

[無機化学 II(専門)] (全 2 題)

[問題 1]

図 1 に二成分系の相平衡状態図を示す。ここで L は液相, α , β はそれぞれ A 固溶体, B 固溶体を示す。以下の問 A~問 D に答えよ。

問 A 三相の共存が可能な温度は $T_1 \sim T_5$ のうちいずれか。また, そのときの各相の組成を記せ。

問 B 点 x_1 から冷却したとき, T_4 における平衡相と量比を記せ。

問 C 点 x_2 から冷却したときどのような状態変化が起こるか, $T > T_5$, $T = T_5$, $T < T_5$ において存在する相と各組成を記せ。ただし, 各温度で平衡状態に達していると仮定してよい。

問 D 点 x_1 から冷却したときどのような状態変化が起こるか, $T > T_3$, $T = T_3$, $T_3 > T > T_5$, $T = T_5$, $T < T_5$ において存在する相と各組成を記せ。ただし, 各温度で平衡状態に達していると仮定してよい。

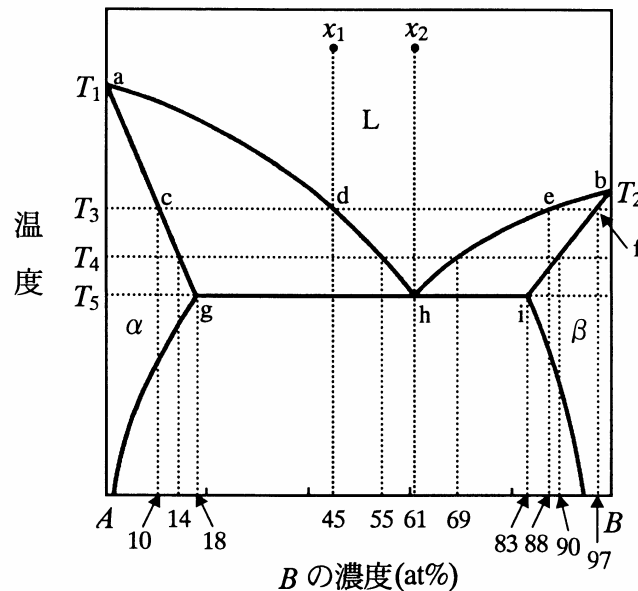


図 1. 二成分系相平衡状態図

[問題 2]

次の文章を読んで以下の問 A～問 F に答えよ。必要ならば、電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C, 電子の質量 $m_e = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, 光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m/s, Planck 定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, Boltzmann 定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, Avogadro 定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ /mol を用いてよい。

AB_2 化合物に見られるルチル型結晶構造の単位格子を図 2 に示す。正方晶単純格子 ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) であり, 原子座標は A: $(0, 0, 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; B: $\pm(1-x, x, 0)$, $\pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$ と表すことができる。 x および c/a の値は化合物によって異なるが, いずれにおいても A 原子と結合する 6 個の B 原子はほぼ正八面体をなす。

二酸化チタン TiO_2 にはいくつかの結晶構造があるが, このうち, ルチル型結晶では室温において $c/a = 0.644$, $x = 0.305$ である。

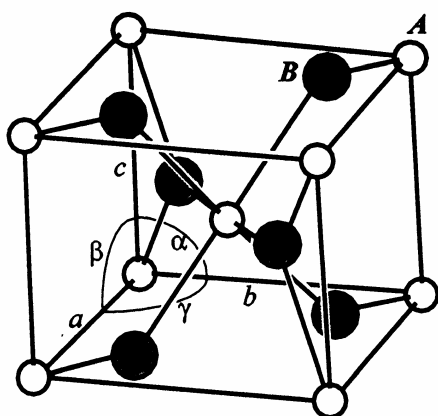


図 2. ルチル型結晶構造の単位格子

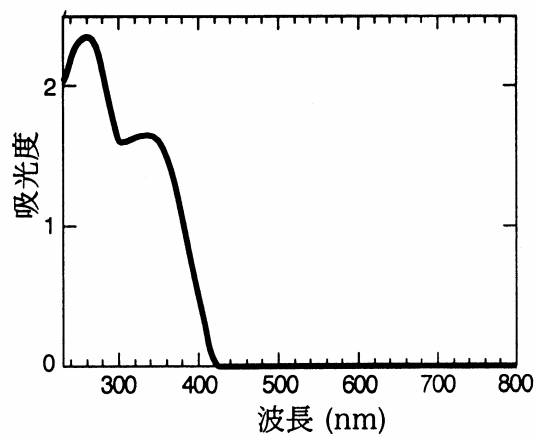
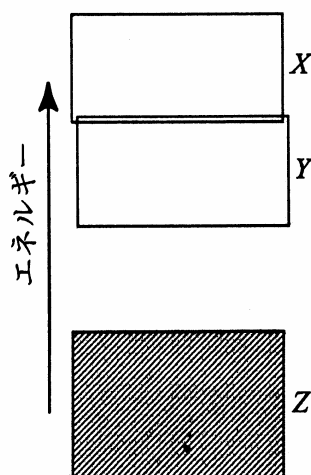
図 3. ルチル型 TiO_2 の吸収スペクトル図 4. ルチル型 TiO_2 のバンド構造の模式図 (斜線部は電子に占有されている部分を表す)

図 3 はルチル型の TiO_2 の可視・紫外吸収スペクトルを模式的に示したものである。これからわかるように、ルチル型 TiO_2 の結晶は可視光をほとんど吸収せず、このためほぼ無色透明である。ところが、これを真空下で加熱すると濃青色を呈するようになる。これは、結晶中の O 原子がわずかに失われることに起因する。

バンド構造の模式図 (図 4) からわかるように、ルチル型 TiO_2 は絶縁体 (半導体) である。 TiO_2 などの物質に紫外光を照射し、適当な条件で水と触れさせることで、 H_2 と O_2 を発生させることができる。これは、光励起によって価電子帯に生じた正孔 h^+ が関与する酸化反応と、伝導帯に生じた電子 e^- が関与する還元反応とにより水が分解するためと考えられる。

問 A ルチル型結晶構造で、A 原子に結合した 6 個の B 原子が正八面体をなすのは x , c/a がいくらのときか。有効数字 3 桁で答えよ。ただし、 $0 < x < \frac{1}{2}$ とする。

問 B ルチル型 TiO_2 の禁制帯 (バンドギャップ) の大きさ E_{gap} はいくらか。計算式を示し、eV を単位として答えよ。

問 C 図 4 の X~Z のバンドは、次のいずれの原子軌道の性質を主に有すると考えられるか。X~Z 各々に対して最も適当と思われるもの一つを答えよ。Ti 原子の周囲は正八面体対称とみなす。

(a) O 1s (b) O 2s (c) O 2p (d) O 3s (e) O 3p

(f) Ti 3s (g) Ti 3p (h) Ti 3d(t_{2g}) (i) Ti 3d(e_g) (j) Ti 4s (k) Ti 4p

問 D 微量の O 原子が失われた TiO_2 では電気伝導度が著しく増大する。これは、半導体に不純物をドーピングするのと類似した現象であると考えられる。バンド構造の模式図を描き、着色する理由、電気伝導性が増大する理由を簡単に説明せよ。

問 E 半導体に光を照射して生じた電子、正孔により水の分解が起こる反応について以下の (1), (2) に答えよ。

(1) 正孔 h^+ による H_2O の酸化反応、電子 e^- による H_2O の還元反応の反応式、および全反応式を書け。

(2) バンドギャップの大きさ E_{gap} は物質によって異なる。 $\text{H}_2\text{O} (l)$ の標準生成自由エネルギー $\Delta G_f^\circ = -237.2 \text{ kJ/mol}$ から、 25°C において光照射により水の分解反応が起こるために E_{gap} が満たすべき必要条件が導かれる。エネルギーの単位を eV とし、その必要条件を表す不等式を示せ。

問 F 二酸化ルテニウム RuO_2 もルチル型結晶構造をとる。以下の (1), (2) に答えよ。

(1) 図 4 にならって、 RuO_2 のバンド構造を模式的に図示せよ。電子に占有されている部分は斜線で示すこと。 $_{44}\text{Ru}$ である。

(2) RuO_2 の色、電気伝導性、磁性について簡単に述べよ。