

# 固体化学 小テスト No. 3 (H29.2.3) 解答例

学籍番号 \_\_\_\_\_ 氏名 \_\_\_\_\_

1. 次の問に答えよ.

(1) 非調和融解とはどんな現象か.

固体が融解する際にその固体の組成と同じ液体として解けるのではなく、別の固体を生成して融解する現象.

(2) ある単体金属では相の間の平衡は磁場によっても影響を受ける. 共存できる相の最大数はいくつか.

$$F=0=c-p+3 \text{ より, } c=1 \text{ として, } p=4$$

(3) 大気圧下で  $I_2$  が水と  $CCl_4$  (混じりあわない) の両方に溶けていて、固体の  $I_2$  が存在しない系の  $F$  はいくらか.

$$c=3(I_2, H_2O, CCl_4), p=2(H_2O, CCl_4)$$

$$F=3-2+1=2$$

2. 次の情報をもとに下記の問に答えよ.

➤ Sn と Pb の融点それぞれ  $230^\circ\text{C}$  と  $320^\circ\text{C}$  である.

➤ Sn 濃度 74mol% に共晶点 ( $183^\circ\text{C}$ ) がある.

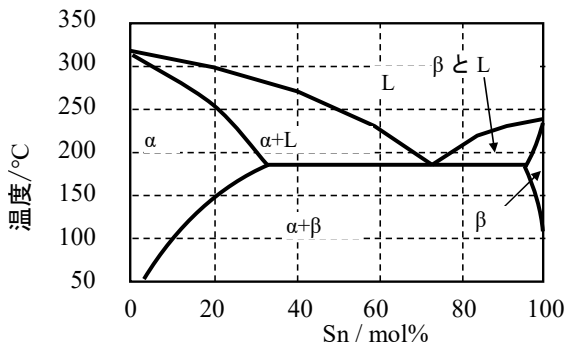
➤ Pb-rich 固溶体 ( $\alpha$  相) と Sn-rich 固溶体 ( $\beta$  相) がある.

➤ 共晶温度で、 $\alpha$  相中の Sn 濃度の最大値は 28mol%,

$\beta$  相中の Pb 濃度の最大値は 3mol% である.

➤ 系全体には化合物は存在しない.

(1) Sn-Pb 系の相図の概略を描け. 各領域内に存在する相を示せ. 15 点



(2) 20mol% Sn 組成の液体を  $350^\circ\text{C}$  から冷却した際の系の変化を液相と固相の組成変化を中心に説明せよ.

$300^\circ\text{C}$  で液相線に到達して液体中に  $\alpha$  相が析出し、温度の低下とともに  $\alpha$  相中の Sn 濃度が増大する. 約  $250^\circ\text{C}$  で液相が無くなり全て  $\alpha$  相となる. 約  $150^\circ\text{C}$  まで温度が低下すると、固相中に  $\beta$  相が析出する. その後、温度の低下とともに各相中の成分は純相に近づく.

3. 次の図は大気圧下における  $H_2O$ -NaCl 系 2 成分系の相図である.

(1) 領域①と②に存在する物質は何か.

①  $NaCl_{sol}$

②  $ICE+NaCl_{solid}$

(2) 線分 ac に対応する現象を簡単に説明し、これに

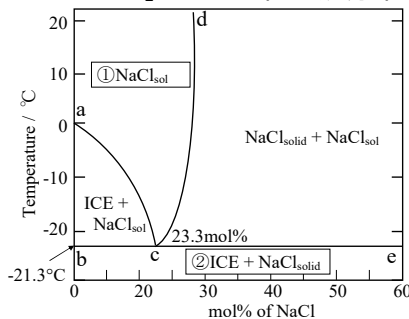
相当する専門用語を書け.

NaCl 溶液の NaCl 濃度が増加すると溶液の融点が低下すること. 凝固点降下.

(3) 線分 cd は高温ではほぼ垂直の傾きになっている.

これは具体的にどんな意味を持つか説明せよ.

温度を高くしても約 28mol% 以上の NaCl 溶液はできないことを意味している.



4. 格子欠陥に関する次の問に答えよ.

(1) 室温では格子欠陥のない完全結晶が存在できないのはなぜか.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  より、格子欠陥ができた方が  $T\Delta S$  を大きくでき、 $\Delta G$  を減少させるから.

(2) ダイヤモンド、Si、Ge 半導体において、バンドギャップの大きい順に並べよ. またその理由も述べよ.

ダイヤモンド > Si > Ge, 原子半径が小さいほど原子軌道の重なりが大きくなるので、バンドギャップも大きくなる.

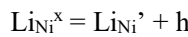
(3)  $ZrO_2$  に CaO を固溶させるときに生じる格子欠陥の種類として 2 つのタイプが考えられる. それは何か. 酸化物イオンの空孔, 格子間陽イオン

5. NiO に少量の  $Li_2O$  を固溶させると固体の電気伝導度 (p 型半導体, ホール伝導性) は飛躍的に増加した. 以下の問に答えよ.

(1)  $Li_2O$  の固溶化によって空孔子点や格子間イオンはできずに  $Ni^{3+}$  が生じた.  $x$  mol 分率の Li 固溶化によって何 mol 分率の  $Ni^{3+}$  が生じるか.

$Li_xNi^{2+}_{1-x}Ni^{3+}_xO$  の生成により,  $x$  mol 分率

(2)  $Li_2O$  の固溶化によってホールが生成する機構をクレーガー&ピンクの記号を用いて示せ.



(3) ホール伝導度は固溶化した Li ( $x$  mol 分率) に対してどのような変化を示すか.

$$K = \frac{[Li'_{Ni}][h]}{[Li^x_{Ni}]} = \frac{[h]^2}{[Li^x_{Ni}]} \quad (\because [Li'_{Ni}] = [h])$$

ここで,  $x = 2[Li^x_{Ni}]$ ,  $\sigma \propto [h]$  より

$$\sigma \propto [h] = \left(\frac{K}{2}\right)^{1/2} x^{1/2}, \sigma \propto x^{1/2}$$

よってホール伝導度は  $Li_2O$  濃度の root に比例する.

6. 単結晶の育成方法であるチヨクラルスキー法とゾーンメルティング法の違いを説明せよ. (操作方法に違いだけではダメ)

CK 法は大きい単結晶を作ることができるが、不純物が混入し易いのに対して、ZM 法は大型単結晶には不向きであるが、高純度単結晶を作ることができる.

7. 次の事象を調べる分析方法を挙げて説明せよ.

(1) ある母体結晶中に微量の Eu を発光中心として固溶したときの Eu の原子価

蛍光分光光度法あるいは XAFS による Eu 吸収端の調査

(2) 炭酸カルシウムを加熱して CaO を作ったときに熱分解が完了していない  $CaCO_3$  の定量.

赤外分光法, TG, DTA など

(3)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  において結晶水が失われる温度

DTA と TG