

[無機化学I(基礎)](全2題)

[問題1]

以下の問A~Eに答えよ。

- 問A ある固体結晶において、a原子(図中○)がb原子(図中●)からなる八面体の中心に位置し、図1のような ab_6 八面体を形成している。また全ての ab_6 八面体は図2のように全ての頂点を隣り合う八面体と共有している。この物質の最も簡単な化学式を示せ。

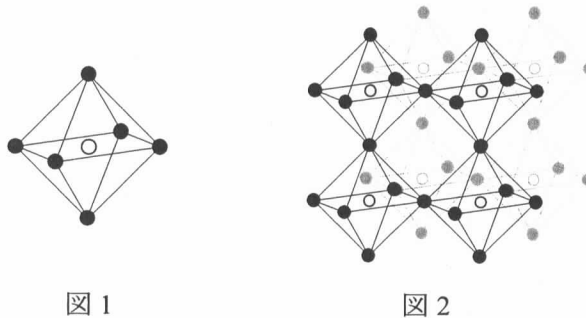


図1

図2

- 問B 問Aの物質について全ての八面体が正八面体である場合、どの結晶系に属するか答えよ。
- 問C 結晶学的せん断を考える。問Aの化合物において1枚のb原子面が欠損し、残りの構造の転移により欠損面の上下の八面体が稜共有したとする(図3)。このようなあるb原子面の全ての原子が欠損するようなせん断が、せん断面(欠損したb原子面)に垂直な方向(c軸方向)に、 n 個の八面体ごとに1枚入った場合、その物質はどのような化学式で表されるか。化学式を自然数 n を用いて示せ。

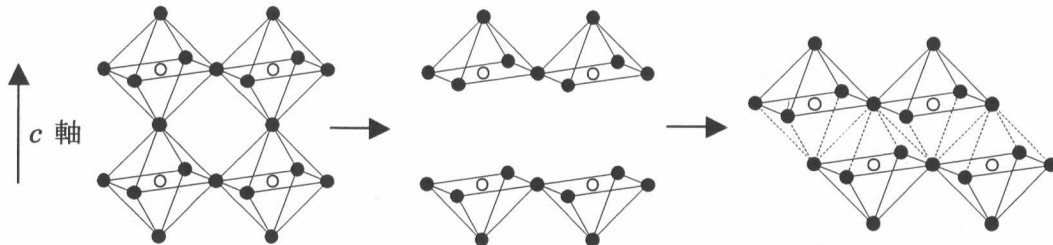


図3

- 問D 問Cの物質について全ての八面体が正八面体である場合、どの結晶系に属するか答えよ。

問 E 次の文章の空欄 から にあてはまる数値または記号を答えよ。

図 1 において、○が 3d 遷移金属のカチオン、●が酸化物イオンで正八面体を形成しているとする。この場合、3d 遷移金属の d 軌道は低エネルギーの三重縮退した 軌道と高エネルギーの二重縮退した 軌道に分裂する。その分裂幅を Δ とおく。たとえば Cr^{2+} イオンの d 電子占有数は 4 なので、図 1 の○が Cr^{2+} であり、かつ高スピン状態にあるとき、 軌道に 個、 軌道に 個の電子が配置する。このとき Cr^{2+} の有効磁気モーメント μ_{eff} は、スピンからの寄与のみを考慮すると、 μ_{B} をボーア磁子として、 $\mu_{\text{eff}} = \text{ } \mu_{\text{B}}$ となる。また、この場合の d 電子系のエネルギーは、孤立した Cr^{2+} イオンの場合に比べてイオン 1 個あたり Δ だけ低くなる。これを結晶場の安定化エネルギーとよぶ。一方、図 1 の○が Cr^{3+} である場合は、結晶場の安定化エネルギーは Δ となり、 Cr^{3+} の有効磁気モーメントは、スピンの寄与のみを考慮すると $\mu_{\text{eff}} = \text{ } \mu_{\text{B}}$ となる。

[問題2]

次の文章を読んで以下の問A~Eに答えよ。必要ならば、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C, Avogadro 定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ を用いよ。

イオン結晶の安定構造は、結晶を構成する陽イオンと陰イオンの半径比に強く影響を受けることが知られている。以下では、陽イオンのイオン半径を r_+ , 陰イオンのイオン半径を r_- とし、半径比 $r_r = r_+/r_-$ とする。たとえば金属酸化物では、 r_r が 0.7 より大きい場合は金属イオンに対して酸化物イオンが 8 配位した構造が多いが、 r_r が減少するにしたがって、6 配位の構造, 4 配位の構造が順番に多く見られる。

陽イオンと陰イオンの種類と組成が決まっている場合、どのような結晶構造が実現するかは格子エネルギー U の大きさで決まる。格子エネルギーとは、イオン結晶 A_xB_y の構成イオンをばらばらにして無限遠に引き離すのに要するエネルギーである。



ただし、 Z_- , Z_+ は、それぞれ陰イオン, 陽イオンのイオン価数 ($Z_- < 0 < Z_+$) である。イオン間の静電ポテンシャルと短距離反発力のみを考慮した近似では、 U は次式で与えられる。

$$U = -\frac{AN_A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1)$$

$$= \frac{AC}{d} \quad (2)$$

$$C = -\frac{N_A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3)$$

ここで、 d は陽イオンと陰イオンの最近接原子間距離である。 n はイオンの種類によって多少変化するが、ここでは一定値 $n = 8$ をとるとする。 A は Madelung 定数と呼ばれ、結晶構造によって決まる無次元の定数である (表1, 図1)。

表1. AB型結晶の Madelung 定数

構造	配位数	A
(あ) 型	4	1.638
ウルツ鉱型	4	1.641
塩化ナトリウム型	6	1.748
(い) 型	8	1.763

以下では、 r_- が一定であるとして、 r_+ が変化したときにどのような結晶構造が安定になるかを考えよう。まず 8 配位の (い) 型構造の格子エネルギーについて考える。イオンは剛体球と考える。図2(a)に示すように、陽イオンと陰イオンの半径が同程度 ($r_r \sim 1$) の場合は、陽イオンと陰イオンが接しており、 $d = r_+ + r_-$ となっている。 r_- が一定のまま r_+ が小さくなっていくと d も徐々に減少し、格子エネルギー U は式(1)に従って増大する。

r_+ がある大きさまで減少すると、図2(b)のように陰イオン同士が接触する。この時、 a を格子定数とすると、 $2r_- = a$, $2(r_- + r_+) = \sqrt{3}a$ より、 $r_+ = \sqrt{3} - 1 \cong 0.73$ となる。この時の r_+ の値を(い)型構造の限界半径比と呼ぶ。この条件を越えてさらに r_+ が減少しても、(い)型構造が保たれている限り、陰イオン同士が接触しているため d は変化せず(図2(c))、格子エネルギーは $U = (\text{ア}) \times (C/r_-)$ のまま変化しないことになる。 $-U/(C/r_-)$ を r_+ に対して示すと図3のようになる。

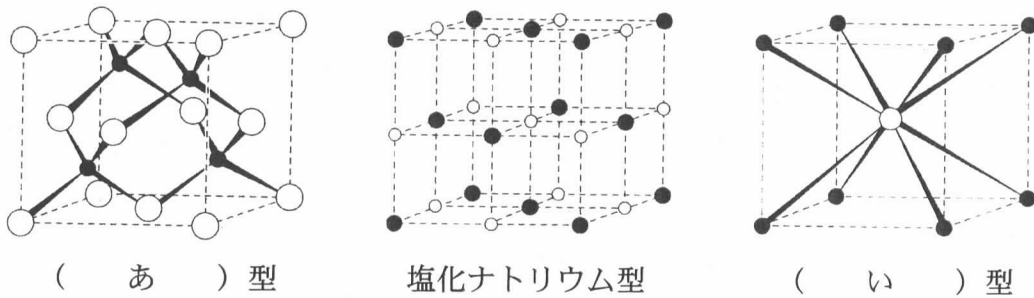


図1: イオン結晶の単位胞。いずれも立方晶である。

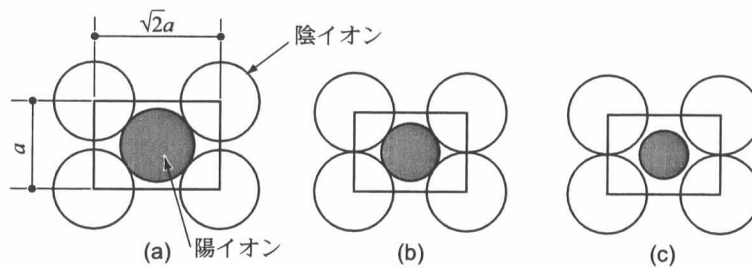


図2: (い)型構造の単位胞を $[110]$ に垂直に切った断面。

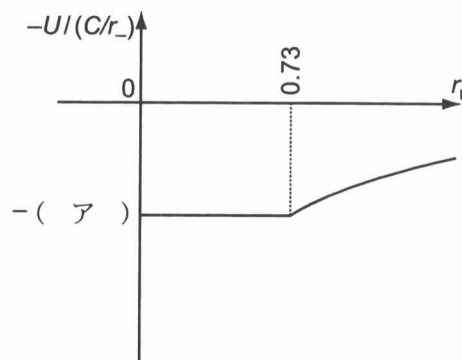


図3: (い)型構造に対する $-U/(C/r_-)$ の r_+ 依存性。

問A 塩化ナトリウムの格子エネルギーを式(1)により計算し、 kJ mol^{-1} を単位として有効数字3桁で示せ。塩化ナトリウムの格子定数を $a = 5.62 \text{ \AA}$ とする。

問B (あ), (い) に適当な語句を以下の語群(1)~(12)から選べ。

- (1) 黄鉄鉱 (2) ルチル (3) カンラン石 (4) ホタル石
(5) 体心立方 (6) セン亜鉛鉱 (7) 塩化セシウム (8) トルマリン
(9) 逆ホタル石 (10) ざくろ石 (11) アナターゼ (12) 塩化カルシウム

問C (ア) に適当な数値を小数点以下2桁まで答えよ。

問D (あ) 型構造, 塩化ナトリウム型構造の限界半径比と, 限界半径比における $U/(C/r_-)$ の値を小数点以下2桁まで計算せよ。計算の過程も示すこと。

問E 図3を解答用紙に模写し, (あ) 型, 塩化ナトリウム型に対する $-U/(C/r_-)$ の変化の様子を書き加えよ。この図に基づいて, 文章中の下線部について簡潔に説明せよ。

訂正

無機化学 I [問題 1] 問C 2行目

誤 「転移」

正 「転位」