

## [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,  $\alpha$ ,  $\beta$  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。

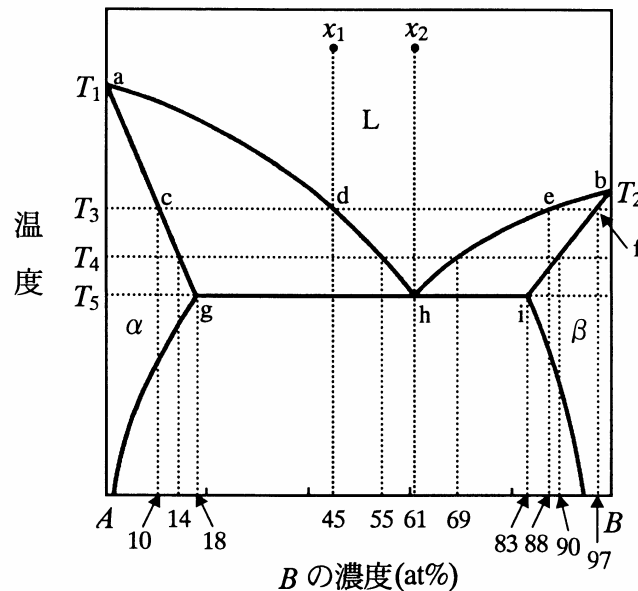


図 1. 二成分系相平衡状態図

## [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。

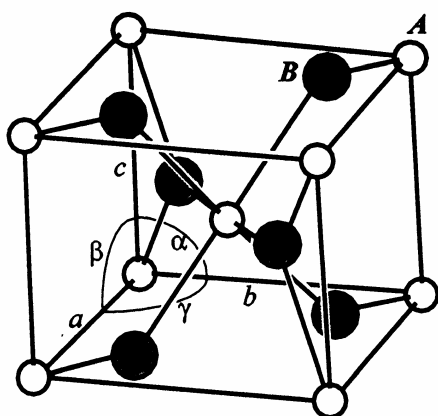


図 2. ルチル型結晶構造の単位格子

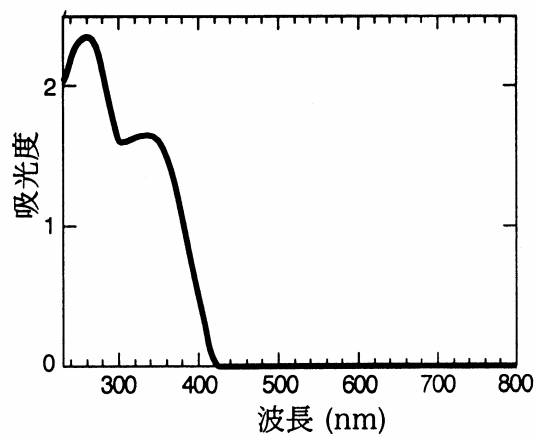
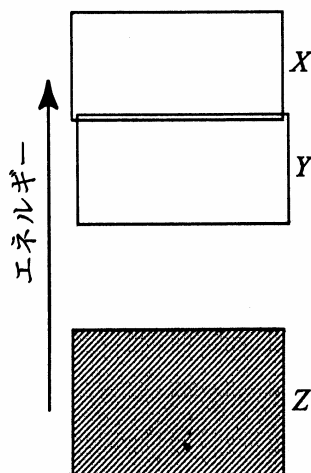
図 3. ルチル型  $TiO_2$  の吸収スペクトル図 4. ルチル型  $TiO_2$  のバンド構造の模式図 (斜線部は電子に占有されている部分を表す)

図3はルチル型の  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  は絶縁体 (半導体) である。 $\text{TiO}_2$  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、 $\text{H}_2$  と  $\text{O}_2$  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  $\text{TiO}_2$  の禁制帯 (バンドギャップ) の大きさ  $E_{\text{gap}}$  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  $\text{TiO}_2$  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  $\text{H}_2\text{O}$  の酸化反応, 電子  $e^-$  による  $\text{H}_2\text{O}$  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  $E_{\text{gap}}$  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,  $25^\circ\text{C}$  において光照射により水の分解反応が起こるために  $E_{\text{gap}}$  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 として, 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  $\text{RuO}_2$  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,  $\text{RuO}_2$  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)  $\text{RuO}_2$  の色, 電気伝導性, 磁性について簡単に述べよ。