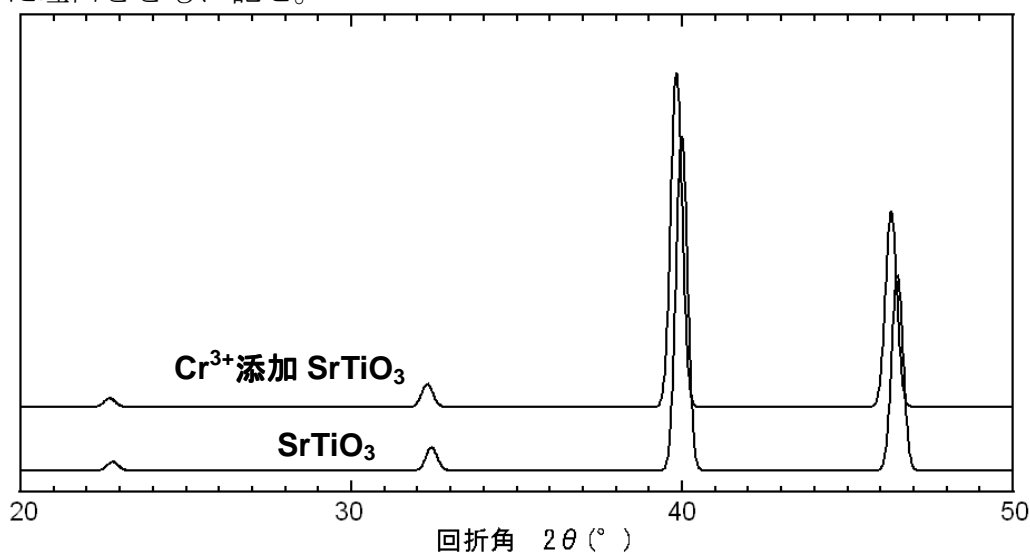


図1 SrTiO_3 と Cr^{3+} 添加 SrTiO_3 の X 線回折パターン

次ページに続く

(3) Cr^{3+} 添加 SrTiO_3 の赤色発光は“りん光”に分類される。 Cr^{3+} 添加 SrTiO_3 の発光機構を、 d^3 電子配置の田辺-菅野図に基づき説明せよ。

シュライバー・アトキンス「無機化学(第3版)」より

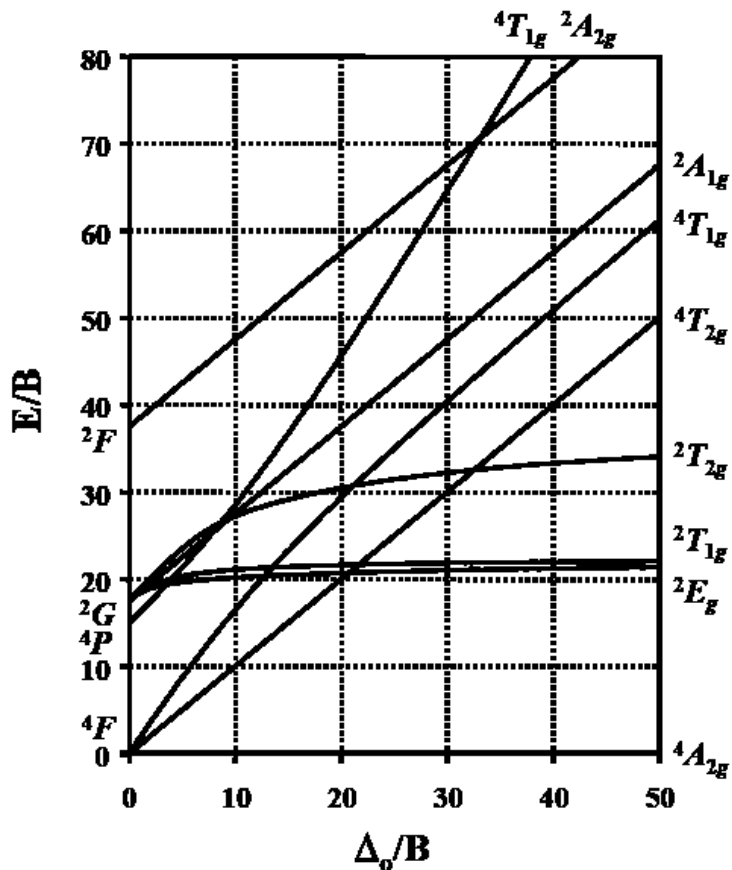


図2 d^3 電子配置の田辺-菅野図