

[無機・分析化学標準]

以下の問 (1), (2) に答えよ.

(1) 以下の(a)~(c)の測定を行う際に用いる分析手法をそれぞれ一つ挙げ, その原理を簡潔に説明せよ.

- (a) 血清中の Na^+ 濃度を定量する.
- (b) Si 単結晶表面の再構成構造を観察する.
- (c) 紫外線を照射したポリエチレン中のフリーラジカルを検出する.

(2) 以下の問(d)~(i)に答えよ.

- (d) Madelung エネルギーについて簡潔に説明せよ.
- (e) $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$ の凝集エネルギーは, Madelung エネルギーよりも小さい. その差は何によるものか. 簡潔に説明せよ.
- (f) NaCl と CsCl は化学的な性質は似ていても結晶構造が異なる. この結晶構造の違いを, イオン半径と配位数の観点から簡潔に説明せよ.
- (g) 隣接するイオンが互いに接する理想的な NaCl 型イオン結晶における充填率を有効数字 2 桁で計算せよ. 計算過程も示せ. 必要ならば以下の数値を用いよ. $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$.
- (h) 金属 Sn (β -Sn) は常温で安定であるが, 13°C 以下の温度になるとダイヤモンド型構造の α -Sn へと転移する. α -Sn は β -Sn に比べ電気伝導性が低く, 延展性も示さない. この性質の違いの原因について簡潔に説明せよ.
- (i) α -Sn とダイヤモンド型 Ge ではどちらの電気伝導性が高いか述べよ. またその理由を簡潔に説明せよ.

[Inorganic and Analytical Chemistry: Standard]

Answer problems (1) and (2).

(1) Write down the name of analytical method suited for each of the following measurements (a) through (c) and briefly explain the principle of the analytical method.

- (a) Quantitative determination of Na^+ concentration in serum.
- (b) Observation of surface reconstruction on Si single crystal.
- (c) Detection of free radicals in UV-irradiated polyethylene.

(2) Answer the following problems (d) through (i).

- (d) Briefly explain Madelung energy.
- (e) The condensation energy of $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$ is smaller than the Madelung energy of NaCl. Briefly explain the origin of this difference.
- (f) The chemically similar alkali metal chlorides NaCl and CsCl have different crystal structures. Briefly explain the reason from the viewpoint of ionic radius and coordination number.
- (g) Calculate the packing ratio of an ideal NaCl-type ionic crystal, in which adjacent ions contact each other. Round the answer to two significant figures. Show the calculation process. Use the following values, if necessary. $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$.
- (h) Metallic Sn (β -Sn) is stable at room temperature, but it transforms into α -Sn with diamond structure at 13 °C. α -Sn has lower electrical conductivity and spreadability than β -Sn. Briefly explain the reason of this difference.
- (i) Which substance has higher electrical conductivity, α -Sn or diamond-type Ge? Briefly explain why.