

[無機化学Ⅱ(専門)] (全2題)

[問題1] 次の文章を読み、問A~Eに答えよ。

遷移金属の電子状態について自由イオン (free ion) を出発点として考える。自由イオンの基底項 (ground state term) は、たとえば電子配置が d^1 である Ti^{3+} の場合には 2D のように表わされる。電子配置が d^4 の Cr^{2+} と d^7 の Co^{2+} の自由イオンの基底項は、それぞれ (ア) および (イ) である。

遷移金属 (M) の周りに配位子 (L) が存在すると、自由イオンにおいて縮退 (degenerate) していた d 電子軌道は、結晶場 (crystal field) によって分裂する。たとえば、図1 (a) のように正八面体 (regular octahedral) 構造をとる場合には、 e_g 軌道と t_{2g} 軌道に分裂する。①この結晶場分裂の大きさは、中心金属の種類や酸化数が同じ場合でも、配位子の種類によって変化する。また、②図1 (b) のように正八面体から歪んだ構造をとると、 e_g 軌道および t_{2g} 軌道はさらに分裂する。このような歪みは、電子配置が d^4 および d^9 である遷移金属の配位化合物においてよく見られ、(ウ) 効果によって説明される。

固体の Rb_2CrCl_4 は、 Cr^{2+} と Cl^- からなる層がアルカリ金属イオンで隔てられた層状構造をしている。6つの Cl^- が Cr^{2+} に八面体型に配位しているが、そのうちの4つは Cr^{2+} を含む (001) 面内にあり、残り2つはその上下にある。図2に示すように、(001) 面内の Cl^- については長い $Cr-Cl$ 結合と短い $Cr-Cl$ 結合が存在する。これは協同 (ウ) 歪みによるものである。また、 Cl^- を介して隣り合った Cr^{2+} 間には強磁性的相互作用 (ferromagnetic interaction) が存在し、 Rb_2CrCl_4 はキュリー点 (T_C) 以下で強磁性となり自発磁化をもつ。

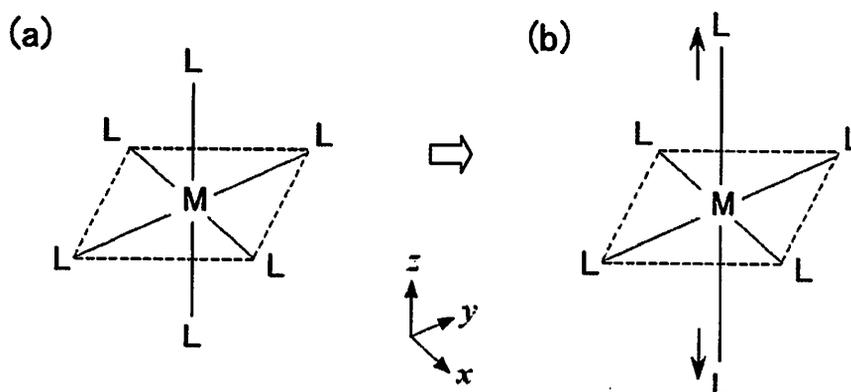


図1 (a) 正八面体構造と (b) 正八面体から歪んだ構造の例

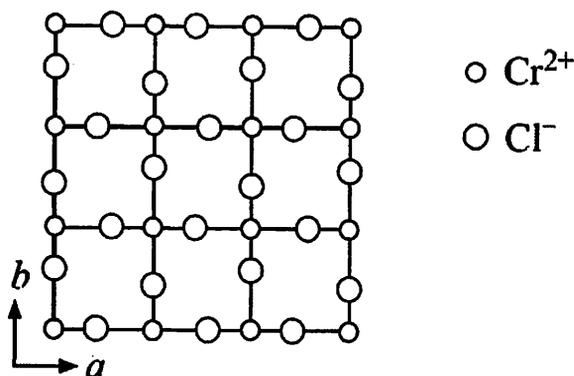


図2 Rb₂CrCl₄におけるCr²⁺とCl⁻を含む(001)面内の構造.

- 問A 空欄(ア)～(ウ)にあてはまる適切な基底項あるいは語句を答えよ.
- 問B 八面体構造をもつK₃[Co(CN)₆]およびK₃[CoF₆]では、下線①の記述があてはまる. それぞれの物質について、結晶場分裂の大きさを考慮してe_g軌道とt_{2g}軌道のエネルギー準位を描き、基底状態での電子配置(スピンの向きを含む)を図示せよ.
- 問C 下線部②に関して、e_g軌道とt_{2g}軌道がどのように分裂するか図示し、高スピン状態をもつd⁴のイオンの基底状態での電子配置(スピンの向きを含む)を書き込め. ただし、各軌道がd_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x²-y²}, d_{z²}のどれかも記すこと. また、このような正八面体構造からの歪みが自発的に生じる理由を簡潔に記せ.
- 問D 強磁性相互作用が存在する場合について、磁化率の逆数を縦軸に、絶対温度を横軸にとって、キュリー点(T_C)より高温側での磁化率の温度依存性を図示せよ. ただし、横軸上にT_Cの位置も示すこと.
- 問E Rb₂CrCl₄の強磁性状態で期待されるCr 1原子あたりの自発磁化の磁気モーメントの大きさはいくらか. また、T_C以上で期待される有効磁気モーメントの大きさはいくらか. いずれもボーア磁子μ_Bを単位として答えよ. ただし、g因子を2とする.

[問題2] A-B 二元系平衡状態図(phase diagram)に関する以下の文章を読んで、問 A-G に答えよ。ただし、温度は全て絶対温度であり、圧力は 1 気圧で一定とする。

図 1 に示す共晶 (eutectic) 系の A-B 二元系平衡状態図について平均場近似 (mean-field approximation) を用いて熱力学的に考察する。

まず、純粋な A, B の融点を T_{mA} , T_{mB} とし、融点での融解エンタルピー (fusion enthalpy) 変化を, ΔH_{mA} , ΔH_{mB} , 融解エントロピー (fusion entropy) 変化を ΔS_{mA} , ΔS_{mB} とする。ある温度 T での純粋な A, B の液相 (l) と固相 (s) の Gibbs のモル自由エネルギー (molar free energy) の差 ΔG_A^0 , ΔG_B^0 が近似的に

$$\begin{cases} \Delta G_A^0 = \mu_{lA}^0 - \mu_{sA}^0 = \Delta H_{mA} - T\Delta S_{mA} \\ \Delta G_B^0 = \mu_{lB}^0 - \mu_{sB}^0 = \Delta H_{mB} - T\Delta S_{mB} \end{cases} \quad (1)$$

と表せるとする。ここで, μ_{lA}^0 , μ_{sA}^0 , μ_{lB}^0 , μ_{sB}^0 は, それぞれ純粋な A, B の液相, 固相での化学ポテンシャル (chemical potential) を表す。融点では, 固相と液相の化学ポテンシャルが等しくなり, 経験則である Richard の法則 ($\Delta S_m = R$) を導入すると,

$$\begin{cases} \Delta H_{mA} = T_{mA} \Delta S_{mA} = T_{mA} R \\ \Delta H_{mB} = T_{mB} \Delta S_{mB} = T_{mB} R \end{cases} \quad (2)$$

の関係が成り立つ。ここで, R は気体定数である。

一方, A-B 二元系の固相, 液相の Gibbs のモル自由エネルギー G_s , G_l は, 平均場近似である Bragg-Williams 近似を用いた正則溶体モデル (regular solution model) によって以下のように表される。

$$G_s = x_{sA} \mu_{sA}^0 + x_{sB} \mu_{sB}^0 + x_{sA} x_{sB} \Omega_s + RT(x_{sA} \ln x_{sA} + x_{sB} \ln x_{sB}) \quad (3)$$

$$G_l = x_{lA} \mu_{lA}^0 + x_{lB} \mu_{lB}^0 + x_{lA} x_{lB} \Omega_l + RT(x_{lA} \ln x_{lA} + x_{lB} \ln x_{lB}) \quad (4)$$

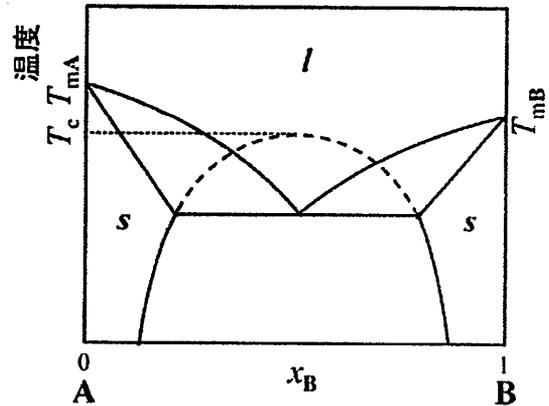


図 1 共晶系の A-B 二元系平衡状態図

ここで、 x_{sA} , x_{lA} , x_{sB} , x_{lB} は A, B の固相, 液相でのモル分率 (molar fraction) で、 $x_{sA} + x_{sB} = 1$, $x_{lA} + x_{lB} = 1$ である。また、 Ω_s , Ω_l は、固相, 液相での相互作用パラメータ (interaction parameter) で温度, 組成に依存しない定数である。

さらに固相基準 $\mu_{sA}^0 = \mu_{sB}^0 = 0$ をとり、液相が理想溶体となる場合 ($\Omega_l = 0$)、(3)式, (4)式を書き直すと、

$$G_s = x_{sA}x_{sB}\Omega_s + RT(x_{sA}\ln x_{sA} + x_{sB}\ln x_{sB}) \quad (5)$$

$$G_l = R(x_{lA}T_{mA} + x_{lB}T_{mB}) + RT(-1 + x_{lA}\ln x_{lA} + x_{lB}\ln x_{lB}) \quad (6)$$

となる。

これまで共晶系の平衡状態図について考えてきたが、 $T_{mA} \ll T_{mB}$ の場合には包晶 (peritectic) 系の平衡状態図となることが多く、そのような場合の仮想的な平衡状態図を図 2 に示す。ここでは固相として、A 側の α 固溶体、B 側の β 固溶体の他に $x_B = x_5$ に γ 相という定比中間化合物が存在する。

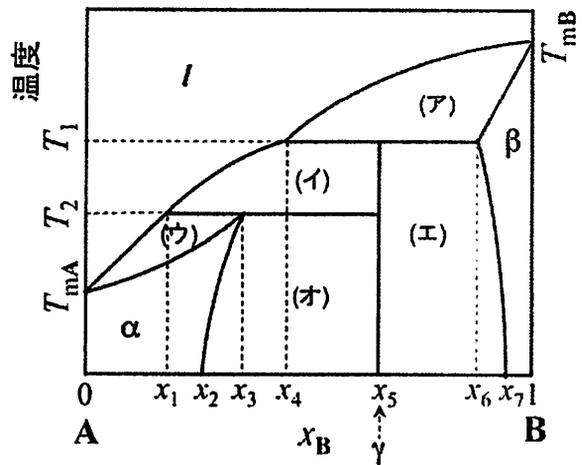


図 2 包晶系平衡状態図の例

問 A (5)式で混合のエントルピー、および、混合のエントロピーに対応するのはどの項か示せ。

問 B 固相が相分離を起こすには、図 3 のように G_s が 2 つの極小をとりそれらに共通接線が引けることが条件である。この条件は、次の方程式(7)が異なる 3 つの x_{sB} で解をもつことである。(7)式を導け。

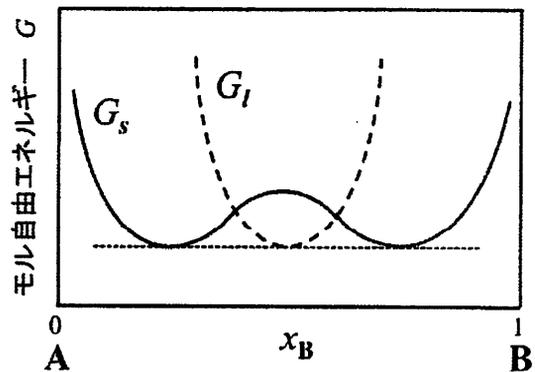


図 3 共晶温度での G_s (実線), G_l (破線) と共通接線 (点線)

$$\ln \frac{x_{sB}}{1-x_{sB}} = \frac{2\Omega_s}{RT} \left(x_{sB} - \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

- 問 C (7)式から相分離現象が起きる限界の温度 T_c (図 1 中の破線部分のピークの温度) が, $T_c = \Omega_s/2R$ となることを示せ.
- 問 D 簡単のため A と B の融点が等しい場合 ($T_{mA} = T_{mB} = T_m$) を考え, 共晶温度での自由エネルギー曲線の状況を考えよう. 図 3 に示したように, 共晶温度において, 液相に対する G_l が極小をとる組成で, G_s についての共通接線と G_l が接する. 平衡状態図上に共晶線が現れるために必要な条件を T_m と問 C の T_c との間の不等式の関係式で示せ.
- 問 E 図 2 の包晶系平衡状態図において, 実線でかこまれた領域 (イ) ~ (オ) に対応する相をそれぞれ全て記せ (例, (ア): 液相と β 相). また, 領域 (ア) ~ (オ) では, Gibbs の相律に関する自由度はいくらになるか答えよ.
- 問 F 図 2 中で, 温度 T_1 と T_2 に存在する二つの包晶反応の反応式を書け. その際, それぞれの相の組成も明記せよ. また, 包晶線上では Gibbs の相律に関する自由度はいくらになるか答えよ.
- 問 G 包晶反応によって, 図 2 中の γ 相のような, α 相, β 相とは異なった新規物質を合成することができる. その際, γ 相の組成 ($x_B=x_5$) を出発組成として試料を高温で熔融した後 T_1 以下の温度に冷却しても, 包晶反応であるために γ 相の単一相を得ることは難しい. その理由と, γ 相の単一相を得るにはどうすればよいかを, それぞれ 100 字以内で簡単に説明せよ.