

[専門科目 (無機化学)] (全 2 題)

[問題 1] スピネル酸化物 AB_2O_4 に関する以下の文章を読んで、問 A~H に答えよ。

スピネル構造では、酸素が面心立方格子を組み、4 個の酸素に囲まれた正四面体型の空隙 (正四面体サイト) と 6 個の酸素に囲まれた正八面体型の空隙 (正八面体サイト) に金属元素 A , B がそれぞれ入り込んだ構造となっている。スピネル酸化物は通常絶縁体のものが多く、 A および B は主として 3d 遷移金属イオンのことが多い。通常、それぞれ A は 価の陽イオンとなって正四面体サイトを占め、 B は 価の陽イオンとなって正八面体サイトを占めスピネル酸化物を形成する。その場合を正スピネル構造と呼ぶ。一方で、 A の陽イオンが正八面体サイトの半分を占め、 B の陽イオンの半分が正四面体サイトを占める場合もあり、逆スピネル構造と呼ばれる。また、スピネル酸化物の正四面体サイト、正八面体サイトを 3d 遷移金属イオンが占めた場合、自由イオンの際には 5 重に縮退していた 3d 軌道のエネルギーレベルが、 O^{2-} イオンからの結晶場によって分裂する。その際、スピネル酸化物では、いずれのサイトにおいても結晶場安定化エネルギーより電子対形成エネルギーの方が大きいことが知られている。そのため、 A , B が Fe を中心とした磁性元素によって形成されるスピネル酸化物は磁気モーメントが大きく、スピネル・フェライトとして広く磁性材料に用いられている。

問 A 文中の空欄 , に適当な数字を入れよ。

問 B スピネル構造では、正四面体サイトおよび正八面体サイトは、酸素 4 個当たり何個あるか、それぞれ求めよ。また、そのうち何個のサイトが金属イオンによって占められているか、それぞれ答えよ。

- 問 C 酸素の面心立方格子におけるすべての正八面体サイトに金属陽イオンが入った構造の名称を答えよ。ただし、正四面体サイトは全て空隙のままとせよ。
- 問 D 酸素の面心立方格子におけるすべての正四面体サイトに金属陽イオンが入った構造の名称を答えよ。ただし、正八面体サイトは全て空隙のままとせよ。
- 問 E Fe^{2+} , Fe^{3+} イオンが自由イオンとして存在する場合、基底状態のエネルギー項の記号を、スピン多重度、全角運動量子数 J が分かるようにそれぞれ記せ。また、基底状態の磁気モーメントはそれぞれ何 μ_B か、答えよ。ただし、 μ_B はボーア磁子である。
- 問 F 理想的なスピネル酸化物の場合の正四面体サイト、正八面体サイトにおける結晶場分裂について、その軌道名や多重度が分かるように、それぞれ図示せよ。その際、自由イオンの 3d 軌道のエネルギーレベルを基準にとり、格子エネルギー (マーデルングエネルギー) を示しながら、結晶場によって分裂したそれぞれのエネルギーレベルを示し答えよ。また、正四面体サイト、正八面体サイトの対称性をそれぞれ点群の記号で答えよ。
- 問 G スピネル酸化物 NiFe_2O_4 と Fe_3O_4 (マグネタイト) が、正スピネル構造、逆スピネル構造のいずれをとるか、それぞれの場合の電子配置も考慮して結晶場安定化エネルギーを求めながら簡潔に説明せよ。結晶場安定化エネルギーを求める際には、正八面体サイトでの結晶場分裂を $10Dq$ とし、正四面体サイトでの結晶場分裂を $\frac{40}{9}Dq$ とせよ。
- 問 H スピネル酸化物 NiFe_2O_4 と Fe_3O_4 について、価数を考慮しながら、スピネル酸化物中の Ni イオン、Fe イオンの全スピン量子数、および、 μ_B 単位での磁気モーメントの大きさをそれぞれ求めよ。

[問題 2] 図 1 に示す Al-Ca 二元系平衡状態図に関する問 A~F に答えよ。
ただし、圧力は 1 気圧で一定とする。

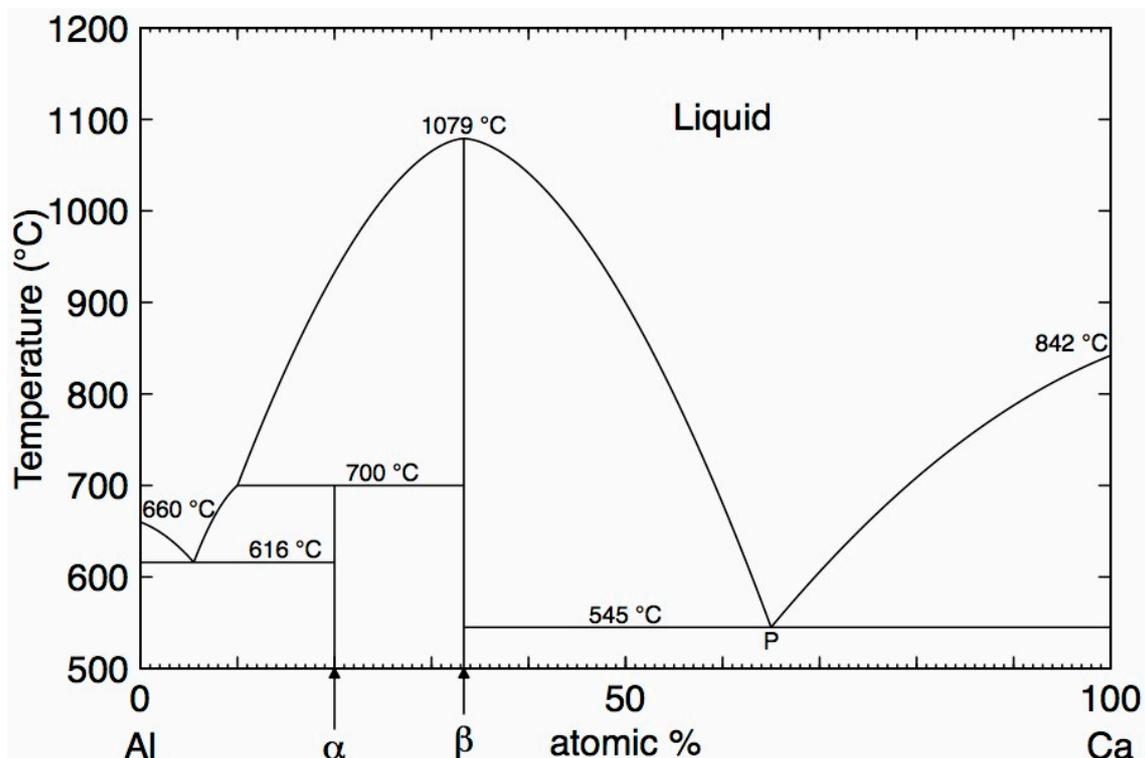


図 1 Al-Ca 二元系平衡状態図

問 A Al および Ca 単体の融点をそれぞれ答えよ。

問 B 図中の定比化合物 α および β の組成式をそれぞれ答えよ。

問 C 図中の点 P を一般に何というか、答えよ。

問 D 化合物 α を 700 °C 直上まで加熱したときに、どのような変化をするかを説明せよ。また、この現象の名称を答えよ。

問 E Al と Ca をそれぞれ 0.50 mol を混合し、1100 °C まで加熱した後、545 °C 直上まで徐冷したときに、固相としてはどのような物質が何 mol 析出す

るか. 計算過程を示しながら有効数字 2 桁で答えよ.

問 F 0.75 mol の Al と 0.25 mol の Ca を混合し, 1100 °C まで加熱した後, すべてが固化するまで徐冷した. 以下の問 (ア), (イ) に答えよ.

(ア) 固相内の原子拡散が十分に速い場合について, 固相としてはどのような物質が何 mol 析出するか. 計算過程を示しながら有効数字 2 桁で答えよ. また, その場合に固体を切断した断面はどのようなになるか. 図 2 のように図示せよ.

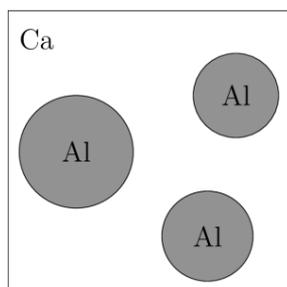


図 2 固体の断面図の例

(イ) 固相内の原子拡散が非常に遅く無視できる場合について, (ア)と同様に答えよ.