

[無機化学 I (基礎)] (全 3 題)

[問題 1] 次の文章を読み, 問 A~F に答えよ.

ポーリングの法則とよばれる一般則は, 酸化物, 硫化物, ハロゲン化物等のイオン性固体の結晶構造が, どのような因子によって決定されるかをまとめたものであり, 次の五つからなる.

第 1 法則: 結晶内において各陽イオンのまわりに陰イオンの配位多面体が形成される. 陽イオン-陰イオン間隔はそれらの半径の和である. 配位数, すなわち陽イオンを囲む陰イオンの数は, 両種のイオンの半径比によって決まる.

第 2 法則: イオン結合の結合強度を, 陽イオンの形式電荷数を配位数で割った商であると定義する. 安定な結晶構造では, 周囲のすべての陽イオンから任意の陰イオンに届く結合強度の和が, その陰イオンの電荷の絶対値に等しくなっていないなければならない. (局所的な電気的中性)

第 3 法則: 安定な結晶構造中の陽イオンのまわりに形成される配位多面体は, 頂点を共有する傾向が強く, 次いで稜を共有しやすく, 面共有が最も起こりにくい.

第 4 法則: 小さな配位数をもち, かつ大きな電荷をもつ陽イオンのまわりに形成される配位多面体は頂点共有のみにより連結される.

第 5 法則: 単一構造に含まれる異成分の数は少ない方がエネルギー的に有利である.

問 A イオンを剛体球と近似したとき, 岩塩型構造を安定に与えると考えられる陰イオンに対する陽イオンの半径比の最小値を, 導出過程を示して答えよ.

問 B Mn^{2+} のイオン半径が 0.083 nm で, O^{2-} のイオン半径が 0.140 nm であるとき, イオンの半径比を用いて, 常温・常圧における MnO 結晶の構造を予想せよ. その根拠も示すこと.

問 C 塩化セシウム結晶について、第 2 法則が満たされているか否かを検証せよ。

問 D 陽イオンを M, 陰イオンを X と書くとき, MX_2 型の結晶構造のうち, 陽イオンのまわりに形成される配位多面体が互いに稜を共有するものを一つ挙げよ。

問 E 次の文章を読み, および にそれぞれ当てはまる語句または数字を下の { } の中から選べ。

セン亜鉛鉱型構造をもつ硫化カドミウムは, 立方最密構造に配列した硫化物イオンがつくる四面体の隙間の位置の を Cd^{2+} が占有した構造をもつ。一方, コランダム型構造をもつ酸化鉄(III)は, 六方最密構造に配列した酸化物イオンがつくる八面体の隙間の位置の を Fe^{3+} が占有した構造をもつ。

{すべて, $5/6$, $3/4$, $2/3$, $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/6$ }

問 F クリストバライト SiO_2 は, SiO_4 四面体がすべての頂点を互いに共有し, すべての酸化物イオンが 2 個の Si^{4+} と結合して, 3 次的に連結した結晶構造をもつ。これに対してケイ素および他の元素を含む大多数の酸化物(水酸化物)では, その組成に依存して連結様式の異なった SiO_4 四面体が構造中に含まれる。このような化合物は, 1 個の SiO_4 四面体からなるモノケイ酸イオンあるいは複数の SiO_4 四面体が連結したポリケイ酸イオン(これらを「ケイ酸イオン」と総称する)を含む塩あるいは複塩と考えることができる。次の表の (ウ) ~ (ク) に当てはまる語句またはイオン式を答えよ。ただし, それぞれの化合物には, モノケイ酸イオンあるいは単一の連結様式をもつポリケイ酸イオンのいずれかのみが含まれるものと考えよ。

化合物 (鉱物名) ・ 化学式	ケイ酸イオン	SiO_4 四面体の連結様式
フォルステライト ・ Mg_2SiO_4	SiO_4^{4-}	(ウ)
オケルマナイト ・ $Ca_2MgSi_2O_7$	(エ)	2 個の四面体が連結
エンスタタイト ・ $Mg_2Si_2O_6$	(オ)	(カ)
カオリナイト ・ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	(キ)	(ク)
クリストバライト ・ SiO_2	---	3 次元網目状

[問題 2] 図 1 に示した a-b 二元系平衡状態図(横軸 : b 原子の分率 x_b , 縦軸 : 温度)について, 問 A~D に答えよ. ただし圧力は一定とする. また α , β , γ は固相, Liq は液相, 図 1 中の A~O は状態図上の点を示している.

問 A 単体 a の融点を表す点と温度を答えよ.

問 B γ の組成式を a, b を用いて表せ.

問 C 図 1 の中で共晶線に対応する線分を記号を用いて答えよ. また一定圧力下でこの線分上では系の自由度が 0 になる. 同様に一定圧力下で系の自由度が 0 になる線分をすべて答えよ.

問 D 点 L の液体を破線に沿って徐々に温度を下げて点 O の状態にするのを考える. 破線に沿った系の変化を書き下せ.

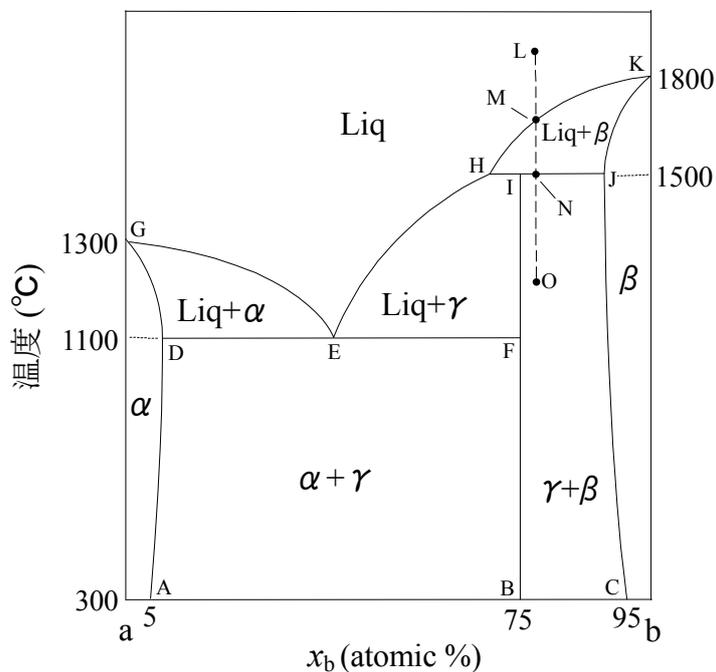


図 1 a-b 二元系平衡状態図

[問題 3] 次の文章を読み, 問 A~C に答えよ.

孤立原子において, ある軌道を複数の電子が占有する場合, (i) スピン-スピン相互作用, (ii) スピン-軌道相互作用, (iii) 軌道-軌道相互作用が働く. (i), (iii) の相互作用が (ii) の相互作用より強い場合, 合成されたスピン角運動量 \mathbf{S} (量子数は S) と軌道角運動量 \mathbf{L} (量子数は L) に対してスピン-軌道相互作用が働く [ア] 結合とよばれる状態が実現する. 例えば p 軌道に 2 個の電子が入った p^2 について考えると, パウリの原理にしたがって p 軌道が占有される場合の数は [イ] 通りあり, [ア] 結合のもとに分類される電子の状態は, 項記号 (^{2S+1}L) を用いて 1D (縮重数 [ウ]), 3P (縮重数 [エ]), 1S (縮重数 [オ]) と書かれ, このうち基底状態は [カ] である. 一方, (ii) の相互作用が (i), (iii) の相互作用より強い場合, [キ] 結合とよばれる状態が実現し, まず個々の軌道の電子の軌道角運動量とスピン角運動量が合成される.

次に多原子系を考える. ランタノイドとよばれる 4f 電子系元素を含む化合物においては, 4f 軌道の外側に位置する 5s, 5p 軌道の電子による遮蔽効果のため, 一般的に結晶場との相互作用より原子内のスピン-軌道相互作用の効果が大きい. このためフント則が成立し, \mathbf{L} と \mathbf{S} により合成された全角運動量 \mathbf{J} で指定された状態に結晶場が働く. この場合, 有効磁気モーメント μ_{eff} は, ランデの g 因子 g とボーア磁子 μ_B を用いて (I) と表せる. 一方, 多くの 3d 遷移金属化合物では, 結晶場の効果がスピン-軌道相互作用より大きくなり, フント則が満足された状態に結晶場が働き, 軌道のエネルギー準位が分裂するとともに [ク] の大部分は凍結する. このとき, [ク] が完全に消失していると仮定すると, 有効磁気モーメントは (II) となる. 結晶場の効果がさらに大きくなると, 分裂した軌道の低エネルギーの準位から電子の占有が起きる. この状態は [ケ] 状態とよばれ, 磁気モーメントは消失するか非常に小さくなる.

問 A 文章中の [ア] ~ [ケ] に当てはまる語句, 数字, または記号を答えよ.

問 B 文章中の (I), (II) に当てはまる式を答えよ.

問 C 不完全殻が f^1 である Ce^{3+} 孤立イオンの基底状態における有効磁気モーメントおよび飽和磁気モーメントを求めよ. ただし, ランデの g 因子は $6/7$ である.