

$$|X_A - X_B| = \left[\frac{1}{96.485} \left(D_{AB} - \frac{1}{2} D_{AA} - \frac{1}{2} D_{BB} \right) \right]^{1/2}$$

$$D_{AB}, D_{AA}, D_{BB} \text{ の単位が kcal mol}^{-1} \text{ であれば,}$$

$$|X_A - X_B| = \left[\frac{1}{23.083} \left(D_{AB} - \frac{1}{2} D_{AA} - \frac{1}{2} D_{BB} \right) \right]^{1/2}$$

となる。ポーリングにより経験的に定義された式を用いて、H(A) と F(B) から HF が生成するときの H の電気陰性度を求めればよい。表 1・2 に典型元素の電気

表 1・2 電気陰性度。上段はポーリングの値、下段はオールレッド・ロコウの値を示す

H																			
2.1	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne											
2.20	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.84											
0.97	0.97	1.47	2.01	2.50	3.07	3.50	4.10	4.84											
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	3.20											
	1.01	1.23	1.47	1.74	2.06	2.44	2.83	3.20											
	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
	0.8	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8												
	0.91	1.04	1.82	2.02	2.20	2.48	2.74	2.94											

陰性度を示した。オールレッド・ロコウの電気陰性度については練習問題 1・13 で取扱う。

練習問題

- 物質の表面に高速の電子を衝突させると電磁波の一つである X 線が発生する。たとえば、鉄の表面から K α とよばれる X 線 (波長 $\lambda = 195 \text{ pm}$) が発生するとき、この X 線の光子エネルギーを求めよ。
- バルマー系列で、以下の遷移にもなつて発生する光の波長を求めよ。
1) $n = 5$ から $n = 2$ への遷移, 2) $n = 6$ から $n = 2$ への遷移。
- ライマン系列において、最長の波長を求めよ。
- バルマー系列において、赤、青、紫などスペクトル線が観測された。赤

のスペクトル線は波長 $\lambda = 656 \text{ nm}$ 、青のスペクトル線は波長 $\lambda = 486 \text{ nm}$ 、紫のスペクトル線は波長 $\lambda = 434 \text{ nm}$ であった。各遷移に対応する量子数 n を求めよ。

1・5 炭素の同位体に関するつぎの問いに答えよ。

- 炭素には、 ^{12}C と ^{13}C の 2 種類の安定同位体があり、その存在割合は、それぞれ 98.89% と 1.11% である。炭素の原子量を計算せよ。ただし、 ^{12}C の原子質量を 12.0000、 ^{13}C の原子質量を 13.00335 とする。
- 天然に存在する炭素の放射性同位体 ^{14}C は、 β^- 粒子 (すなわち、電子) を失いながら自発的に ^{14}N に変化する。崩壊定数 λ は $3.9 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$ である。半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。

1・6 ある光源が 530 nm の波長をもつ可視光を放射するとき、1) この光子の波数 (cm^{-1}) を求めよ。また、2) その光子エネルギーを eV 単位で示せ。

1・7 電圧 $V = 20.0 \text{ kV}$ で電子が加速されたとき、この電子の物質波の波長はいくらになるか。

1・8 ボーア半径の値を計算せよ。

1・9 ボーア模型で水素原子のまわりを回る電子の速度を求めよ。

1・10 一次元の箱の中 (箱の長さを L) を粒子 (質量 m 、速度 v 、運動量 p) が動くとき、粒子の物質波が定在波であった。このときの粒子の運動エネルギーを求めよ。

1・11 主量子数が 5 となる原子軌道をすべて列挙せよ。

1・12 つぎの原子やイオンの電子配置を、[He], [Ne] などの希ガスの電子配置を用いて表せ。

- a) K, b) K^+ , c) Cr^{3+} , d) Cr^{6+} , e) S, f) S^{6+} , g) S^{2-}

1・13 オールレッド (Allred) とロコウ (Rochow) は、熱力学データを用いることなく電気陰性度を定義し、原子核が共有結合半径に等しい距離にある価電子に及ぼす静電的な力を考慮して、つぎのような電気陰性度を提案した。共有結合半径を r (pm) としたとき、電気陰性度 χ は、

$$\chi = 3590 \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{r} \right)^2 + 0.744$$

と表される。ここで $Z_{\text{eff}} = Z - S$ 、 Z_{eff} は有効電荷、 Z は原子番号、 S はスレーターの方法により求められる遮蔽定数である。オールレッドとロコウの関係を用いて、F の電気陰性度 χ_F を求めよ。ただし、F の共有結合半径を 72.0 pm とせよ。

のいずれであるかを明記せよ。

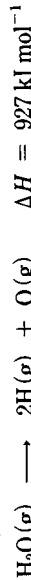
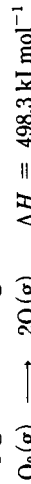
- 3) 酸素分子の分子軌道のエネルギー単位図に電子を配置せよ。
 2・2 ダイイヤモンドとグラファイトは同素体であって、ともに炭素原子だけからなる結晶である。以下の問いに答えよ。

1) ダイイヤモンドとグラファイトにおける化学結合の違いを、原子価結合理論にとついで説明せよ。

2) ダイイヤモンドは非常に硬い物質であるが、グラファイトは容易に^{へきかい}劈開する。この理由を化学結合の立場で説明せよ。

2・3 1族の元素と17族の元素が化合してできた化合物(たとえばフッ化カリウムKF), 13族の元素と15族の元素が化合してできた化合物(たとえば窒化ホウ素BN)とでは、どちらの方がイオン結合性の割合が大きいと予測されるか。理由を付して答えよ。

2・4 以下の熱力学データより、H-H結合, O=O結合, H-O結合を、結合力の大きいものから順番に並べよ。ただし、不等号を用いて順序を明確にせよ。



2・5 つぎの文の誤りを指摘せよ。

「H-O結合の解離エネルギーとは、H₂Oの蒸発エンタルピーのことである。」

2・6 LiF結晶とKF結晶はともに塩化ナトリウム(岩塩)型構造をとる。下表の熱力学データを用いてKF結晶の格子エネルギーを求め、例題2・13で求めたLiF結晶の格子エネルギーと比較せよ。両結晶の格子エネルギーの差の原因は何にあると考えられるか。

	生成熱 kJ mol ⁻¹	解離熱 kJ mol ⁻¹	昇華熱 kJ mol ⁻¹	電子親和力 kJ mol ⁻¹	イオン化エネルギー kJ mol ⁻¹
KF	-567.4				
K			+89.2		+418.4
F ₂		+157.8			
F				+328.0	

3

元素の性質と化合物

無機化学では、周期表を埋める100を超える元素の性質、各元素の単体および元素の無数の組合わせとして生じる化合物の構造、反応、性質、さらには原子核の反応までも対象とする。元素の性質は、原子の中心にある原子核の影響下で運動する電子の軌道やエネルギーに依存して変化する。原子における電子の運動のような微視的な現象は量子力学で説明でき、量子数とよばれるパラメーターによって電子のエネルギーや存在領域が表現される(1章参照)。この結果、状態の異なる電子の数に応じて、異なる元素を順番に規則的かつ合理的に並べて整理することが可能になる。このようにしてつくられてきている元素の配列が周期表である。したがって、元素が周期表のどの位置に存在するかに応じて、元素の電子構造や化学的性質を知ることができ、さらに、単体や化合物における原子の配列や化学結合、物質の反応や性質などは、物質を構成する元素の状態や性質に立脚して議論できる。

周期表では元素は電子構造に基づいて並べられているため、同族の元素には多くの類似性が現れる。たとえば、アルカリ金属は水と反応しやすく反応後の水溶液は塩基性を示す、アルカリ土類金属は2価の陽イオンを生成しやすい、希ガスは不活性で他の元素と安定な化合物をつくりにくい、ハロゲンの単体は2原子分子の状態で存在する、炭素、ケイ素、ゲルマニウムはいずれもダイイヤモンド型の結晶構造をもちうる、ランタノイドイオンは化学的性質が似ているため互いの分離が困難であるなど、それぞれの族において共通する構造や性質は多く見られる。他方、同じ族の元素であっても原子番号が異なると性質や反応性が異なる現象も多く知られており、希ガスであってもキセノンは比較的化合物をつくりやすい、マグネシウムが

d) $-PR_2=N-$ (Rはハロゲン, アルキル基, フェニル基など) のようにリンと窒素が二重結合した化学結合をもつ一連の化合物をホスファゼンという。

e) サレンはサリチルアルデヒドとエチレンジアミンが結合した塩基であり, これが Co^{2+} に配位した化合物をサレン錯体という。図3・14 (a) に示すように平面四角形の構造の配位結合が見られる。酸素担体や触媒として利用される。

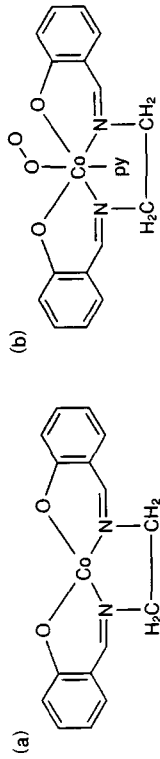


図3・14 (a) サレン錯体の構造, (b) サレン錯体にピリジンpyと O_2 が配位した分子

【解説】 クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I) のような錯体の命名法については例題5・3を参照されたい。

フェロセンと同じように遷移金属原子が二つのシクロペンタジエニル環に挟まれた錯体はメタロセンとよばれる。中心金属となる遷移元素には, Feのほか, V, Cr, Co, Ni, Ru, Osがある。フェロセンは $FeCl_2$ とシクロペンタジエンの反応



で生成する。フェロセンは熱的, 化学的に安定な分子であり, 空気や水とは反応しない。

ポリチアジルの電気伝導率は, 鎖方向に対して $4 \times 10^5 S \cdot m^{-1}$ である。また, 臨界温度を $T_c = 0.26 K$ にも超伝導体である。ポリチアジルの結晶は, 常温・常圧で結晶である二硫化二窒素 (N_2S_2) を昇華させ, 蒸気をガラス基板などに堆積することによって作製できる。 N_2S_2 は四硫化四窒素 (N_4S_4) の熱分解によって生じる。 N_4S_4 も常温・常圧では結晶である。 N_4S_4 分子は図3・15のような構造をもち, 図に示されるように環を構成する硫黄原子間に弱い結合がはたらいている。

ホスファゼンの中には $(Cl_2PN)_n$ ($n = 3, 4$) のような環状構造をもつ分子もある。

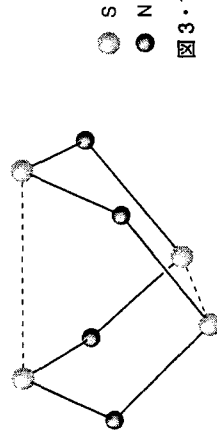


図3・15 N_4S_4 分子の構造

これをシクロホスファゼンという。これは PCl_5 と NH_4Cl を混合して加熱すると得られる。 $n = 3$ の分子の構造を描くと図3・16 のようになる。リンに結合している塩素は, 他のハロゲン, 水素, メチル基などで置換できる。また, $-PR_2=N-$ が繰返される構造をもつ高分子も存在し, ポリホスファゼンとよばれる。

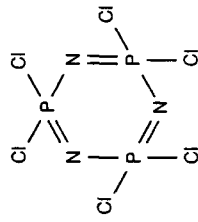


図3・16 シクロホスファゼンの構造 $(Cl_2PN)_3$ の構造

サレン錯体では平面四角形の配位構造において一つの面から Co^{2+} にピリジンなどが結合すると, その逆方向から酸素分子が配位できる (図3・14 (b) 参照)。配位した酸素分子は可逆的に結合を切って出ていくことができるので, サレン錯体は酸素担体や触媒となる。

練習問題

3・1 水素ガスを実験室レベルで発生させる方法を述べよ。また, 工業的に製造する方法を述べよ。

3・2 つぎの化合物において, 水素結合が存在するために見られる性質や構造の特徴を述べよ。

a) H_2O , b) 酢酸, c) マレイン酸

3・3 希ガスならびにアルカリ金属が含まれる包接化合物の例をそれぞれあげて, 化合物の構造を図示せよ。

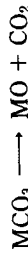
3・4 アルカリ金属が液体アンモニアに溶解すると, アルカリ金属の種類にかかわらず溶液は青色を呈する。理由を述べよ。

3・5 Li と Mg を例にとり, 対角関係を説明せよ。

3・6 ベリリウムは他のアルカリ土類金属と比べて特異な性質を示すことが多い。つぎの事項に関連させて, アルカリ土類金属におけるベリリウムの特異性を説明せよ。

- 1) 水酸化物の酸・塩基としての性質
- 2) 酸化物の結晶構造

3・7 アルカリ土類金属の炭酸塩は加熱すると、つぎのように分解する。



ここで、Mはアルカリ土類金属を表す。熱分解の温度はアルカリ土類金属の原子番号が大きいくほど高くなる。熱分解反応にともなうイオン間の化学結合力の変化に基づいて、この事実を説明せよ。

3・8 *nido*型, *arachno*型, *hypho*型の構造をもつボランの例を一つずつあげ、構造を図示せよ。

3・9 つぎの炭化物を、塩類似炭化物, 侵入型炭化物, 共有性炭化物に分類せよ。



3・10 アンモニア, ヒドラジン, アジ化水素の酸および塩基としての性質の違いを述べよ。

3・11 硝酸に関して、つぎの1), 2)に答えよ。

- 1) 銅と希硝酸ならびに濃硝酸との反応を、反応式を用いて説明せよ。
- 2) 鉄は湿度の高い空气中で酸化されてさびを生じるが、濃硝酸に浸しても腐食されない。この理由を述べよ。

3・12 アルミニウムに関して、つぎの1)~4)に答えよ。

- 1) アルミニウムは両性元素である。例をあげてこの性質を説明せよ。
- 2) 工業的にアルミニウムの単体を製造する方法を説明せよ。
- 3) アルミニウムの単体を用いて遷移金属を生成する方法を説明せよ。
- 4) 有機アルミニウム化合物からアート錯体が生成する。反応の例をあげよ。

3・13 例題3・17の表3・2に示された硫化物の水に対する溶解度積の値と例題3・17の結果に基づいて、 Bi^{3+} と Co^{2+} を含む水溶液のpHを0.5に調整すれば、 Bi^{3+} と Co^{2+} を分離できることを示せ。

3・14 フッ素からヨウ素までのハロゲン化水素について、つぎの1)~3)に答えよ。

- 1) ハロゲンの種類が変わるとハロゲン化水素の沸点はどのように変化するか。また、なぜそのような変化が見られるか。
 - 2) 酸としての強さはハロゲンの種類に応じてどのように変わるか。
 - 3) フッ化水素酸に特徴的な化学反応を、例をあげて説明せよ。
- 3・15 12族元素について、つぎの1)~5)に答えよ。
- 1) 常温・常圧での単体の状態について説明せよ。
 - 2) 水酸化物の酸・塩基としての性質を述べよ。
 - 3) Zn^{2+} と Mg^{2+} とはイオン半径が近く、化学的性質も似ているが、 ZnO と MgO

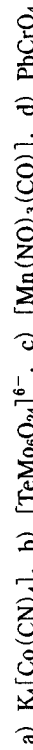
は結晶構造が異なる。なぜか。

4) カドミウムは原子炉の制御材として実用化されている。カドミウムのどのような性質が利用されるのか説明せよ。

5) 水銀には他の二つの元素には見られない特徴的なイオンが存在する。これについて説明せよ。

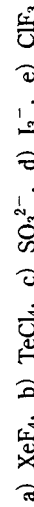
3・16 タリウムは13族元素であるにもかかわらず、アルカリ金属と性質がよく似ている。具体例をあげて類似性を説明せよ。

3・17 つぎの化合物に含まれる遷移元素の酸化数を記せ。



3・18 有機リチウム化合物を合成する方法を説明せよ。

3・19 混成軌道の概念とVSEPR (valence-shell electron-pair repulsion)に基づき、つぎの化合物の構造を推測せよ。



3・20 つぎの化合物について説明せよ。

a) ヴァースカ錯体, b) シスプラチン, c) ポラジン, d) カルボラン, e) ハロゲンクラスタ

(注: $CV = J$ であることを注意せよ。また、ここで現れる mol^{-1} は「Cu あるいは $\text{Zn}^{2+} 1 \text{ mol}$ あたり」という意味であることを注意せよ。)

5) 電池反応に関与する化学種の活量の少なくとも1でない場合、その電池の起電力 E_{cell} は標準起電力 E_{cell}° とは異なった値をとる。 Cu^{2+} と Zn^{2+} の活量をそれぞれ $a(\text{Cu}^{2+})$, $a(\text{Zn}^{2+})$ で表したとき、

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})} \quad (4 \cdot 43)$$

が成り立つ。これをネルンストの式という。 $a(\text{Cu}^{2+}) \approx [\text{Cu}^{2+}]$, $a(\text{Zn}^{2+}) \approx [\text{Zn}^{2+}]$ とみなすと、

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}} &= \frac{8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1}} \ln \frac{0.015 \text{ mol dm}^{-3}}{0.002 \text{ mol dm}^{-3}} \\ &= -0.946 \text{ J C}^{-1} = -0.946 \text{ V} \end{aligned} \quad (4 \cdot 44)$$

となる。電池電位は右側の電極の電位から左側の電極の電位を引いたものと定義されるから、右側の電極の方が左側の電極よりも -0.93 V だけ電位が高い、すなわち、左側の電極の方が右側の電極よりも 0.93 V だけ電位が高いことになる。電流は電位の高い電極から電位の低い電極に流れるから、左側の電極から右側の電極に電流が流れることになる(電子は右側の電極から左側の電極に流れる)。このとき、1) で答えた電池反応は自発的に進行せず、その逆反応が自発的に進行することになる。

6) 電池の起電力 E_{cell} と電池反応の自由エネルギー変化 ΔG の間には、

$$\Delta G = -\nu F E_{\text{cell}} \quad (4 \cdot 45)$$

の関係が成り立つ。したがって、 $[\text{Cu}^{2+}] = 0.015 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ のときの電池反応の ΔG は、

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1} \times (-0.946 \text{ V}) = 182578 \text{ C V mol}^{-1} \\ &= 182578 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

となる。

【解説】 熱力学で学ぶように、 ΔG と ΔG° の間には、

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Zn}^{2+})} \quad (4 \cdot 46)$$

が成り立つ。この式からも $\Delta G = 182550 \text{ J mol}^{-1}$ が導かれる。また、 ΔG が正の値をとることからも、1) で答えた電池反応の逆反応が自発的に進行することになる。

練習問題

4・1 HCl の共役塩基の塩基解離定数、 NH_3 の共役酸の酸解離定数をそれぞれ求めよ。HCl の共役塩基と NH_3 の塩基としての強さ、また、 NH_3 の共役酸と HCl の酸としての強さをそれぞれ比べよ。ただし、HCl の酸解離定数 $K_a = 10^7$, NH_3 の塩基解離定数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ である。

4・2 ある酸 HA の酸解離定数と、その酸の共役塩基の塩基解離定数の積は、 298 K において 10^{-14} となる。このことを証明せよ。

4・3 298 K の $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ のアンモニウム水溶液中での NH_3 分子、 NH_4^+ イオン、 OH^- イオン、 H_3O^+ イオンのモル濃度を求めよ。ただし、 298 K において NH_3 の K_b は 1.8×10^{-5} である。

4・4 298 K の 0.01 mol dm^{-3} の塩化ナトリウム水溶液に対する塩化銅(II)のモル溶解度を求めよ。ただし、 298 K における CuCl の K_{sp} は 1.0×10^{-6} である。

4・5 電池 $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{Cl}_2(\text{g}) | \text{Pt(s)}$ の模式図(例題 4・11)で描いてあるような図を描け。また、この電池の電池反応を記せ。

4・6 $[\text{Ag}^+] = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Ni}^{2+}] = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、つぎの酸化還元反応は 298 K において自発的に進行するか。



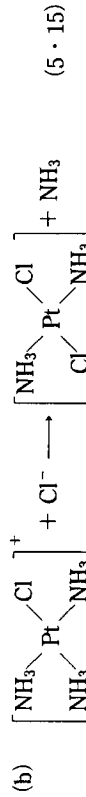
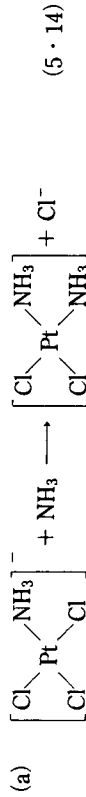
ただし、半反応 $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$, $\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$ の還元電位は 298 K においてそれぞれ $+0.80 \text{ V}$, -0.23 V である。また、気体定数は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ファラデー定数は 96500 C mol^{-1} である。

4・7 電池 $\text{Fe(s)} | \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$ をつくったものとする。ただし、溶液中での活量 $a(\text{Fe}^{2+}) = a(\text{Cu}^{2+}) = 1$ とした。温度を 298 K に保つたまま、どちらかの電極の水溶液に水を加えることによって左右の電極間の電圧を大きくしたい。どちらの電極の水溶液に水を加えればよいか。根拠を示して答えよ。ただし、半反応 $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ の還元電位は 298 K においてそれぞれ -0.44 V , $+0.34 \text{ V}$ である。

4・8 298 K で電池 $\text{Zn(s)} | \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) || \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu(s)}$ から電流を取出し続けたところ、最終的に電流が流れなくなった。電流が流れなくなった時点での Zn^{2+} および Cu^{2+} の活量の関係を答えよ。ただし、半反応 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn(s)}$ と $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ の還元電位は 298 K においてそれぞれ -0.76 V , $+0.34 \text{ V}$ である。また、気体定数は $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ファラデー定数は 96500 C mol^{-1} である。

性体のみが生じる。いずれの反応でも Cl^- のトランス位の配位子が置換されるため、このような違いが生じる。

【解説】 (a) および (b) の反応はつぎのように書くことができる。



このようにある特定の配位子のトランス位が優先的に置換反応を受ける現象をトランス効果という。この効果が大きい配位子を順に並べると、



となる。

練習問題

5・1 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$ の幾何異性体の立体構造を图示し、幾何異性体の名称を述べよ。

5・2 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ には光学活性な異性体が存在する。その構造を图示せよ。

5・3 つぎの名称をもつ化合物を化学式で表せ。

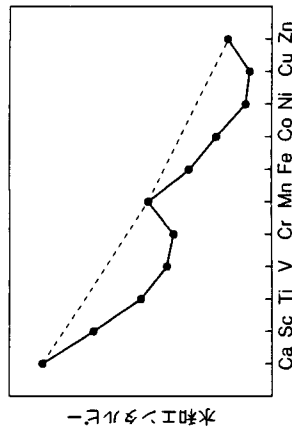
- テトラフルオロ臭素(III)酸バリウム
- (η^6 -ベンゼン)トリカルボニルクロム(0)
- エチレンジアミンテトラアセタトコバルト(III)酸カリウム
- ビス(μ -硫化ジメチル)-ビス[ジプロモ白金(II)]
- テトラクロロ白金(II)酸テトラキス(ピリジン)白金(II)

5・4 次ページの図は、2価の金属イオン M^{2+} が八面体配位のアクア錯体をつくる反応



のエンタルピー変化(水和エンタルピー)を、各金属イオンに対してプロットしたものである。図のような変化が見られる理由を説明せよ。

5・5 3種類の錯体, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の Dq の値は、それぞれ $2.29 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $3.41 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $4.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ である。この違



いを定性的に説明せよ。

5・6 つぎの遷移金属イオンが八面体配位の錯体をつくる場合、高スピン状態と低スピン状態に対して有効ポア磁子数を計算せよ。

a) Cr^{3+} , b) Mn^{2+} , c) Fe^{2+}

5・7 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ は反磁性であるが, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ は常磁性である。この事実を結晶場理論に基づいて説明せよ。

5・8 2種類の化合物 $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ と $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の色は、前者が黄色、後者が赤色である。色の違いが観察される理由を定性的に述べよ。

5・9 つぎの構造をもつ錯体の具体例をあげ、構造を图示せよ。

a) 平面三角形, b) 四方錐, c) 五方両錐, d) 面冠三角柱

5・10 錯体の電子移動反応における外圍型機構と内圍型機構について、例を示しながら簡潔に説明せよ。

例題 6・20：磁気的性質 2 (スピネル型フェライト) スピネル型フェライト Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 の化学式あたりの磁気モーメント $M(\mu_B)$ を求めよ。

【解答】 Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 はいずれも逆スピネルで、四面体位置と八面体位置のイオン分布を考慮すると, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tet}}[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tet}}[\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tet}}[\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}]_{\text{oct}}\text{O}_4$ で表される。 Fe^{3+} ($3d^5$), Fe^{2+} ($3d^6$), Co^{2+} ($3d^7$), Ni^{2+} ($3d^8$) の磁気モーメントはそれぞれ $5\mu_B$, $4\mu_B$, $3\mu_B$, $2\mu_B$ であるから,

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 : (5 + 4) - 5 = 4\mu_B$$

$$\text{CoFe}_2\text{O}_4 : (5 + 3) - 5 = 3\mu_B$$

$$\text{NiFe}_2\text{O}_4 : (5 + 2) - 5 = 2\mu_B$$

【解説】 スピネル型構造のフェライトでは、四面体位置の磁性イオンと八面体位置の磁性イオンの間に強い負の超交換相互作用がはたらき、互いの磁気モーメントは反平行となる。したがって、スピネル結晶の全体の磁気モーメントの大きさは、(八面体位置の磁気モーメント) - (四面体位置の磁気モーメント) となる。

例題 6・21：磁気的性質 3 (スピネル型固溶体) スピネル型構造の Fe_3O_4 に少量の ZnFe_2O_4 を固溶させた場合、磁気モーメントはどのようにに変化するか。

【解答】 固溶量を x とすると固溶体の化学式は $\text{Fe}_{1-x}^{2+} + \text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_2^+\text{O}_4$ で表されるが、 Fe_3O_4 は逆スピネル型、 ZnFe_2O_4 は正スピネル型なので、イオン分布はつぎのようになる。

$$\text{四面体位置} : \text{Fe}_{1-x}^{2+} + \text{Zn}_x^{2+} \quad \text{および} \quad \text{八面体位置} : \text{Fe}_{1+x}^{2+} + \text{Fe}_{1-x}^{2+}$$

したがって全体の磁気モーメントは,

$$M = [5\mu_B(1+x) + 4\mu_B(1-x)] - 5\mu_B(1-x) = (4+6x)\mu_B$$

となり、磁気モーメントは増加する。(Zn^{2+} ($3d^{10}$) の磁気モーメントは 0)

例題 6・22：超伝導体 超伝導体に特徴的な現象を三つあげよ。

【解答】 以下の三つが主な現象である。

1) 電気抵抗がゼロである。

2) 永久電流が流れる。

3) 完全反磁性 (マイスナー効果) を示す。

【解説】 超伝導を示す固体では臨界温度 (相転移温度) 以下の温度で電気抵抗がゼロとなり、永久電流が流れる。永久電流の減衰に関しては理論と実験の両方の解析がなされており、たとえば Nb_3Zr に対して行われた実験では、電流の値が最初の $1/e$ (e は自然対数の底) まで減少するのに要する時間は 15 万年である。完全反磁性は外から加えられた磁場 (あるいは磁束) が完全に超伝導体の外部に排斥される現象である。ただし、超伝導体のごく表面には磁束が侵入しており、この領域を永久電流が流れる。また、超伝導体によっては磁束が内部の限られた領域に侵入する場合もある。これを渦糸状態という。渦糸状態のない超伝導体を第一超伝導体、渦糸状態が存在する超伝導体を第二超伝導体という。

練習問題

6・1 斜方晶系 GdFeO_3 の (112), (021), (202) 回折線は、それぞれ面間隔 $d = 0.2725$, 0.2636 , 0.2200 nm に観測される。 GdFeO_3 の格子定数を求めよ。

6・2 塩化ナトリウム型構造を例に、面心格子の消滅則を導け。

6・3 塩化ナトリウム型構造の KCl では、X線回折において (111), (311) 反射が観測されない。その理由を述べよ。

6・4 塩化セシウム型構造における陽イオンと陰イオンの限界半径比を求めよ。
6・5 塩化ナトリウム型構造の LiCl , NaCl , KCl の格子定数は、それぞれ 0.5140 , 0.5640 , 0.6293 nm, 塩化セシウム型構造の CsCl の格子定数は 0.4123 nm である。 Cl^- のイオン半径を 0.181 nm として、アルカリ金属イオンのイオン半径を求めよ。

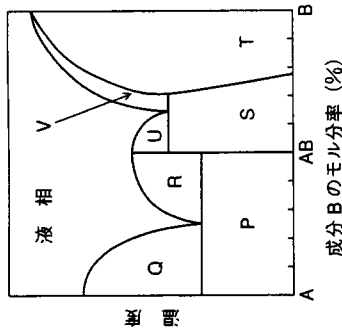
6・6 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) は立方晶ガーネット型構造を有し、その格子定数は $a = 1.2009$ nm, 密度は $D = 4.552$ g cm^{-3} である。単位格子に含まれる化学式数 (Z) を求めよ。

6・7 SrCoO_3 は立方晶ペロブスカイト型構造であるが、 BaCoO_3 は六方晶系の構造となる。その理由を述べよ。

6・8 ウスタイト (FeO) は塩化ナトリウム型構造をもつ不定比化合物である。 $\text{Fe} : \text{O} = 0.930 : 1.000$ のウスタイト試料の格子定数は $a = 0.4292$ nm, 密度の測定値は 5.70 g cm^{-3} であった。不定比化合物であるウスタイトの欠陥構造は、鉄空格子点型か格子間酸素型かのどちらか。

6・9 ZrO₂にY₂O₃を添加した固溶体は、高い酸化物イオン伝導性を示すことから燃料電池の固体電解質として用いられる。この固溶体の化学式を示せ。また、Y₂O₃固溶量の増加とともにイオン伝導度はどのように変化するか。

6・10 下図は二成分系A-Bの相図である。この系には合致溶融する中間化合物ABが存在し、かつB側には部分固溶体が生ずる。图中、P-Vの領域に存在する平衡相は何か。



6・11 つぎの情報をもとに、Al₂O₃-Nd₂O₃系の相図の概略を描け。

- 1) Al₂O₃, Nd₂O₃の融点は、それぞれ2070℃, 2300℃である。
- 2) 中間化合物にはNdAl₁₁O₁₈, NdAlO₃が存在し、前者は1795℃で分解溶融、後者は2165℃で合致溶融する。
- 3) 二つの共晶点A (23 mol % Nd₂O₃, 1720℃), B (80 mol % Nd₂O₃, 1850℃)が存在する。
- 4) 系全体に固溶体は生成しない。

6・12 NaClはショットキー欠陥によってイオン伝導性を示す。NaClに以下の物質を少量固溶させたとき、イオン伝導度はどのように変化すると予測されるか。

- a) AgCl, b) MnCl₂, c) Na₂O

6・13 次ページの表は少量のリンをドーブしたシリコン半導体の電気抵抗率の温度変化を測定した結果を示している。これをもとにこの半導体のバンド構造の模式図を描け。

6・14 スピネル型構造のLi_{0.5}Fe_{2.5}O₄の化学式あたりの磁気モーメントは2.6 μ_Bである。四面体位置と八面体位置の陽イオン分布はどうなっているか。

6・15 Fe₃O₄とγ-Fe₂O₃は、いずれもスピネル型構造のフェライトで、格子定数も近い値 (Fe₃O₄: a=0.8396 nm, γ-Fe₂O₃: a=0.8352 nm) となることからX

温度 (°C)	抵抗率 (Ω cm)	温度 (°C)	抵抗率 (Ω cm)
1332	0.006056	0	0.260520
1113	0.012465	-30	0.260520
900	0.032847	-50	0.275800
711	0.089907	-100	0.359837
598	0.192233	-120	0.460645
509	0.366738	-130	0.557025
405	0.557025	-140	0.699656
349	0.578597	-150	0.948195
302	0.536257	-160	1.360390
204	0.403284	-170	2.187429
100	0.315028	-180	3.723549
51	0.286481	-190	7.520343

線回折では判別しにくい。両者を判別するのに有効な方法をあげよ。

6・16 超伝導を示す金属の電気抵抗の温度依存性を、臨界温度での挙動が明確にわかるように模式的に描き、簡単な説明を加えよ。