

化学グランプリ2023 二次選考 問題冊子

2023年8月29日(火)13:30~17:30(240分)



問題冊子は、この表紙および草稿・実験メモ用ページを含めて20ページから構成されています。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ぐに申し出てください。一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験に基づく鋭い観察力が必要です。今回の二次選考において優れた洞察力を大いに発揮してもらうことを願っています。

解答上の注意事項

1. はじめに実験の注意事項の説明を聞き、配布物の確認を行った後、実験に取りかかること。
2. 17:30に終了の合図をするので、それまでに実験とレポート(解答)を終えること。レポート冊子を提出した後、30分程度で後片付けを行う。
3. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入し、解答はすべてレポート冊子に鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
5. 実験とレポート作成は平行して進めても構わない。制限時間内に完了できるように時間を配分すること。
6. 実験は【実験1】～【実験3】までである。番号順に取り組むことを推奨する。
7. レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意して記入すること。
8. 問題冊子は各自持ち帰ること。レポート冊子、試薬や器具類は持ち帰ってはならない。
9. 途中で気分が悪くなった場合や、水分を補給したい場合、トイレに行きたくなった場合には、監督者に申し出ること。

参加番号

氏名

主催 「夢・化学 - 21」委員会、日本化学会
共催 科学技術振興機構(JST)、工学院大学、高等学校文化連盟全国自然科学専門部
後援 文部科学省
協賛 TDK株式会社、株式会社大塚製薬工場
協力 日本発明振興協会



1. 実験における注意事項と配布物の確認

1-1. 個人配布物（試薬類）（実験台上に並べられているもの）

試薬類	内容量	容器	数量	用途
溶液1（1.0 mol/L塩化鉄(III)の2.0 mol/L塩酸水溶液）	20 mL	50 mLスクリュウ管	1	実験1
溶液2（2.0 mol/L塩化鉄(II)の2.0 mol/L塩酸水溶液）	10 mL	13.5 mLスクリュウ管	1	実験1
2.0 mol/Lアンモニア水 18 mL	18 mL	50 mLスクリュウ管	1	実験1
2.0 mol/Lアンモニア水 40 mL	40 mL	50 mLスクリュウ管	1	実験1
25% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液	4 mL	13.5 mLスクリュウ管	1	実験1
2.0 mol/L 塩酸	10 mL	13.5 mLスクリュウ管	1	実験1
洗浄用アルコール	25 mL	50 mLスクリュウ管	1	実験1
溶液3（0.10 mol/L硝酸鉄(III)水溶液）	50 mL	50 mLスクリュウ管	3	実験2
2.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液	35 mL	50 mLスクリュウ管	1	実験2
ゲーサイト粉末	0.5 g	13.5 mLスクリュウ管	1	実験2
グラファイト粉末	0.1 g	13.5 mLスクリュウ管	1	実験2

1-2. 個人配布物（器具類）

器具類	数量	用途
100 mL三角フラスコ	4	実験1,2
2.5 mLポリスポイト	10	実験1
50 mLスクリュウ管	1	実験1
秤量トレイ	2	実験1
ネオジム磁石	1	実験1
プラスチックシャーレ	1	実験1
マイタックラベル	1	実験1
ガラス棒	1	実験1,2
乳鉢・乳棒セット	2	実験1,3
ミクロスパーテル	1	実験1,3
プラスチックフィルム	1	実験1,3
薬包紙	5	実験1,3
pH試験紙（40 cm）	1	実験2

器具類	数量	用途
pH試験紙用台紙	1	実験2
定規	1	実験2
ガスバーナー	1	実験3
点火用ライター	1	実験3
試験管	3	実験3
試験管ばさみ	1	実験3
試験管スタンド	1	実験3
スレート板	1	実験3
洗瓶	1	実験1,2,3
廃液用ポリ容器 1L	1	実験1,2,3
ぞうきん	1	実験1,2,3
キムワイプ	1箱	実験1,2,3
キムタオル	1束	実験1,2,3

1-3. 共通器具類（乾燥機：窓際実験台、他：教卓）

乾燥機（設定60℃）
各種スクリュウ管
ディスポーザブル手袋
キムワイプ

キムタオル
鉛筆
鉛筆削り
ペン

セロテープ
ラベル
A4白紙

1-4. 実験に関する注意事項

- (1) **実験室内では「保護めがね」と「白衣」を常時着用すること。**
- (2) アンモニア水、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液はアルカリ性なので目に入らないよう十分気をつける。磁性流体はナノ粒子を含むアルカリ性の流体であり、鉄イオンを含む試薬は強酸であるため、取り扱いに注意する。
- (3) ネオジム磁石は強力であるため、金属製品や精密機器に近づけないように注意する。
- (4) 薬品をこぼしてしまった場合は直ちに監督者に知らせ、監督者の指示に従う。
- (5) 今回の実験ではガスバーナーを使用する。火傷や可燃物への引火には十分注意する。ガスバーナーの使用方法については次ページを参照。
- (6) pH 試験紙はリボン状になっているため、適当な長さにちぎって使用する。
- (7) **ガラス管やガラス器具を破損した場合は直ちに監督者に知らせる。**
- (8) 多数の実験器具を扱うため、適宜洗浄し、整理整頓を心がける。
- (9) 実験に必要な数量の試薬と器具を配布しているが、実験中追加を希望する場合は試験監督者に申し出る。
- (10) 試薬類や器具類などが不足して追加を請求しても減点の対象とはしない。
- (11) 誤って試薬類をこぼし、補充を依頼する場合も減点の対象にはならない。
- (12) 実験は【実験 1】から【実験 3】までである。番号順に取り組むこと。
- (13) 実験 1 で窓際の乾燥機を使用する。受験番号が記載された乾燥機を使用し、乾燥機への試料の出し入れは監督者に依頼すること。

1-5. その他

必要があれば以下の数値を用いること。

元素	H	C	N	O	Cl	Fe
原子量	1.0	12.0	14.0	16.0	35.5	55.8

2. 【事前実習】 ガスバーナーの使用方法 (試験開始前、全員一緒に行います)

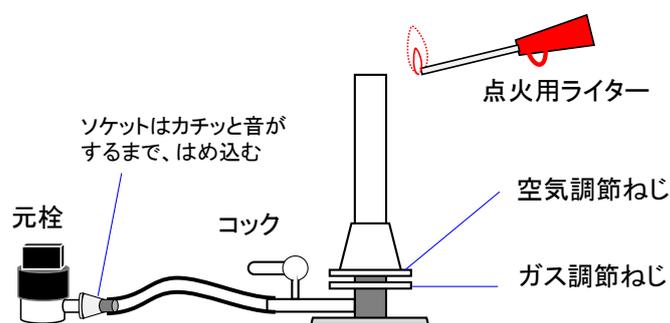


図1 ガスバーナーの模式図

図1を見て元栓、コック、ガス調節ねじ、空気調節ねじの位置を確認した後に、以下の手順で点火および消火する。

- (1) 流し台で雑巾を濡らして絞りバーナーの近くに置く。
- (2) ガスホースのソケットをカチッと音がするまで元栓にはめ込む。
- (3) 空気調節ねじとガス調節ねじが閉まっていることを確認する。
- (4) 元栓、コックの順に開く。
- (5) 点火用ライターに火をつける。
- (6) 点火用ライターの火をガスバーナーの口に近づけてガス調節ねじを開けて点火する。
- (7) ガス調節ねじを回してガスの量を調整し炎の大きさを調整する。
- (8) 空気調節ねじを開け、炎の色が青色になるよう調整する。
図2のように外炎が黄色や橙色の場合、不完全燃焼状態なので、外炎が青色になるまで空気調節ねじを開ける。
- (9) 消火時は空気調節ねじ、ガス調節ねじ、コック、元栓の順で閉栓する。

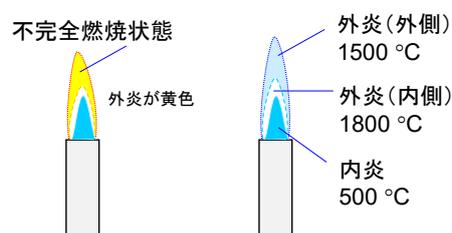


図2 点火時の炎の模式図

次ページより二次選考問題が記載されている。

3. 実験概要

本実験では、液相法および加熱を利用して酸化鉄を合成し、固体の磁性および光学的性質について学ぶ。実験は以下の3つから構成される。

【実験1】磁性を有する Fe_3O_4 (マグネタイト) を合成した後に、磁性流体を合成し、磁石への応答性を確認する。

【実験2】黄色の $\alpha\text{-FeOOH}$ (ゲーサイト) の前駆体となる水酸化鉄を合成し、その際の pH 変化を定量的に評価する。

【実験3】黄色のゲーサイトや黒色のマグネタイトを加熱して赤褐色の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト) を合成する。更に還元剤を用いてヘマタイトを金属鉄へと還元させる。

【実験3】は時間がかかるため、【実験1】と【実験2】を迅速に実施し、十分に時間がある状況で【実験3】に取り掛かることが好ましい。

本実験で扱う鉄の酸化物の名称は以下の通りである。「 α -」などは結晶構造の違いを表しており、化学反応式では省略してよい。

Fe_3O_4 (マグネタイト)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)

FeO (ウスタイト)

$\alpha\text{-FeOOH}$ (ゲーサイト)

4. 【実験 1】 マグネタイトの合成

フェリ磁性を示す酸化鉄であるマグネタイトの化学式は Fe_3O_4 である。マグネタイトは様々な方法で合成できる。例えば、酸化鉄(III) ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を水素中で加熱し還元することで得られる。その他にも、硫酸鉄(II)水溶液に空気を流通させ、加熱しながら塩基水溶液を滴下することで微粒子の沈殿物として得られる。【実験 1】では、室温で比較的簡単に合成できる方法として、塩化鉄(II)水溶液および塩化鉄(III)水溶液とアンモニア水を用いた液相合成反応を利用してマグネタイトを合成する。

まず、塩化鉄(II)水溶液と塩化鉄(III)水溶液を正確に量り取り、アンモニア水と混合し、マグネタイトを合成する。合成したマグネタイトの半量を用いて磁性流体を調製し、残り半量を乾燥させる。また、アンモニア水の添加量に対する水溶液の様子を観察することで、マグネタイトの生成機構を考察する。

4. 1 マグネタイトの合成

- (1) 目盛付きの 2.5 mL ポリスポイトを用いて、溶液 1 を 4.0 mL、溶液 2 を 1.0 mL 正確に量り取り、50 mL スクリュー管に入れる。2 液が混ざるように軽く振る。
- (2) 50 mL スクリュー管内の 2.0 mol/L アンモニア水 18 mL を全量速やかに加え、スクリュー管に蓋をしてよく振る。
- (3) ネオジム磁石の上にスクリュー管を配置して黒色沈殿 (マグネタイト) の磁石への応答を確認する。
- (4) 図 3 のようにマグネタイトが十分に磁石に引き付けられ上澄み液が概ね透明になったら、蓋を外し、磁石でマグネタイトを引き付けた状態で上澄み液を廃液用ポリ容器に捨てる。
- (5) 磁石を外し、洗瓶から純水を容器一杯に加え、蓋をしてよく振る。
- (6) 再度磁石を用いてマグネタイトを容器下部に十分に引き付け、蓋を外し、磁石でマグネタイトを引き付けた状態で上澄み液を廃液用ポリ容器に捨てる。この時、上澄み液は多少濁っていてもよい。
- (7) 同様の洗浄操作 (5)~(6) をもう一度繰り返す。

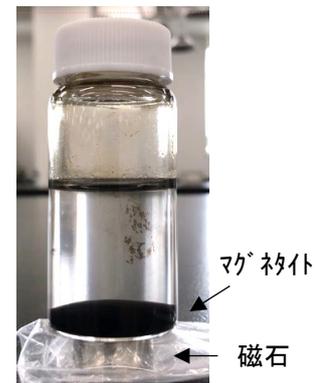


図 3 マグネタイトの磁石への応答の様子

問 1. 実験手順 (1)~(2) で実施した、塩化鉄(II)水溶液および塩化鉄(III)水溶液とアンモニア水からマグネタイトが生成するときの化学反応式を答えよ。

4. 2 磁性流体の調製

- (1) 4. 1 で合成したマグネタイトが入ったスクリー管に純水を容器一杯に加えて蓋をしてよく振り、マグネタイトを分散させる。
- (2) ただちに蓋を外したのち、スクリー管を傾け、目分量で半量を秤量トレイに移す。スクリー管に蓋をする。
- (3) 秤量トレイの下部に磁石を配置しマグネタイトを磁石に引き付ける。磁石を付けた状態で上澄み液を廃液用ポリ容器に捨てる。磁石を付けた状態でトレイを傾け、磁石に引き寄せられなかった流体を廃液用ポリ容器に捨てる。
- (4) 2.5 mL ポリスポイトを用いて、25% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を 0.5 mL 加え、ガラス棒で十分にかき混ぜる。
- (5) トレイの下や横から磁石を近づけ、磁石への応答を確認する。
- (6) トレイの下から磁石を近づけて流体を中央に集める (図 4a)。磁石をトレイから少しずつ離しながらトレイを傾け流体の 2/3 程度を下側に流し、1/3 程度を磁石に引き付けながら薄く保持する (図 4b)。トレイと磁石の距離を変化させると流体の形状が変化し、トレイと磁石を適度な距離にすると流体に突起が生じる (図 4c, d)。※この時トレイから流体がこぼれないように注意する。また、突起が生じないこともある。この手順を実施して約 15 分経過しても突起が生じない場合は、時間を優先して次の手順に進み、すべての実験が終わったら再度試みることを。

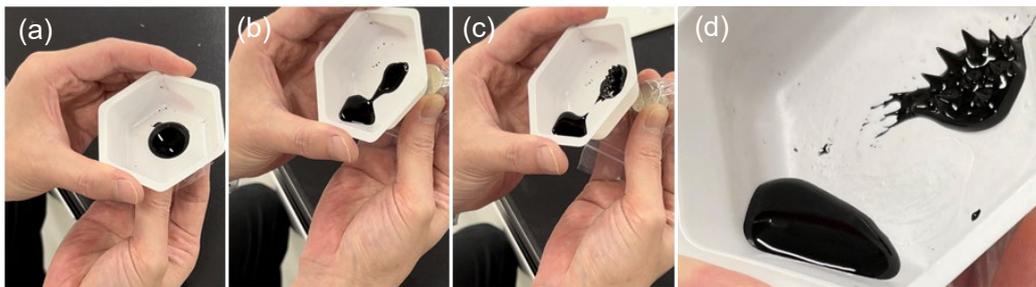


図 4 手順 (6) を実施している様子 (a)~(c)、および突起が生じた例 (d)

問 2. 実験手順 (6) において磁性流体にスパイク状の突起が生じる。磁石との位置関係によって突起の様子がどのように変化したか記述せよ。また、水酸化テトラメチルアンモニウムはどんな役割を果たしていると考えられるか、述べよ。さらに、どのような条件を満たしたときスパイク状の突起が生じると考えられるか、記述せよ。

4. 3 マグネタイト粉末の調製

- (1) 4. 2 (2) で 50 mL スクリュー管内に残ったマグネタイト分散液を使用する。
- (2) スクリュー管の下部にネオジム磁石を配置してマグネタイトを引き付け、上澄みを廃液用ポリ容器に捨てる。
- (3) 磁石を外し、洗浄用アルコールを加えた後に、スクリュー管に蓋をして十分に振ってマグネタイトを分散させる。アルコールは数回に分けて加え、アルコールを加えるたびに蓋をして十分に振るとよい。※振る操作が不十分な場合、マグネタイトが底に溜まったままになることがあるため、十分に振ってマグネタイトを均一に分散させる。
- (4) (3)で作った分散液をプラスチックシャーレに移す。
- (5) プラスチックシャーレの下部に磁石を配置し、マグネタイトを中央に集めた後に上澄み液を廃液用ポリ容器に捨てる。
- (6) 磁石を動かしてシャーレ全体にマグネタイト分散液を広げる。
- (7) シャーレの側面に、参加番号を記入したマイタックラベルを貼り付け、窓際にある恒温乾燥機まで持って行く。試料を乾燥機中 60℃ で加熱し乾燥させる。乾燥機への試料の出し入れは試験監督者に依頼する。実験 2 が終了するまで試料は乾燥機の中に入れてままにする。

メモ欄（自由に使用してください）

4. 4 マグネタイトの生成機構を考察するための実験手順

問 3. 以下に示す実験手順 (1)~(3) において、アンモニア水の添加量に対する溶液の様子（溶液の色、沈殿生成の様子、沈殿物の色など）を観察しその変化を記述せよ。特に、アンモニア水を何 mL 加えたときにどのような変化が生じたのか、記録すること。

- (1) 目盛付きの 2.5 mL ポリスポイトを用いて、溶液 1 を 4.0 mL、2 mol/L 塩酸を 1.0 mL 量り取り、空の 100 mL 三角フラスコに入れる。2 液が混ざるように軽く振る。
- (2) 2.5 mL ポリスポイトを用いて 2.0 mol/L アンモニア水 1 mL を 100 mL 三角フラスコに入れ、よく振って溶液の様子を観察する。
- (3) (2) をアンモニア水の添加量が 12 mL になるまで繰り返す。※ (2)~(3) の操作はできる限り迅速に行うこと。

問 4. 以下に示す実験手順 (4)~(5) において、アンモニア水の添加量に対する溶液の様子（溶液の色、沈殿生成の様子、沈殿物の色など）を観察しその変化を記述せよ。特に、アンモニア水を何 mL 加えたときにどのような変化が生じたのか、記録すること。

- (4) 目盛付きの 2.5 mL ポリスポイトを用いて、溶液 2 を 1.0 mL、2 mol/L 塩酸を 4.0 mL 量り取り、空の 100 mL 三角フラスコに入れる。2 液が混ざるように軽く振る。
- (5) (2)~(3) と同様の操作を行う。

問 5. 以下に示す実験手順 (6)~(7) において、アンモニア水の添加量に対する溶液の様子（溶液の色、沈殿生成の様子、沈殿物の色など）を観察しその変化を記述せよ。特に、アンモニア水を何 mL 加えたときにどのような変化が生じたのか、記録すること。

- (6) 目盛付きの 2.5 mL ポリスポイトを用いて、溶液 1 を 4.0 mL、溶液 2 を 1.0 mL 正確に量り取り、空の 100 mL 三角フラスコに入れる。2 液が混ざるように軽く振る。
- (7) (2)~(3) と同様の操作を行う。

問 6. 問 3~問 5 の観察結果を比較することで、マグネタイトの生成機構を考察せよ。

メモ欄（手順4. 4の溶液の様子をメモするために使用してください）

問3

問4

問5

5. 【実験2】ゲーサイトの前駆体の水酸化鉄の合成

一般にゲーサイト (α -FeOOH) は3価の鉄イオンを含む水溶液を中和して水酸化鉄(III)を合成した後に、低温で加熱することで得られる。この低温加熱には1日以上を要するため、今回の実験では水酸化鉄(III)の生成までを確認する。この際、水酸化ナトリウム水溶液の滴下によってどのように鉄イオンを含む水溶液のpHが変化するかを、pH試験紙を用いて定量的に評価する。なお、水酸化鉄(III)の低温加熱で得られた黄色粉末は見本として配付している。

実験手順

- (1) pH試験紙を1 cm程度の長さに手でちぎり、30~40枚用意する。pH試験紙用台紙に貼り付けた両面テープの剥離紙を剥がし、ちぎったpH試験紙を図5のように貼り付ける。はじめに1回分を準備する。(2)~(6)の操作を行い1回目の結果を参考にして、2回目と3回目のpH試験紙を貼り付けるとよい。

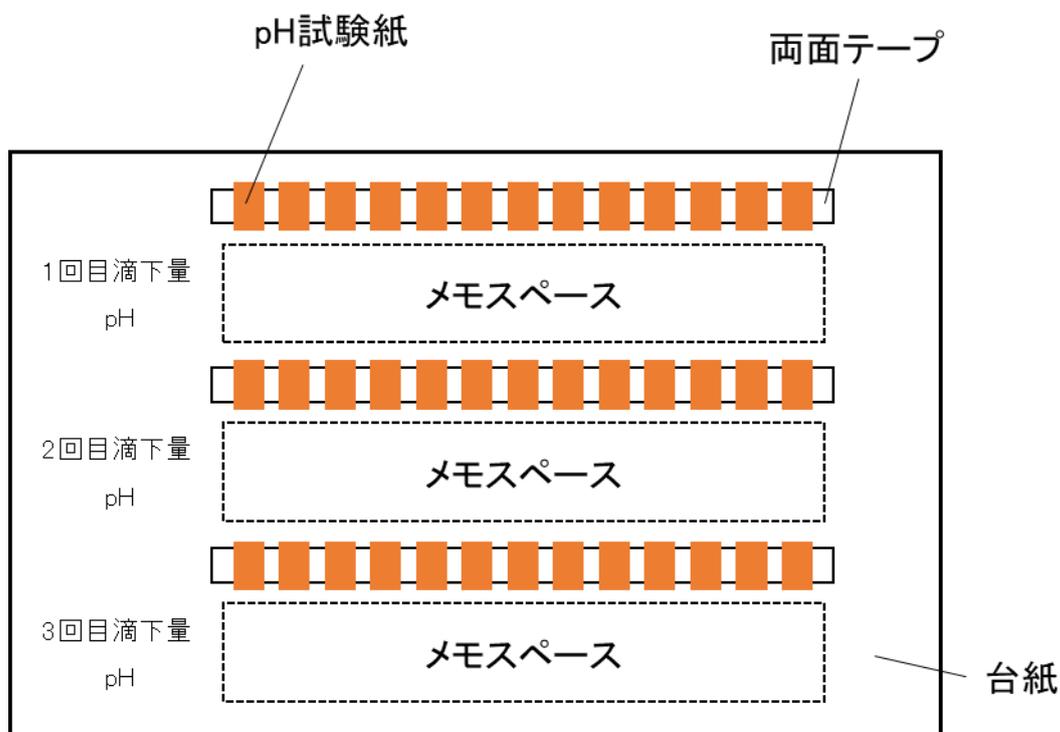


図5 台紙へのpH試験紙の貼り付け方の例

- (2) 100 mL 三角フラスコにスクリー管内の溶液3 (0.1 mol/L 硝酸鉄(III)水溶液) 1本分を全量移す。
- (3) ガラス棒に水溶液を付着させ、pH試験紙に付けて、色からpHの値を判定する。※pH試験紙の色は時間経過とともに変化するため、ただちにpHの値をメモスペースに記録する。
- (4) 2.5 mL ポリスポイトを用いて100 mL 三角フラスコ内に、2.0 mol/L 水酸化ナトリウムを1 mL 滴下する。100 mL 三角フラスコをよく振った後に、ガラス棒に水溶液を付着させ、pH試験紙に付けて、色からpHの値を判定する。※pH試験紙の色は時間経過と

ともに変化するため、ただちに pH の値をメモスペースに記録する。

- (5) (4) の操作を pH が 13~14 になるまで繰り返す。
- (6) 100 mL 三角フラスコ内の分散液を廃液用ポリ容器に捨てて、純水で軽くすすぎ洗浄液を廃液用ポリ容器に捨てる。流し台で水道水とブラシを用いて 100 mL 三角フラスコを洗浄した後に、純水ですすぐ。
- (7) 以上の結果を参考にして同様の実験を 2 回行い、合計 3 回実験を行う (3 回目の手順(6)は省略してよい)。

問 7. 手順 (2)~(4) では、水酸化鉄 (III) が生成する。この水溶液を塩基性に保ったまま、60 °C で 1~2 日間加熱すると、ゲーサイトになる。水酸化鉄の生成と水酸化鉄からゲーサイトへの変化を表す 2 つの化学反応式を記せ。

問 8. 手順 (2)~(7) で確認した、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量と pH の関係を解答用紙の表にまとめよ。

問 9. 問 8 で記録した、水酸化ナトリウム水溶液の滴下量と pH の関係を図示せよ。横軸を水酸化ナトリウム水溶液の滴下量、縦軸を pH とする。図には適切な軸ラベル、目盛、単位等をつけ、すべて解答欄の方眼紙内に示し、3 回分の実験結果を一つの図に重ね書きすること。

6. 【実験3】加熱による酸化鉄の組成、結晶構造、物性の変化

酸化鉄(III)や水酸化鉄(III)を様々な条件で処理すると、組成や結晶構造が変化する。例えば、ゲーサイトを空气中で加熱すると、脱水反応が起きて赤色酸化鉄である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)になる。マグネタイトは空气中での加熱により酸化され $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト)を経由してヘマタイトになる。また、ヘマタイトを炭素と混合し加熱するとマグネタイトや鉄に還元することもできる。

【実験3】では、【実験1】で合成した黒色のマグネタイトおよび黄色酸化鉄であるゲーサイトをガスバーナーで加熱して色と磁性の変化を確認する。また、加熱によって得られたヘマタイトを還元剤(グラファイト粉末)と混合し、加熱することで酸化鉄(III)を金属鉄に還元する。

6. 1 マグネタイト、ゲーサイトの加熱によるヘマタイトの合成

※加熱後の試験管は高温になっているため、火を止めた直後に触れると火傷する。試験管を5分以上放置し十分に冷ました後に、磁石を近付ける等の操作を行うこと。

- (1) 乾燥機から実験手順4. 3 (7)で作成した試料を取り出す。(乾燥機の開閉は監督者に依頼する)。
- (2) 乾燥した粉末をミクロスパーテルで集め、乳鉢で粉砕して粉末にする。粉砕した粉末を集めるときにはミクロスパーテルまたはプラスチックフィルムを使用するとよい。粉末は手順(5)で使用するため、乳鉢の中央に集めた状態にしておく。
- (3) ガスバーナーによる加熱実験を実施するため、実験スペースを広く確保し、ガスバーナーの周りから可燃物を遠ざける。仕切り板からスレート板とガスバーナーを離し、不要な可燃ごみはゴミ箱に捨てる。
- (4) 安全のために濡れた雑巾をガスバーナーの近くに準備する。雑巾は水道水で濡らしたのち、絞ったものを用意しておく。
- (5) 手順(2)で回収したマグネタイト粉末および見本のゲーサイト粉末をそれぞれ別の試験管に全量入れて試験管スタンドに立てる。このとき粉末を薬包紙にのせて試験管に移すとよい。その際、薬包紙は対角線方向に折ったのち広げて使用するとよい。加熱を行う前にそれぞれの粉末の色と磁石への応答を確認すること。
- (6) ガスバーナーを点火する(使用方法は4ページを参照)。
- (7) 試験管ばさみで試験管の上部を持ちガスバーナーの炎(外炎付近)で試験管を加熱する(図6)。マグネタイトは2~3分、ゲーサイトは1~2分加熱する。

※加熱すると水分が発生するが、水滴が試験管加熱部に滴り落ちるほどの量ではない。加熱中の粉末の落下を防止するために、試験管はなるべく水平にして加熱する。

- (8) 加熱後に試験管スタンドに試験管を置く。
- (9) ガスバーナーを消火する（点火の逆の手順）。
- (10) 5分以上試験管を試験管立てに静置し、十分に放冷した後に、磁石を近づけて応答を確認する。また、加熱して放冷した後の色も確認する。

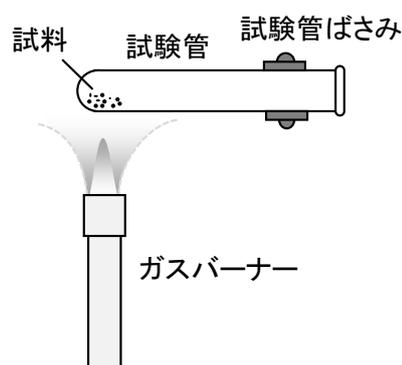


図6 加熱方法

問 10. マグネタイトおよびゲーサイトの磁性および色が加熱でどのように変化したか記述せよ。

6. 2 炭素を用いたヘマタイトの還元

- (1) ゲーサイトを加熱して得られたヘマタイト全量を乳鉢に移し、グラファイト粉末を全量加え乳棒で十分に混合する。
- (2) ミクロスパーテルを使って少量試験管に入れる。
- (3) ガスバーナーを点火する。
- (4) 試験管ばさみで試験管を水平に持つ。この際、混合粉末が落下しないように注意する。
- (5) ガスバーナーの炎（外炎付近）で試験管中の混合粉末を約5分間加熱する。
- (6) ガスバーナーを消火する。
- (7) 5分以上試験管を試験管立てに静置し、十分に放冷した後に、磁石を近づけて応答を確認する。また、加熱後の色も確認する。

問 11. ヘマタイトと炭素を混合して加熱するとヘマタイトの磁性および色がどのように変化したか記述せよ。

問 12. 手順 (5) では、十分に加熱され反応が十分に進んだとき、ヘマタイトはマグネタイト、 FeO （ウスタイト）、金属鉄へと段階的に還元されると考えられる。この反応は製鉄の基礎となる反応である。ヘマタイトから金属鉄に段階的に還元される際の化学反応式をすべて記述せよ。

問題 13 以下の説明文を読み (1)~(4) の問いに答えよ。また、必要に応じて以下の数値を使用すること。 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{6} = 2.45$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$

最後にヘマタイトおよびマグネタイトの磁性について考察する。

電子は磁気モーメント（スピン磁気モーメント）を持っており、その大きさ $\mu_{m,s}$ は以下のようなになる。

$$\mu_{m,s} = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)} \quad (1)$$

ここで μ_B はボーア磁子とよばれる、電子の磁気モーメントを表す際の基本量であり、 s はスピン量子数で、電子の場合は $1/2$ である。原子やイオンに含まれる電子が電子対になるとスピンの向きが互いに反対向き（反平行）となって打ち消し合うため、磁気モーメントは消滅する。一方、不対電子の磁気モーメントは残るため、原子やイオンに不対電子が n 個ある場合には、 $\mu_{m,s}$ は全スピン量子数 $S = 1/2 \times n$ を用いて次のように表される。

$$\mu_{m,s} = 2\mu_B\sqrt{S(S+1)} = \mu_B\sqrt{n(n+2)} \quad (2)$$

つまり、スピン磁気モーメントの大きさは、不対電子の数によって決まる。ヘマタイトやマグネタイトのような遷移金属酸化物の磁性にはスピン磁気モーメントが大きく寄与している。ここではスピン磁気モーメントを単にスピンと表現する。

磁性体はスピンの配列の仕方によって分類される。図 7 にスピンの配列の模式図と対応する磁性体の名称を示す。外部磁場が無いときにはスピンが無秩序に配列している物質を常磁性体という（図 7a）。外部磁場がなくてもスピンの向きが一定の方向に規則正しく配列しており自発磁化を示す磁性体を強磁性体という（図 7b）。大きさの異なる 2 種類のスピンをもつ磁性イオンが互いに反平行に配列し、その差が自発磁化となる磁性体をフェリ磁性体という（図 7c）。マグネタイトはフェリ磁性体である。スピンが互いに反平行に配列しており、磁気モーメントのベクトル和がゼロになっている磁性体を反強磁性体という（図 7d）。ヘマタイトは反強磁性体である。

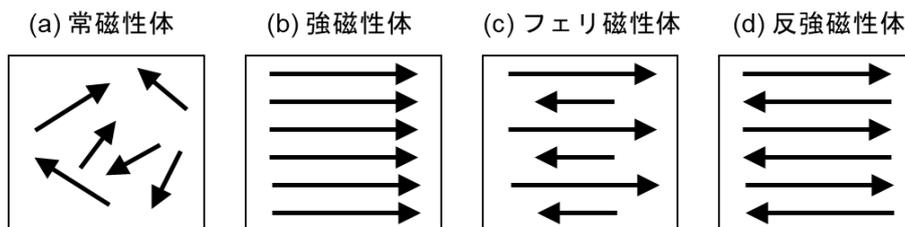


図 7 磁性体のスピンの配列による分類

このようなスピンの配列が生じる原因は、隣接するスピン間でスピンを同じ向きに揃えようとする作用（交換相互作用）とスピンを逆向きに揃えようとする作用（超交換相互作用）の 2 つの作用があるからである。

原子内で異なる軌道に電子が配置される場合は、フントの規則に基づいてスピンの向きが平行に配置される。結晶格子を形成する隣り合う原子間にも同様の力が働き、スピンの向きが平行になる。この力を交換相互作用といい、強磁性の発現の要因となる。

一方、反強磁性体やフェリ磁性体ではスピンの向きが反平行に配置されている箇所が存在する。

ヘマタイトやマグネタイトのような酸化物磁性体では、酸化物イオンを介して金属イオン間のスピンの反平行になる場合がある。この様子を模式的に図8に示す。この状態は金属イオン-酸化物イオン-金属イオンの結合角が比較的直線に近いときに生じる。金属酸化物中では金属イオンの $3d$ 軌道と酸化物イオンの $2p$ 軌道がわずかに重なり合う。酸化物イオンの $2p$ 軌道の一つに電子対が配置された場合、金属イオンの $3d$ 軌道の不対電子は酸化物イオンの $2p$ 軌道の電子と反平行に配置されるため、酸化物イオンを挟んで隣接する金属イオンの $3d$ 軌道の不対電子のスピンは反平行となる。この相互作用を超交換相互作用という。

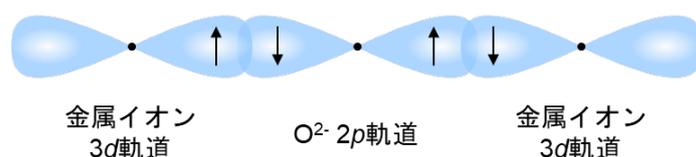


図8 隣接金属イオンの O^{2-} を介した反強磁性カップリングの模式図

ヘマタイトとマグネタイトの結晶構造を図9に示す。磁性の要因となるのは鉄イオンが持つ不対電子である。それぞれの鉄イオンのスピンのどのように配列しているかを考えることによって、両者の磁性を理解することができる。

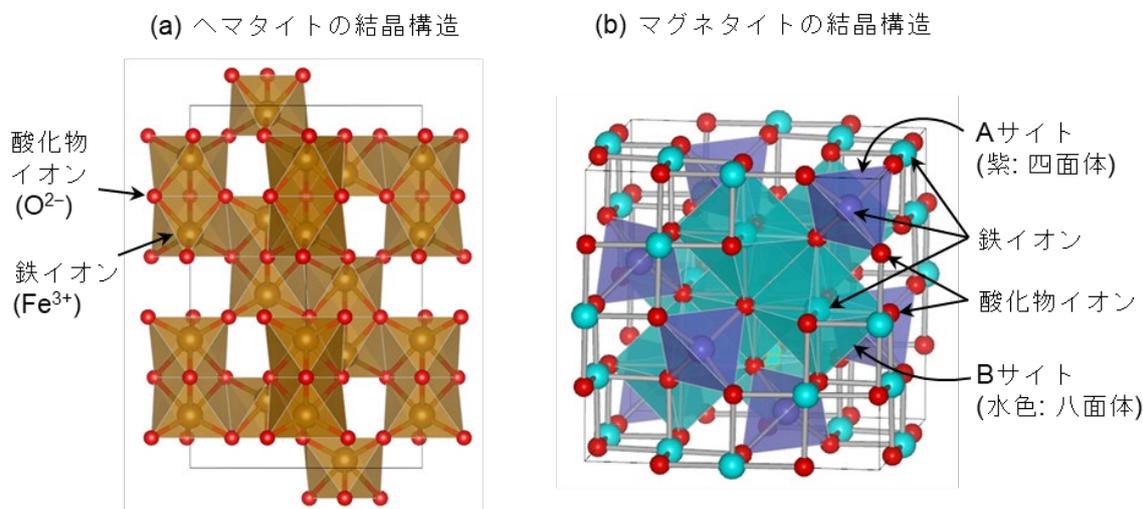


図9 (a) ヘマタイトの結晶構造 (左図、赤：酸化物イオン、茶：鉄イオン)。 Fe^{3+} が6つの O^{2-} に囲まれた八面体を表示している。(b) マグネタイトの結晶構造 (右図、赤：酸化物イオン、紫：Aサイトの鉄イオン、水色：Bサイトの鉄イオン、サイトの説明は次ページの説明文を参照)。鉄イオンが4つの O^{2-} に囲まれた四面体と鉄イオンが6つの O^{2-} に囲まれた八面体を表示している。枠線は単位格子を示す。この単位格子が繰り返されることで固体結晶が形作られている。

問題 13 (1) 図 10 にヘマタイトの鉄イオンの配列の一部分を示す。図 9a と同じ方向からの投影図であり、枠線は単位格子の約 1/3 の領域を示している。鉄イオン間には酸化物イオンが存在するが、簡単のため省略し、鉄イオンのスピンの方向の一部を矢印で示している。矢印を示したイオン同士には交換相互作用が働きスピンは平行となっている。ヘマタイトが反強磁性体であることを考慮して、解答用紙の図に残りの鉄イオンのスピンの向きを矢印で示せ。

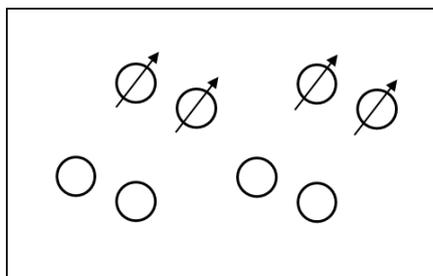


図 10 ヘマタイトの鉄イオンの配列の一部分

次にマグネタイトの磁性を考える。マグネタイトの化学式は Fe_3O_4 であるが結晶構造と磁性を理解する上では化学式を $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ と考えると都合がよい。化学式の先頭の Fe^{3+} は 4 つの酸化物イオンに囲まれた四面体サイト (A サイト) に存在する。[] 内の Fe^{2+} および Fe^{3+} は 6 つの酸化物イオンに囲まれた八面体サイト (B サイト) に存在する。A サイトと B サイトにある 2 つの Fe^{3+} イオンは O^{2-} イオンを介して比較的直線に近い配置をしている (図 9b の紫-赤-水色) ため、超交換相互作用が働き互いに反平行となる。一方、B サイト中の $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ の結合角は 90° に近い (水色-赤-水色) ため超交換相互作用が弱くなり、2 個の金属イオンのスピンは強磁性的な交換相互作用によって平行になる。

問題 13 (2) 図 11 にマグネタイトの鉄イオンの配列の一部分を示す。図 9b とほぼ同じ方向からの投影図であり、枠線は単位格子とほぼ同じサイズである。鉄イオン間の酸化物イオンは省略した。A サイトの Fe^{3+} のスピンの向きが図のようになっているとする。解答用紙の図に残りの鉄イオンのスピンの向きを矢印で示せ。

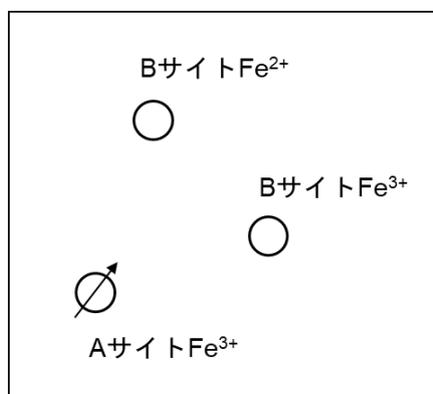


図 11 マグネタイトの鉄イオンの配列の一部分

問題 13 (3) 鉄イオンの価電子は 5 つの $3d$ 軌道に配置されており、 Fe^{3+} ではそれぞれの軌道にスピンを平行にして電子が一つずつ配置されている。マグネタイト (Fe_3O_4) 1 単位あたりの $3d$ 電子の合計数、また、そのうち自発磁化をもたらす $3d$ 電子の数を答えよ。また、式 (2) を用いてマグネタイトの磁気モーメント (単位: μ_B) を計算せよ。

問題 13 (4) マグネタイトの B サイトの Fe^{2+} をその他の遷移金属イオンに置換した酸化物磁性体のことをフェライトという。ニッケルフェライト (NiFe_2O_4) の磁気モーメント (単位: μ_B) を計算せよ。

以上で問題は終わりである。

7. 後片付け

実験で使用した器具は以下の手順で洗浄または廃棄する。

(1) 水溶液の入っていた容器

余った試薬類の内容物を個人配付されている廃液用ポリ容器に全て入れる（一次廃液）。廃液用ポリ容器が一杯になったら廃液タンクに移す。水溶液が入っていた容器に純水を少量入れてよく振って、その洗浄液（二次廃液）を廃液用ポリ容器に入れる。その後、ラベルをすべて剥がし、流し台で水道水を用いて洗浄した後に純水ですすぐ。剥がしたラベルは「紙類」のゴミ箱に捨てる。プラスチックトレイにキムタオルを敷き、ガラス器具を逆さにして立てておく。スクリー管の蓋も流し台で水道水および純水を用いて水洗し、プラスチックトレイに入れておく。

(2) 実験で生成した懸濁液が入っていた容器

実験で生成した懸濁液は全て廃液用ポリ容器に入れる。懸濁液が入っていたスクリー管および三角フラスコに純水を加えてよく振って、その洗浄液を廃液用ポリ容器に入れる。容器には沈殿物が付着しており、汚れが取れにくくなっている。流し台でブラシと水道水を用いてできる限り洗浄する。汚れがある程度取れたら、水道水と純水ですすぐ。(1)と同様にプラスチックトレイに立てておく。

(3) 試験管

試験管内の粉末はキムワイプに包んでゴミ箱に捨てる。流し台で水道水とブラシを使って試験管内部を洗浄する。

(4) 秤量トレイ内の磁性流体

秤量トレイに純水を加えて磁性流体をすすいで廃液用ポリ容器に捨てる。溶媒量が少なく固形分がかなり多くなっている場合には、キムワイプでふき取ってゴミ箱に捨てる。秤量トレイは使い捨てであるため、そのままゴミ箱に捨てる。

(5) プラスチックシャーレ

プラスチックシャーレは使い捨てであるため、そのままゴミ箱に捨てる。

(6) 乳鉢、乳棒

乳鉢と乳棒に付着した粉末をかき集め、キムワイプに包んでゴミ箱に捨てる。スポンジに洗剤を含ませ泡立ててから、力を入れてこすり、汚れを落とす。水道水で洗剤を洗い流した後に純水ですすぐ。プラスチックトレイに敷いたキムタオルの上に洗った乳鉢と乳棒をおく。

(7) 後片付けが終わったら試験監督者(大学院生または教員)を呼び、点検してもらうこと。作業完了が確認できた者から2階4-201講義室に戻り、指示があるまで講義室で待機していること。