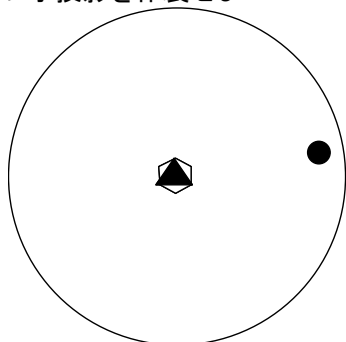


## 第6回講義 レポート課題

### 1. 次の問いに答えよ

注意：自然に発生する新しい対称要素も記入すること

(ア)  $S_6$  のステレオ投影を作製せよ



(イ) (ア)のステレオ投影に、 $S_6$ 軸に垂直な  $C_2$ 軸を加えたステレオ投影を作製せよ。

(ウ) (イ)のステレオ投影に、 $S_6$ 軸と一本の  $C_2$ 軸を含む鏡映面を加えたステレオ投影を作製せよ。

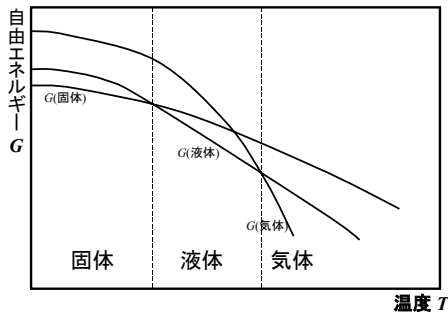
(エ) 自然に発生した対称要素は、必ず他の対称要素の演算として表すことができる。これらの対称要素の関係を示せ。

### 2. 講義に関する質問、疑問、感想、要望など

## 修正、追加

### 相平衡状態図

#### 6) 一成分系状態図の自由エネルギーからの理解



$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

- ・熱力学第三法則から  $T=0K$  で  $S=0$  であるから、G-T 曲線は、 $T=0K$  で傾きが 0 になる
- ・ $T>0K$  では  $S>0$  であるから、G-T 曲線は上に凸の曲線になる

#### 3-10 配位数の変わる転移：岩塩型構造を例に

NaCl:  $1.8 \times 10^9 \text{ N/m}^2$  で塩化セシウム型構造に転移する

1.  $\text{Na}^+$  は 8 配位をとるほどは 大きく ない。  
塩化セシウム構造では ~~イオン間反発力のために~~ エネルギーが高くなる  
外圧をかけてイオン間反発力のエネルギー損を補償すると、塩化セシウム型構造の方が静電エネルギー的に得になる
2. 陰イオンの方が陽イオンよりも「柔らかい」  
圧力を加えると相対的に陰イオンが大きく圧縮され、陽イオン/陰イオン比が 大きく なる  
より高い配位数の構造をとりやすくなる

#### レポートに関連して

MgO, CaO, SrO

NaCl 型構造：六配位

シャノンのイオン半径 (Å)

$\text{Mg}^{2+}$  0.86     $\text{Ca}^{2+}$  1.14     $\text{Sr}^{2+}$  1.32

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ：鋼玉 (コランダム)

コランダム型結晶構造

$\text{Al}^{3+}$ : 6 配位、 $\text{AlO}_6$  八面体が面共有

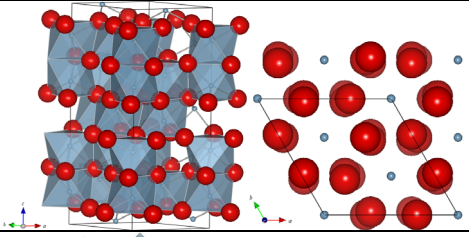
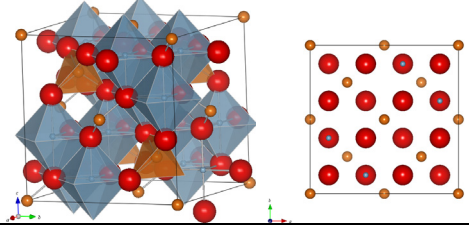
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ：尖晶石 (スピネル)

スピネル型結晶構造

( $\text{AX}_4$ )四面体と( $\text{BX}_6$ )八面体が面対角方向に組み合わさった構造

$\text{Mg}^{2+}$ : 4 配位、 $\text{Al}^{3+}$ : 6 配位 (正スピネル)

$1/2\text{B}^{3+}$ : 4 配位、 $\text{A}^{2+}, 1/2\text{B}^{3+}$ : 6 配位 (逆スピネル)

コランダム型		$\text{M}_2\text{X}_3$ 型化合物 菱面体晶 ( $Pm\bar{3}m, 221$ ) $\text{M}^{3+}$ : 6 配位 最密充填の酸素の 6 配位の隙間の 2/3 を $\text{M}^{3+}$ が占めている。 $\text{MO}_6$ 八面体が面共有をしている。	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_3$
スピネル型		$\text{AB}_2\text{X}_4$ 型化合物 立方晶 ( $Fd\bar{3}m, 227$ )	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ), $\text{SnZn}_2\text{O}_4$