

無機・物理化学

【問1】13族 ホウ素 (B) の水素化物とその関連化合物について、以下の文章を読み、設問に答えよ。

+3 価のホウ素イオン (B^{3+}) と 4 個の ア イオン (H^-) とが結合した $[BH_4]^-$ は、
 (A) 正四面体型の分子性の陰イオンである。その 1 価のアルカリ金属イオンとの塩、例えば、
 (B) Na 塩は大気中で潮解性を示し、水と反応して イ を発生して分解するので、Na 塩は イ 放出剤としての利用が検討されている。また、Li 塩は脱水した有機溶媒中で
 (C) 還元剤として有機合成等の試薬に用いられる。一方、ホウ素-水素化合物の前駆物質として、
 (D) Li 塩を三フッ化ホウ素と反応させると無色の気体ジボランを発生させることができる。ジボランは ウ 不足化合物であり、水による加水分解で イ と エ を生じるが、真空ライン中でゆっくりと分解すると高次の水素化ホウ素が得られる。

- 1) 文章中の ア ~ エ に入る最も適切な語句を答えよ。ただし、エ は化学式で答えよ。
- 2) 下線部(A)について、 $[BH_4]^-$ 分子イオンの点群は T_d である。以下の i)~iii) に答えよ。
- i) $[BH_4]^-$ のルイス構造式を示せ。
- ii) $[BH_4]^-$ の分子軌道が、B の 2s 軌道、3 つの 2p 軌道および 4 個の水素の 1s 軌道からなるとした場合、点群 T_d の指標表を参考にして、図 1 の分子軌道ダイアグラムの概形の空欄 a ~ d に当てはまる軌道の対称種を答えよ。

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z) (xy, xz, yz)

点群 T_d の指標表

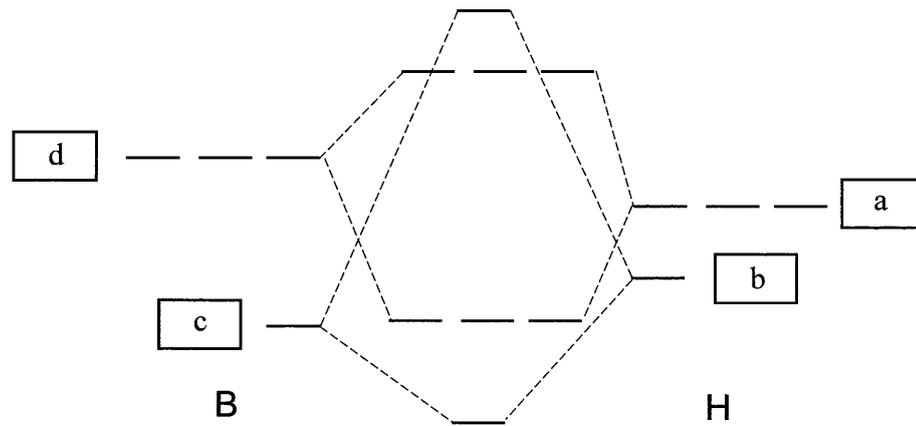


図1 分子軌道ダイアグラム

- iii) ii)の結果に基づき、 $[\text{BH}_4]^-$ がさらに電子を受け取って2価の陰イオンになるかどうかについて議論せよ。
- 3) 下線部(B)について、 KBH_4 や CsBH_4 は潮解性が弱く、大気中でも比較的安定である。その理由を述べよ。ただし、各種イオンのイオン半径は、 $[\text{BH}_4]^-: 0.205 \text{ nm}$, $\text{Na}^+: 0.102 \text{ nm}$, $\text{K}^+: 0.138 \text{ nm}$, $\text{Cs}^+: 0.170 \text{ nm}$ とする。
- 4) 下線部(C)に関連して、 LiAlH_4 と LiBH_4 とでは還元能力が高いのはどちらか。化合物名で答えよ。
- 5) 下線部(D)の反応式を書け。

【問2】次の文章〔I〕および〔II〕を読み、設問1)～6)に答えよ。

〔I〕単一成分の完全気体の化学ポテンシャル μ の圧力依存性について考える。化学熱力学の基本式(式(1))によってギブズエネルギー G の微小変化 dG は圧力 p および温度 T の微小変化(それぞれ dp, dT) の関数で表される。

$$dG = \boxed{\text{ア}} dp - \boxed{\text{イ}} dT \quad (1)$$

温度一定の条件下では

$$dG = \boxed{\text{ア}} dp \quad (2)$$

となる。これに n [mol] の完全気体の状態方程式を代入し、始状態 i から終状態 f まで積分すると

$$G_f - G_i = \boxed{\text{ウ}} \quad (3)$$

となる。いま、 p_i を標準圧 p° とし、 p_f を任意の圧力 p とすると、式(3)は

$$G = G^\circ + \boxed{\text{エ}} \quad (4)$$

と書きかえられる。ここで G° は標準圧 p° での、 G は圧力 p でのギブズエネルギーを表す。単一成分系の場合、モルギブズエネルギーは化学ポテンシャルに等しいから

$$\mu = \mu^\circ + \boxed{\text{オ}} \quad (5)$$

となり、 μ の圧力依存性が表現できた。

- 1) 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{オ}}$ に入る最も適切な文字式をそれぞれ書け。問題文中で使用されていない表記記号を用いる場合は定義して用いよ。

(〔II〕は次ページに続く)

〔Ⅱ〕 実在気体アルゴンについて化学ポテンシャル μ の圧力依存性を調べた。非常に低い圧力では完全気体のようにふるまったが、(A) 気体状態を保ったまま高圧にすると、ある μ を与える圧力 p は完全気体の場合より小さくなった。 また、(B) 中間的な圧力では、ある μ を与える圧力 p は完全気体の場合より大きくなった。 ここで、アルゴンの μ を表すのに、式(5)と同じ形の関数で表すことを考える。つまり圧力 p を実効的な圧力すなわちフガシティー f で置き換えて μ を表す。ここで f と p とは

$$f = \phi p \quad (6)$$

で関係づけられ、 ϕ はフガシティー係数と呼ばれる。 ϕ は無次元で、 f は圧力の単位を持つ。 $p \rightarrow$ カ では $\phi \rightarrow 1$ となる。ある圧力 p での ϕ は式(7)から求めることができる。

$$\ln \phi = \int_0^p ((Z-1)/p) dp \quad (7)$$

ここで Z は圧縮因子である。1 mol のアルゴン (気体) の状態をビリアル状態方程式 (式(8)) で表す。

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (8)$$

ここで V_m はアルゴンのモル体積、 R は気体定数、 B', C', \dots はビリアル係数である。これより Z の圧力依存性を求め、式(7)を経て ϕ を計算することができる。これによって f 、ひいては μ を計算することができる。

- 2) 下線(A)について、そうなる理由を説明せよ。
- 3) 下線(B)について、そうなる理由を説明せよ。
- 4) 空欄 カ に入る数字を記せ。
- 5) 100 atm, 600 K におけるアルゴンの Z を求め、有効数字 3 桁で答えよ。ただし 600 K においてアルゴンのビリアル係数は $B' = 2.42 \times 10^{-4} \text{ atm}^{-1}$ であり、より高次のビリアル係数は無視できるものとする。
- 6) 100 atm, 600 K におけるアルゴンの f を求め、有効数字 3 桁で答えよ。