

化学第2問

I

イオン結晶は、陽イオンと陰イオンのイオン結合によりできている。イオンの半径は、イオン結晶の単位格子の大きさとイオンの充填様式から計算できる。図2-1に代表的なイオン結晶である塩化ナトリウム(NaCl)、塩化セシウム(CsCl)の結晶構造を示す。NaCl、CsClの単位格子は立方体であり、その1辺の長さはそれぞれ、0.564nm、0.402nmである。

ある結晶がイオン結晶であることは、結晶の格子エネルギー(イオン結合をすべて切断し、イオンを互いに遠く離して静電的な力を及ぼしあわない状態にするのに必要なエネルギー)の理論  $U_A$  と、図2-2より熱化学的に求められる実験値  $U_B$  がよく一致することにより示される。図2-2に示すCsClの  $U_B$  は、CsCl(固体)の生成熱(433kJ/mol)、Cs(固体)の昇華熱(79kJ/mol)、Cs(気体)の第一イオン化エネルギー(376kJ/mol)、 $\text{Cl}_2$ (気体)の結合エネルギー(242kJ/mol)、Cl(気体)の電子親和力(354kJ/mol)により、ヘスの法則を用いて熱化学的に求めることができる。

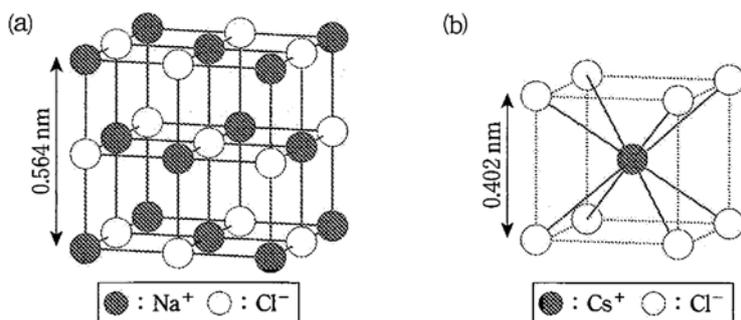


図2-1 (a) NaCl, (b) CsClの単位格子

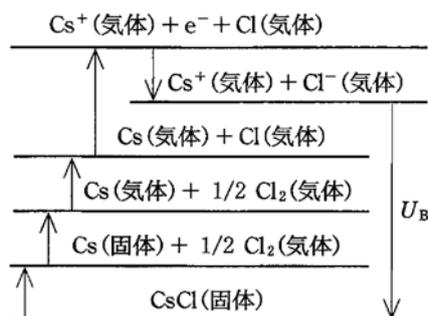


図2-2 CsClの格子エネルギーの実験値  $U_B$  を求めるための熱化学的關係

〔問〕

ア セシウムイオン( $\text{Cs}^+$ )の半径は0.181nmである。図2-1を用いてナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ )の半径を計算せよ。ただし、図2-1(a)、図2-1(b)の塩化物イオン1つの半径の値は同じとする。

イ 金属ナトリウム(Na)の密度は $1.00\text{g/cm}^3$ であり、体心立方格子をとる。Naの金属結合半径と $\text{Na}^+$ の半径はどちらが小さいか、計算式を示して答えよ。

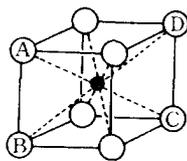
ウ Naの金属結合半径と $\text{Na}^+$ の半径に差が生じる理由を40字以内で述べよ。

エ 図2-2に示す  $U_B$  (kJ/mol) を計算せよ。計算の過程も示せ。

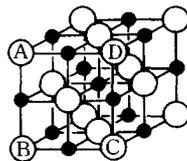
オ イオン結晶のなかでも、周期表の両端の元素からできているNaClやCsClでは、 $U_A$  と  $U_B$  の値がよく一致する。一方、塩化銀( $\text{AgCl}$ )では  $U_A$  と比較して  $U_B$  が大きく異なる。この理由を40字以内で述べよ。

### 【NaCl と CsCl の結晶格子と半径】

● ハロゲン化アルカリは単純立方格子の結晶構造（図ア）あるいは面心立方格子の結晶構造（図イ）をとる。白い球は陰イオンを、黒い球は陽イオンを表す。



図ア 単純立方格子



図イ 面心立方格子

アとイのどちらの構造をとるかは、次の二つの条件によってきまる。

条件1：実際の結晶では、となりあう白い球と黒い球はすべて接触している。

条件2：結晶中では球は密に詰まりやすく、密度の大きい構造ができやすい。

ここで、白い球と黒い球の半径をそれぞれ  $R\text{\AA}$  と  $r\text{\AA}$  ( $\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$ ) とし、ハロゲン化アルカリの式量を  $M$ 、アボガドロ定数を  $L$  とする。条件1と条件2をみたすためには、半径比  $r/R$  は、ある範囲内になければならない。NaCl と CsCl についてどちらの構造をとるか、以下の手順で考えてみよう。

- (1) 白い球が最大になる場合を条件1のみを考慮して考える。単純立方格子、面心立方格子のそれぞれの場合について、 $r/R$  を求めよ。
- (2) 条件1のみを考慮したときの半径比  $r/R$  の取りうる範囲をそれぞれの構造について求めよ。
- (3) アとイのどちらの構造がより密度が大きいか、また何倍（有効数字2桁）か。
- (4) 一般に、条件1と条件2を考慮した時の半径比  $r/R$  の範囲をそれぞれの構造について求めよ。
- (5) NaCl と CsCl はそれぞれアとイのどちらの構造をとるか。その理由も記せ。ただし、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  のイオン半径はそれぞれ 1.82, 1.02, 1.81  $\text{\AA}$  である。（1）

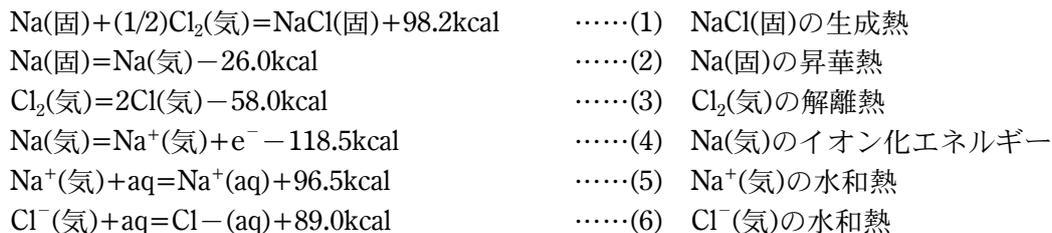
### 【格子エネルギーの計算】

● 1mol の NaCl の結晶を、気体状態の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  にばらばらにするのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。格子エネルギーを直接測定するのは困難であるが、この値は次にあげる①～⑤のエネルギーの値を使うと、ヘスの法則を用いて計算で求めることができる。

- ①Na の昇華熱は 109kJ/mol である。ここで、Na (気) は単原子分子とする。
- ② $\text{Cl}_2$  の結合エネルギーは 243kJ/mol である。
- ③Na の第1イオン化エネルギーは 498kJ/mol である。
- ④Cl の電子親和力は 356kJ/mol である。
- ⑤NaCl 結晶の生成熱は 410kJ/mol の発熱である。

- (1) ①～⑤の内容を熱化学方程式で表せ。
- (2) NaCl 結晶の格子エネルギーは何 kJ/mol か。
- (3) 1mol の気体状態の  $\text{Na}^+$  が多量の水に溶解すると 406kJ の発熱がある。これを  $\text{Na}^+$  (気) の水和熱といい、熱化学方程式で表すと、 $\text{Na}^+(\text{気}) + \text{aq} = \text{Na}^+(\text{aq}) + 406\text{kJ}$  となる。同様に、 $\text{Cl}^-(\text{気})$  の水和熱は +373kJ/mol である。以上のことから、NaCl 結晶の水への溶解熱は何 kJ/mol になるか。（3）

● 塩化ナトリウムの結晶において、結晶を構成する  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  を完全に切り離してばらばらにするのに必要なエネルギーを、塩化ナトリウムの結晶エネルギー(格子エネルギー)という。次の熱化学方程式のうち必要なものを用いて、塩化ナトリウムの結晶エネルギー(kcal/mol)を求めよ。ただし、塩化ナトリウムの水に対する溶解熱を 0.93kcal/mol(吸熱)とする。解答には、計算式も書け。（2）



II 次の文章を読み、問力～サに答えよ。

配位子が金属イオンに結合した構造を持つ化合物を錯体と呼び、イオン性の錯体は錯イオン、その塩は錯塩と呼ばれる。錯体は金属イオンの種類、配位子に依存して、図 2-3 のように①様々な構造( $\alpha \sim \delta$ )を形成できる。1893 年にウェルナーは、②コバルト化合物を詳細に調べ、現在の錯体化学の基礎となる"配位説"を提唱した。

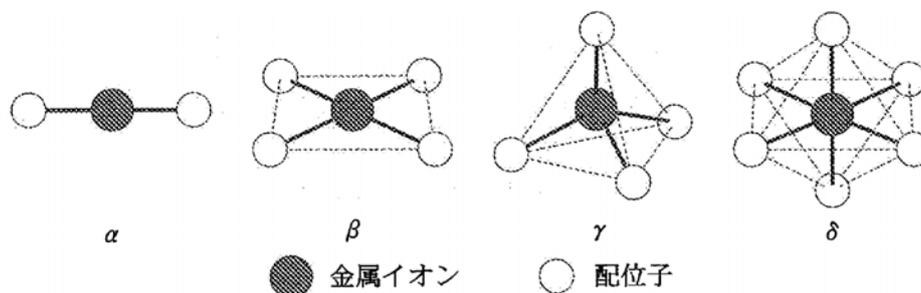


図 2-3 様々な錯体の構造(それぞれの錯体の配位子は 1 種類とは限らない)

"配位説"以降、様々な錯体が発見されている。例えば、ヒトの血液中では、ヘモグロビンの  錯体が酸素を搬送する役割を担っており、 の不足により貧血となる。人工的に合成された錯体は、エレクトロニクス材料、③抗がん剤などの様々な分野で用いられている。硬水の軟化、水の硬度測定などは、金属イオンと 1 対 1 で錯体を生成しやすい④エチレンジアミン四酢酸(EDTA)(図 2-4)のナトリウム塩を用いて行われている。有用物質合成に利用されている錯体は、触媒として働いて、反応の  を減少させることで反応速度を増加させる。このように錯体は、現在の我々の生活に非常に密着した化合物群となっている。

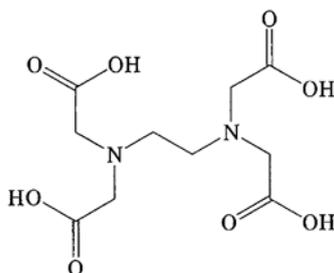


図 2-4 EDTA の分子構造

〔問〕

カ 下線部①の例として、構造( $\alpha$ ,  $\gamma$ )を持つアンミン錯体を形成する金属イオンを、 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ の中からそれぞれ 1 つずつ選べ。

キ 下線部②の化合物の代表例は、4 つのアンモニア分子、2 つの塩化物イオンを配位子として有する  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  である。この錯体は八面体構造( $\delta$ )をとり、2 つの幾何異性体が存在する。それらの分子構造を描け。

ク  に入る金属の元素記号を答えよ。

ケ 2 つのアンモニア分子、2 つの塩化物イオンを配位子として有する白金イオン( $\text{Pt}^{2+}$ )の錯体は構造( $\beta$ )を有し、その幾何異性体の 1 種は下線部③として利用されている。この白金錯体において考えられる幾何異性体の分子構造を全て描け。

コ 下線部④の EDTA 溶液と EDTA がカルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )へ配位すると色が変化する指示薬を用いて滴定を行い、 $\text{Ca}^{2+}$  溶液 0.10L の濃度を測定した。0.010mol/L の EDTA 溶液を 5.0mL 滴下することで反応が終了し、溶液の色が変化した。この溶液における  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を求めよ。ただし、 $\text{Ca}^{2+}$  へ EDTA が配位した Ca-EDTA 錯体の生成定数  $K = [\text{Ca-EDTA}] / ([\text{EDTA}][\text{Ca}^{2+}])$  は  $3.9 \times 10^{10} \text{L/mol}$  であり、pH の変化、 $\text{Ca}^{2+}$  溶液中の陰イオンの効果は考慮しなくても良い。

サ  に入る語句を答えよ。

### 【亜鉛と銀のアンミン錯イオンの構造】

- $Mg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$

上記 8 つの陽イオンのうち、 $NH_3$  と錯イオンを形成する陽イオンが 3 つある。3 つの陽イオンを選び、対応する錯イオンの構造を次の(a)~(e)から選べ。(1)

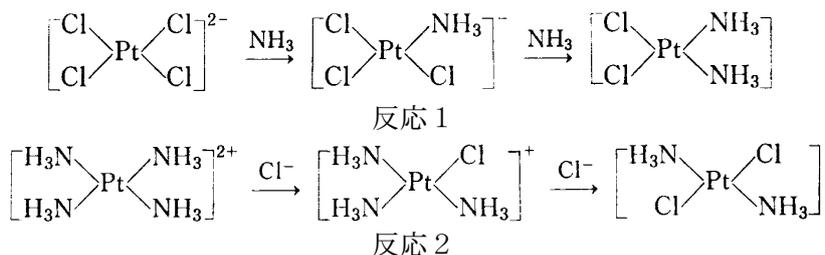
(a) 正八面体 (b) 正六面体 (c) 正四面体 (d) 正方形 (e) 直線

- 銀の錯イオンを 3 種類記せ。(2)

### 【コバルト錯体の幾何異性体】

● 上記(c)の錯塩 ( $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ ) 中に含まれる錯イオンの構造として、正六角形、三角柱、正八面体を仮定し、コバルト(III)と各配位子の距離は等しいとすると、光学異性体を含むすべての異性体の数は、それぞれ(エ)個、(オ)個、(カ)個となるが、実際に存在する異性体の数は 2 種なので、立体構造は、(キ)と決まる。(3)

### 【白金錯体の構造】



設問(4) 錯体  $[PtCl(NO_2)(NH_3)py]$  は平面 4 配位型である。これについて、上記の反応 1, 2 の例にならって可能な異性体の構造式をすべて記せ。なお、py は配位子ピリジンを示す。(夏)

### 【平衡定数からイオン濃度を計算】

$Mn^{2+}$  と  $Cd^{2+}$  のみを含む強酸性の水溶液からの金属の回収について考えてみる。これら金属イオンの濃度はいずれも  $1.0 \times 10^{-4} mol/l$  であるとする。25°C で、この水溶液に硫化水素を通じる。水に溶解した硫化水素の濃度は飽和値に達し、その値は  $0.10 mol/l$  であるとする。

25°C で硫化水素が硫化物イオンを生成するときの平衡定数の値は  $6.8 \times 10^{-23} (mol^2/l^2)$  である。また、25°C における固体の  $MnS$  と  $CdS$  の溶解度積はそれぞれ  $1.0 \times 10^{-28} (mol^2/l^2)$ ,  $7.0 \times 10^{-16} (mol^2/l^2)$  である。(2)

- (B) 水酸化ナトリウム水溶液を滴下したところ、25°C で溶液の pH が 5 になった。このとき、生成する硫化物の沈殿物(a)には  $CdS$ ,  $MnS$  がそれぞれ重量で何%含まれているか。沈殿物に含まれる水の量は無視する。
- (C) 次に(B)の溶液から沈殿物をろ別したのち、ろ液中の硫化水素濃度を先の値に保ちながら、さらに水酸化ナトリウムを加えて、25°C で pH を 7 にして硫化物の沈殿物(b)を得た。このとき沈殿物(b)には  $CdS$ ,  $MnS$  がそれぞれ何%ずつ含まれるか。
- (D) 廃液から得た金属の沈殿物(硫化物)を乾燥した後、酸化して酸化物  $MnO_2$  と  $CdO$  にして再利用することを考える。 $Mn^{2+}$  を  $2.0 \times 10^{-4} mol/l$ ,  $Cd^{2+}$  を  $1.0 \times 10^{-4} mol/l$  含む廃液を一日あたり  $8.6 \times 10^6 l$  処理する場合、最適な pH で金属を 100%回収できるとすると、一日あたり回収できる  $MnO_2$ ,  $CdO$  はそれぞれ何 kg となるか。

### ◆コメント◆

知識型の設問は、問題文をしっかりと読めば解答できるでしょう。平衡の計算は必出なので、計算速度は高めておいたほうが良いでしょう。