

無機合成化学 期末試験

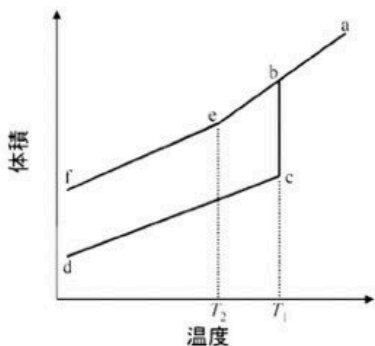
問1 次の文章を読み、空欄①～⑧に入る最も適切な語句・数値を記せ。

酸化ストロンチウムは、①構造をとっており、Oイオンがccp配列をとり、Srイオンがその②位置のすべてを占有している。一方で、陰イオンがhcp配列をとり、陽イオンがその②位置のすべてを占有している結晶構造は、③構造と呼ばれる。④構造をとる酸化ジルコニウムでは、Zrイオンがccp配列をとり、Oイオンがその⑤位置のすべてを占有している。一方で、陽イオンがhcp配列をとり、陰イオンがその⑤位置のすべてを占有する結晶構造は見られない。その理由は、その構造では隣位⑤が⑥を共有して連結しており、不安定であるためであると考えられる。半径比則により決まる8配位および12配位に対する最小イオン半径比は、それぞれ⑦および⑧である。

問2 右図と以下の文章について、問い(1)-(3)に答えよ。

右図は、金属酸化物融液 a を冷却したときの結晶化およびガラス化の様子を、温度-体積の関係で表したものである。熱力学的に安定な経路は $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ であり、 $b \rightarrow c$ 間で①の相転移により液相から固相へと変化する。一方、 $a \rightarrow b \rightarrow e \rightarrow f$ の経路を通る場合には、 $b \rightarrow e$ 間は②状態の液相であり、状態 e において③の相転移によりガラスとなる。その温度 T_2 は④と呼ばれる。急冷するほど、④は⑤くなる。

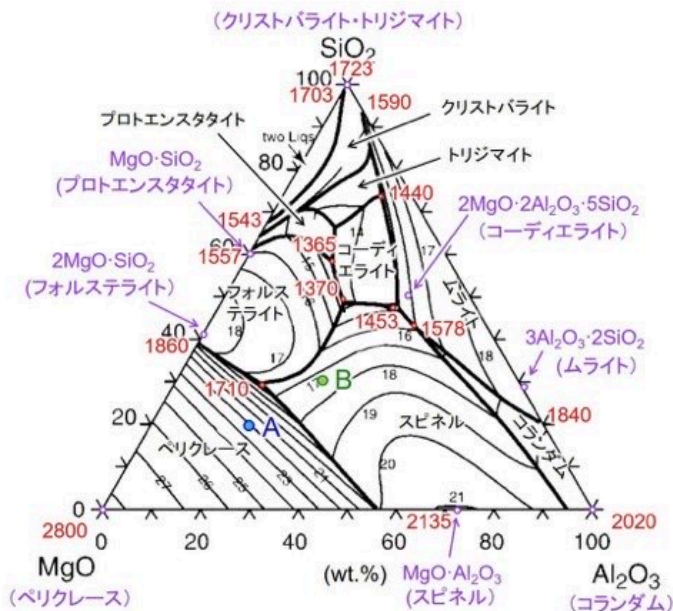
ガラス化しやすい金属酸化物の構造にはいくつかの特徴が見られ、これは⑥則として知られている。一般に、金属の酸素配位数は4かそれよりも⑦。また、酸素多面体は3点以上で連結して三次元網目構造を形成する。このような条件を満たすものを、網目形成剤(ガラス形成剤)という。⑧は網目形成剤の一部を置き換えられる成分であり、耐食性や屈折率を変化させる。例えば、⑨を多く含むものは屈折率が高くクリスタルガラスとして商品価値が高いが、近年では環境問題の観点から製造があまりされていない。一方、⑩は網目構造の架橋密度を下げ、粘性を下げる成分であり、 Na_2O や CaO がその代表である。 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ を主成分とするガラスはソーダ石灰ガラスとして知られ、汎用板ガラスとして広く使われている。



- 空欄①～⑩に入る最も適切な語句を記せ。
- 下線部 (ア) について、 SiO_2 と同様に網目形成剤となる酸化物を2つ挙げよ。
- 下線部 (イ) について、板ガラスの製法を2つ挙げよ。

問3 下図は、 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 三元系状態図である（等温線の数字の単位は $\times 100^\circ\text{C}$ ）。これに関して、

以下の問い(1)-(5)に答えよ。



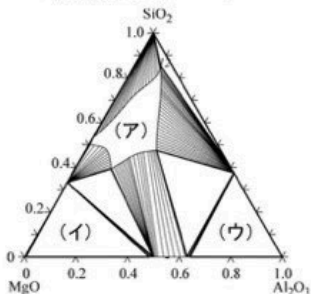
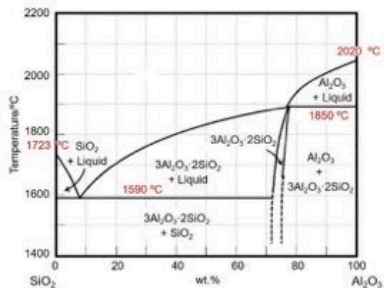
(1) 右図の例にならい、この三元系状態図から $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 二元系状態図を作成せよ。ただし、固溶体を形成してはいないとしてよい。

(2) 点Aおよび点Bについて、それぞれの組成 ($x\% \text{SiO}_2$; $y\% \text{MgO}$; $z\% \text{Al}_2\text{O}_3$) を求め方 (図示) とともに答えよ。

(3) 点Aおよび点Bについて、それぞれ室温で存在する相とその割合 (大体の値でよい) を求め方 (図示) とともに答えよ。

(4) 点Aおよび点Bについて、室温から加熱したときに液相が生成する最低温度を答えよ。また、その温度の名称を答えよ。

(5) 下図は、 1550°C における等温切勝状態図である。(ア)～(ウ)の領域で存在する相を全て答えよ。ただし、固溶体を形成してはいないとしてよい。



無機合成化学 期末テスト

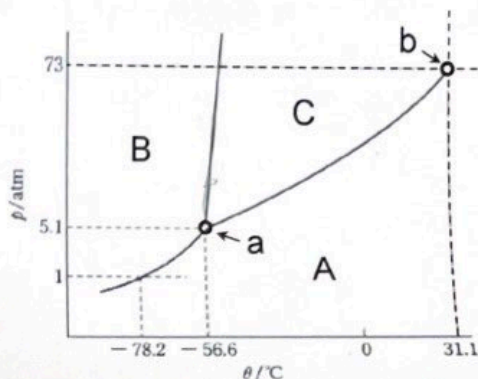
問1 右図は、二酸化炭素(CO_2)の状態図である。

以下の問いに答えよ。

1. A, B, Cの各領域で存在する CO_2 は、三態のどの状態か答えよ。

2. 状態図中の点aを何と呼ぶか答えよ。
また、点aにおける自由度(F)について、ギブスの相律の式を示して答えよ。

3. 状態図中の点bを何と呼ぶか答えよ。
また、点bの温度・圧力(31.1 $^{\circ}\text{C}$, 73 atm)以上で CO_2 はどのような状態で存在するか、その名称を答えるとともに、その状態に特徴的な物性の一つ記せよ。



4. 大気圧において、ドライアイスを加熱すると昇華する。ドライアイスを加熱する際に融解が起こるために必要な条件を述べよ。

5. CO_2 は、圧力を下げると融点はどうか答えよ。また、なぜそうなるかClausius-Clapeyronの式を使って説明せよ。

問2 右図は、NaとKの二元系状態図である。

以下の文章を読み、問いに答えよ。

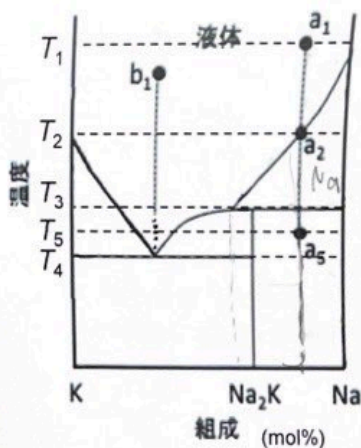
金属Naの融点は97.7 $^{\circ}\text{C}$ 、金属Kの融点は63.7 $^{\circ}\text{C}$ であるが、これらの合金(NaK合金)は融点が低く、常温で液体となるため、原子炉の熱媒体として有用である。産業用としては、下記の2種類がよく用いられる。

- ・ Na 68% - K 32% (融点 19 $^{\circ}\text{C}$)
- ・ Na 33% - K 67% (融点 -11 $^{\circ}\text{C}$)

1. a_1 の液体を a_5 まで冷却する場合、各温度(T_1, T_2, T_3, T_5)における相および反応について、それぞれの相の組成、および各相の存在比とともに説明せよ。ただし、比率はおおよそその値でよい。

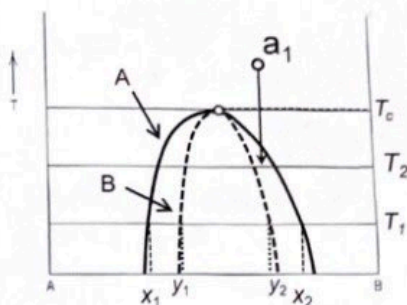
2. b_1 の液体を冷却する際、温度 T_4 における反応を答えよ。また、その反応を何と呼ぶか答えよ。

3. 温度 T_3 は何度($^{\circ}\text{C}$)か答えよ。



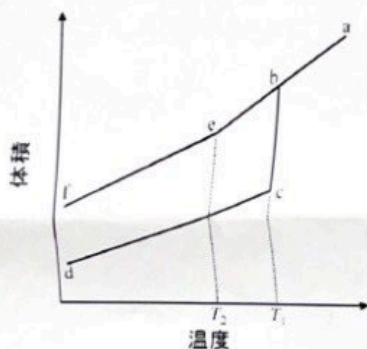
問3 右図の二成分系状態図について、以下の問いに答えよ。

1. 線A, 線B, 温度 T_c の名称を答えよ。
2. 温度 T_1 における組成と自由エネルギーの関係を示すグラフを描け。ただし、 x_1, x_2, y_1, y_2 を明記すること。
3. T_c 以上の温度にある a_1 を温度 T_2 に冷却した際に起こる相分離はどのような過程で進行するか答えよ。



問4 右図と以下の文章について、以下の問いに答えよ。

右図は、金属酸化物融液aを冷却したときの結晶化およびガラス化の様子を、温度-体積の関係で表したものである。熱力学的に安定な経路はa→b→c→dであり、b→c間で(①)相転移により液相から固相へと変化する。一方、a→b→e→fの経路を通る場合には、b→e間は(②)状態の液相であり、状態eにおいて(③)相転移により、ガラスとなる。温度 T_2 は(④)と呼ばれる。



ガラス化しやすい金属酸化物の構造にはいくつかの特徴が見られる。一般に、金属の酸素配位数は4かそれよりも(⑤)。また、酸素多面体は3点以上で連結して(⑥)を

形成する。このような条件を満たすものを(a)網目形成剤という。(⑦)はガラス形成剤の一部を置き換えられる成分であり、耐食性や屈折率を変化させる。(⑦)として(⑧)を多く含むものは屈折率が高く、食器や装飾品などに利用される。(⑨)は(⑥)を分断して粘性を下げる成分である。

ガラスは非晶質であり(⑩)を持たない。したがって、回折の測定を行っても(⑪)は観測されない。しかし、原子やイオンは全くランダムに配置されるわけではなく、金属-酸素間距離や配位数は結晶の場合とあまり変わらない。すなわちガラス構造は、(⑩)は無いが(⑫)が存在する構造と表現することができる。

1. (①)～(⑫)に入る最も適当な語句を以下の語群から選んで答えよ。

FSDP、短距離秩序、長距離秩序、軟化点、粘性、連続、不連続、定積、体積、面、ガラス転移点、キュリー温度、酸化鉛、第一、第二、修飾剤、小さい、大きい、格子点、ブラッグ反射、一次、二次、稜、アルミナ、シリカ、RDF、過冷却、中間剤、網目構造

2. 下線部(a)に関して、網目形成剤に分類される酸化物を2種類挙げよ。