問題 16. 未知の化合物と同素体の同定

Part 1. 無機化合物の同定

[A] は二元化合物（異なる2種類の元素を含む化合物）の結晶状の固体である。この化合物は金属イオン X^{n+}を含み、灰白色である。[A] は室温で水とゆっくり反応し、気体の発生とともに [B] を生成する。この化合物 [B] は水にわずかしか溶解しない。[B] を 350 °C 程度で加熱することで脱水が起き、白色の化合物である [C] を生成する。この化合物は 39.7 質量%の酸素を含む。[A] を加熱することで加熱した [A] に対する比率にして 7.6 質量%の量の気体が生じ、金属 X の単体が生成した。(i) 窒素雰囲気下にて質量 M [g]の X を加熱することで黄緑色の金属窒化物が生じる。また、(ii) この金属窒化物を大量の水と反応させることで化合物 [D] が生成した。この時生成した [D] は気体の状態、圧力 1 bar(10^5 Pa)、温度 25 °C の条件下にて体積が 120 mL であった。

1-1. 化合物 [A]、[B]、[C]、[D] の化学式を答えよ。

1-2. 下線部(i) と(ii)で述べられている化学反応の反応式を書け。

1-3. M の値を計算せよ。

Part 2. 同素体

「同素体」という用語は、同じ物理的状態における同一元素の単体の 1 つ、あるいは複数の物理的形態のことをいう。同素体どうしは一般的に異なる物理的特性を示し、化学的な反応性も異なる場合がある。例として、グラファイトとダイヤモンドは以前から炭素の同素体として知られているが、最近になってフラーレン（閉殻空洞状の炭素クラスター）やカーボンナノチューブが炭素のさらなる同素体として発見された。
リンの同素体のひとつとして P_4 分子からなる固体があり、白リンと呼ばれている。白リンの融点は 44 °C と低く、かつ強い毒性を有するので、保管には注意が必要である。

2-1. フラーレン C_{60}（図 1 参照）溶液の ^{13}C NMR スペクトルは、[E] 個のピークを示す。また、X 線回折測定によりフラーレン C_{60} の結晶構造中において [F] 種類の異なる炭素−炭素間共有結合長が存在すると分かった。[E] と [F] に入る適切な整数値を答えよ。

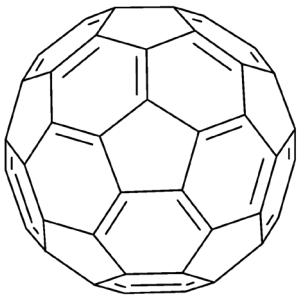

図 1. フラーレン C_{60} の構造

2-2. フラーレン C_{60} はファンデルワールス力により結晶を形成している。室温におけるフラーレン C_{60} の結晶構造は立方体の単位格子からなり、単位格子の 1 辺の長さは 1.41 nm である。また、単位格子において分子はすべての頂点と各面の中心に配置されている。フラーレン C_{60} の結晶の密度[g cm^{-3}]を求めよ。

2-3. P_4 分子は高い対称性を有し、すべての P–P–P 結合角が 60°である。P_4 の立体構造を描け。

酸素分子(O_2)とオゾン(O_3)は酸素の同素体である。オゾンは強力な酸化剤としてはたらく。例えば、(iii) オゾンによるヨウ化カリウムの水溶液における酸化反応は酸素分子の生成を伴い、この反応はオゾンの定量に用いられている。オゾンは成層圏にも存在し、日光中の有害な紫外線を吸収するフィルターとして機能している。成層圏において酸素分子には波長
240 nm 未満の紫外線が照射されると、酸素分子がふたつの酸素原子に分解されて他の酸素分子と反応することでオゾンが生成する。一方で、オゾンは波長 240 nm から 315 nm の紫外線にさらされると酸素分子と酸素原子に分解される。このオゾンの生成反応と分解反応が平衡にある場合成層圏中のオゾン濃度は一定に保たれ、地上にいる人間が有害な短波長の紫外線に晒されることを防いでいる。対照的に、(iv) 大気中で一酸化窒素はオゾンと反応し、(v) 二酸化窒素が酸素原子と反応することで、結果として(vi) オゾンが酸素分子へ変換される反応が生じたことになる。これによりオゾンホールが発生し、太陽光中の有害な紫外線の地表への放射を許してしまうこととなる。

2-4. 下線部(iii) の反応式を書け。

2-5. N [mol]のオゾンを濃度 1.0 mol L^{-1} のヨウ化カリウム水溶液 15 mL に通し、オゾンが完全に反応したと仮定する。次にこの溶液を濃度 0.20 mol L^{-1} のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。滴定にはチオ硫酸ナトリウム水溶液 3.5 mL を要した。N の値を計算せよ。

2-6. 下線部(iv)から(vi)の反応式を書け。