

[無機化学 (専門)](全 2 題 / 1 題選択)

(問題 1, 2 から 1 題選択)

[問題 1]

以下の文章を読んで, 問 A ~ G に答えよ.

物質系の平衡状態は, 系の Gibbs の自由エネルギー G を最小にするように決められる. A, B 二元系の凝縮相 (液相と固相) について, A, B 両原子合わせて 1 mol (アボガドロ数は N とせよ) の場合を考えよう. 今, A 原子が N_A 個, B 原子が N_B 個存在しているとする ($N_A + N_B = N$). 凝縮相の G は, A, B 混合の余剰の自由エネルギー変化を G_m , 余剰のエントロピー変化を H_m , 余剰のエントロピー変化を S_m として

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B = G_0 + G_m \quad (1)$$

$$G_0 = x_A \mu_{A0} + x_B \mu_{B0} \quad (2)$$

$$G_m = H_m - T S_m \quad (3)$$

と表される. x_A , x_B は A 元素, B 元素のモル分率 ($x_A = \frac{N_A}{N_A + N_B}$,

$x_B = \frac{N_B}{N_A + N_B}$) で, μ_A , μ_B は A 元素, B 元素の化学ポテンシャルである. 添え

字の 0 は純粋の元素 A または元素 B のみの場合を表している.

ここで固相の場合を考え, 最近接の結合エネルギーのみを考慮した近似と配置のエントロピーとを用いる簡単なモデル (正則溶体モデル) によって上の (3) 式の G_m を導く.

A, B を無秩序に格子点に配置する組み合わせを W_{AB} とすると, 配置のエントロピー S_{AB} はボルツマンの公式によって次のように表せる.

$$S_{AB} = k_B \ln W_{AB} \quad (4)$$

$$W_{AB} = N! / (N_A! N_B!) \quad (5)$$

ここで, Stirling の公式: $\ln(M!) \approx M \ln M - M$ を用い, モル分率に気をつけて

整理すると, S_{AB} は

$$S_{AB} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (6)$$

となる. R は気体定数 ($=k_B N$) である. 混合のエントロピー変化 S_m は

$$S_m = S_{AB} - x_A S_{A0} - x_B S_{B0} \text{ であるが, } S_{A0} = S_{B0} = 0 \text{ なので } S_m = S_{AB} \text{ となる.}$$

次に, エンタルピー項 H について考える. $A-A$, $B-B$, $A-B$ の最近接の結合エネルギーをそれぞれ E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} とする. $A-A$, $B-B$, $A-B$ のペアの数 N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} は, 配位数を z とし, 重複して数えないように注意して,

$$N_{AA} = \frac{1}{2} N z x_A^2, \quad N_{BB} = \frac{1}{2} N z x_B^2, \quad N_{AB} = N z x_A x_B \quad (7)$$

と求まる. これらを用いて, 系の内部エネルギーであるエンタルピー項 H は

$$H = N_{AA} E_{AA} + N_{BB} E_{BB} + N_{AB} E_{AB} = x_A H_{A0} + x_B H_{B0} + x_A x_B \quad (8)$$

で与えられる. ϵ は相互作用パラメータと呼ばれる. ここで混合のエントロピー変化 H_m は

$$H_m = H - (x_A H_{A0} + x_B H_{B0}) = x_A x_B \quad (9)$$

となり, (6)式と(9)式から G_m は

$$G_m = x_A x_B \epsilon + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (10)$$

と表せる. 液相の場合には, 固相のように決まったサイトはないが, 局所的な環境は固相と同様であると考え, 近似的に同じ定式が成り立つ.

問 A (4), (5)式から(6)式を導出せよ.

問 B (8)式の H_{A0} , H_{B0} , ϵ を N , z , E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} を用いて表せ.

問 C (6)式の混合のエントロピー項は, 系の自由エネルギーを常に下げよう
に働くが, (9)式の混合のエントロピー変化は 次第で系を安定にしたり
不安定にしたりする. $\epsilon > 0$ の場合, 2元系の平衡状態図はどのように
なりやすいか, 知っている具体的な系を用いて図示しながら説明せよ.

この正則溶体モデルを用いて, 合金や無機化合物でよく見られる規則不規則相
転移について考える. この相転移で有名な物質は, 真鍮として知られる Cu-Zn
である. Cu と Zn を 0.5 mol ずつ混合して合成した場合を考える. 高温では Cu,
Zn が体心立方格子に無秩序に配置しているが, 相転移温度 T_C を境に低温では

CsCl 型の構造に秩序化が起こる。 T_c 以下の有限の温度では秩序化は完全ではなく、その度合いを表す相転移の秩序変数 η を導入しよう。すなわち、 $T = 0 \text{ K}$ で $\eta = 1$ 、 $0 < T < T_c$ で $0 < \eta < 1$ 、 $T = T_c$ で $\eta = 0$ である。今、体心立方格子の単位格子内の 2 つの原子座標、 $(0, 0, 0)$ (以後、 α サイトと呼ぶ) と $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (以後、 β サイトと呼ぶ) とを考え、完全に秩序化した状態で Cu が全て α サイトを、 Zn が全て β サイトを占めた場合を想定する。また、 α サイトを占めている Cu の個数を $[Cu]_\alpha$ とし、同様に、 $[Cu]_\beta$ 、 $[Zn]_\alpha$ 、 $[Zn]_\beta$ を定義する。定義から、以下の関係式が常に成り立つ。

$$[Cu]_\alpha + [Cu]_\beta = [Zn]_\alpha + [Zn]_\beta = [Cu]_\alpha + [Zn]_\alpha = [Cu]_\beta + [Zn]_\beta = \frac{N}{2} \quad (11)$$

秩序変数 η はこの場合、

$$\eta = \frac{[Cu]_\alpha + [Zn]_\beta - [Cu]_\beta - [Zn]_\alpha}{N} \quad (12)$$

ととればよい。

問 D ある温度 T で秩序変数が η であるとし、そのときの $[Cu]_\alpha$ 、 $[Cu]_\beta$ 、 $[Zn]_\alpha$ 、 $[Zn]_\beta$ を N と η を用いて表せ。

問 E 問 D で求めた $[Cu]_\alpha$ 、 $[Cu]_\beta$ 、 $[Zn]_\alpha$ 、 $[Zn]_\beta$ を用い、正則溶体モデルを使って、温度 T でのモル当たりの Gibbs の自由エネルギー $G(\eta)$ が、

$$G(\eta) = \frac{H_{Cu0}}{2} + \frac{H_{Zn0}}{2} + \frac{1}{4} (1 + \eta^2) + \frac{RT}{2} \{ (1 + \eta) \ln(1 + \eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta) - 2 \ln 2 \} \quad (13)$$

となることを示せ。ただし、配位数 z は体心立方格子の場合の値を用いよ。

問 F 式(13)の $G(\eta)$ が、ある温度でゼロ以外の有限の η に対して最小になることが秩序状態にある条件であるとして、相転移温度 T_c を求め、この系で規則不規則相転移が存在するための条件を求めよ。

問 G この真鍮 (Cu-Zn) の規則不規則相転移を実験的に調べ η を様々な温度で求めるには、どのような実験を行えばよいか、簡単に説明せよ。

[問題2]

次の文章をよく読んで以下の問A~Eに答えよ。

物質の磁性はそれを構成する磁性原子の配列の仕方によって様々な種類がある。磁性原子間の相互作用が無視できる場合、その物質は常磁性と呼ばれる磁性を示し、その磁化率 χ (磁化 M を磁場 H で割った値)は次のように絶対温度に逆比例する。

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

これは P. Curie によって発見されたことからキュリーの法則と呼ばれる。

現実の物質では磁性原子間に相互作用が存在するため、一般にはキュリーの法則は成立しないが、多くの物質が十分高温において相互作用を温度に取り入れたキュリー-ワイスの法則 $\chi = C/(T - \theta)$ に従うことが知られている。

キュリーの法則を原子の磁気モーメントの熱運動を考察して導いてみよう。1つの磁性原子が持つ磁気モーメント μ は、原子の全角運動量を $J (= L + S, L$ は軌道角運動量, S はスピン角運動量)とすると、 $\mu = -gJ\mu_B$ で表される。 g は g 因子と呼ばれ、電子スピンに対しては $g = 2.0023$ であり、また μ_B はボーア磁子と呼ばれ、にほぼ等しい。

この磁性原子の磁気モーメント μ が外部磁場 H に置かれたときに持つエネルギー U は $-\mu \cdot H$ である。したがって、ある有限温度 T において外部磁場 H と磁気モーメント μ が θ の角をなす確率はボルツマン因子 $\exp(-\mu H \cos \theta / k_B T)$ に比例する。一方、外部磁場の方向を z 方向にとると、 J の z 成分 J_z 同様、磁気モーメントの z 成分も量子化される。したがって J_z を使って上のボルツマン因子を書き直すと $\exp(\text{input type="text" value="b"})$ となる。

ここで、物質の単位体積中に磁性原子が N 個あるとし、磁場方向の磁気モーメントの総和がこの物質の磁化 M に等しいこと、および J_z が $-J, -J+1, \dots, J$ の値を取ることに注意すると、

$$M = \text{input type="text" value="c"} \quad (2)$$

と書ける。

$\coth x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ に注意して総和を計算すると、

$$M = NgJ\mu_B \left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right) \quad (3)$$

となる。ただし、 $\alpha = gJ\mu_B H/k_B T$ である。

式(3)の括弧内は Brillouin 関数と呼ばれ、 α が小さいとき $\frac{J+1}{3J}\alpha$ と書ける。

したがって、

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N}{3k_B T} \cdot \boxed{\text{d}} = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B T} \quad (4)$$

となる。この μ_{eff} を $\boxed{\text{e}}$ と呼ぶ。

問A 上の文章中の空欄 a, e には適当な語句を入れよ。また b, c, d に入る数式を答えよ。

問B 式(2)から式(3)を導け。

問C 下の表はいくつかの鉄族(3d 遷移金属)イオンおよび希土類(4f 遷移金属)イオンの μ_{eff} の理論値と実験値を μ_B を単位として示したものである。表中の μ'_{eff} は $J = S, g = 2.0023$ として計算された μ_{eff} である。希土類イオンは μ_{eff} が理論と実験の間で良い一致を示しているのに対し、鉄族イオンでは実験値が μ'_{eff} に良く一致しているのが分かる。何故このような違いが現れるのか、その理由を述べよ。

| | イオン | μ_{eff} 理論値 | μ'_{eff} 理論値 | μ_{eff} 実験値 |
|-----|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| 鉄族 | V ³⁺ | 1.63 | 2.83 | 2.60 |
| | Cr ³⁺ | 0.77 | 3.88 | 3.80 |
| | Ni ²⁺ | 5.59 | 2.83 | 3.10 |
| | Cu ²⁺ | 3.55 | 1.73 | 1.83 |
| 希土類 | Pr ³⁺ | 3.58 | 2.83 | 3.6 |
| | Ho ³⁺ | 10.60 | 4.90 | 10.4 |
| | Tm ³⁺ | 7.57 | 2.83 | 7.3 |
| | Yb ³⁺ | 4.54 | 1.73 | 4.5 |

問D 2つのFe³⁺の錯体(NH₄)Fe(SO₄)₂·12H₂Oおよび[Fe(C₁₀H₈N₂)₃](ClO₄)₃·3H₂Oについて、磁化率の測定よりFe³⁺の μ_{eff} を見積もったところ、前者が5.92 μ_B であったのに対し、後者は1.73 μ_B であった。またこれらの錯体を同mol数とり、それぞれ1N硝酸溶液に溶かしたところ、前者はあまり目立った色の変化がなかったのに対し、後者の溶液は青い色を呈した。これらの実験結果から、両錯体におけるFe³⁺の電子状態について説明せよ。

問E Fe²⁺またはFe³⁺あるいはその両方を含むことがわかっているが、組成が未知である鉄の酸化物(組成式Fe_{1-x}²⁺Fe_x³⁺O_y)について、十分高温においてそ

の磁化率を測定したところ1グラムあたりのキュリー定数は 8.006×10^{-13} [J K m²A⁻²g⁻¹]と求まった。

- (a) Fe²⁺, およびFe³⁺のスピン数をそれぞれ S_a, S_b としたとき, この物質のFe原子平均の μ'_{eff} を x, S_a, S_b, μ_B で表せ. ただし, $g = 2$ としてよい.
- (b) 実験で得られたキュリー定数から x を求めよ. ただし, この鉄の酸化物の中でFeは全て高スピン状態にあるとし, 酸素は -2 価であるとする. また, アボガドロ数 6.022×10^{23} [mol⁻¹], ボルツマン定数 1.381×10^{-23} [J K⁻¹], ボーア磁子数 1.165×10^{-29} [J A⁻¹m], Feの原子量55.847を用いてよい.
- (c) この鉄の酸化物の名称を答えよ.