

固体化学 小テスト No. 3 (H30.2.2) 解答例

学籍番号 _____ 氏名 _____

$N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $\text{\AA}=10^{-10} \text{ m}$, $M_{Zr}=91.2$, $M_{Cu}=63.5$, $M_{Ca}=40.1$, $M_O=16.0$, $M_C=12.0$, $M_S=32.1$, $M_H=1.0$

1. 次の用語を高校生でも理解できるように説明せよ。

(1) 相 5 点

物質のどの部分をとってもその物理的、化学的性質が一様に均一で同じ性質を示すとき、これらの物質は同じ相にあるという。

(2) 非調和融解 5 点

固体の化合物が、それ自体の組成の液体に溶融する現象を調和融解と言いますが、元の組成と新しい固体と液体を作って分解することを非調和融解という。

(3) 固溶体 5 点

同じ結晶構造なのに構成する元素が連続的に変わるようなものが固溶体で、例えば ZnS と CdS は $Zn_{1-x}Cd_xS$ のように同じ構造をもちながら組成が連続的に変化できる。

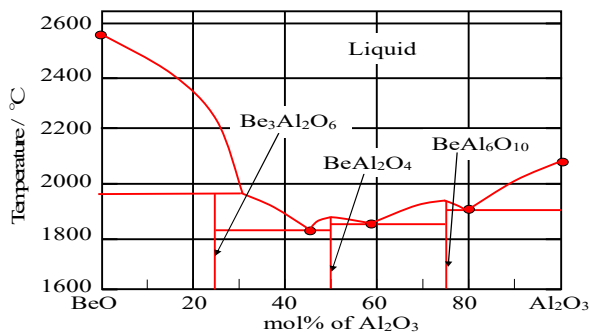
2. BeO と Al_2O_3 の二成分系状態図の概略図を次の事実に基づいて描け。 10 点

(1) BeO と Al_2O_3 の融点はそれぞれ 2570°C と 2072°C 。

(2) A: $Be_3Al_2O_6$, B: $BeAl_2O_4$ および C: $BeAl_6O_{10}$ の 3 つの化合物が存在する。

(3) 化合物 A は 1950°C 付近で非調和融解, 化合物 B は 1880°C 付近で調和融解, 化合物 C: は 1950°C 付近で調和融解する。 **赤色部分が間違っていた**

(4) 共晶点は, 1820°C で $46\text{mol}\% - Al_2O_3$ の組成付近, 1860°C で $59\text{mol}\% - Al_2O_3$ の組成付近および 1920°C で $82\text{mol}\% - Al_2O_3$ の組成付近の 3 つ存在する。



3. 下図は大気圧下における水-硫酸ナトリウム系の 2 成分系の相図である。

(1) e 点の下に生成する化合物 C は何か。 5 点

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

(2) 化合物 D の化学式を書け。 5 点

Na_2SO_4 (無水結晶)

(3) 曲線 bc はどの化合物のどんな性質を表わしているか。 5 点

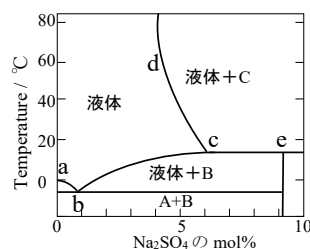
水に対する $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ の溶解度

(4) 曲線 cd が Na_2SO_4 濃度に対して右下がりに傾斜しているのはどんな意味があるか。 5 点

cd 曲線は水に対する Na_2SO_4 の溶解度を示しており、この物質の溶解度は温度上昇に対して減少する。

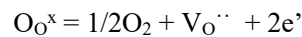
(5) (1) の化合物を室温から 80°C 付近まで加熱していったときの相の変化を記述せよ。 5 点

e 点まで加熱したとき, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ は分解して固体 Na_2SO_4 と c (包晶点) 組成の Na_2SO_4 水溶液になる。さらに温度上昇すると, 水溶液組成は cd 曲線に沿って変化する。



4. ZrO_2 結晶に関する以下の問に答えよ。

(1) ZrO_2 は 1000°C 以上で酸素分圧が低い雰囲気下で酸素が脱離して電子伝導性を示す。このときの酸素空孔の生成をクレーガー&ピンクの記号を用いて示せ。 5 点



(2) 電子伝導率の酸素分圧依存性を示す式を導け。 10 点

$$K = P_{O_2}^{1/2} [V_O^{\cdot\cdot}] [e']^2 / [O_O^x]$$

$[O_O^x]$ は一定, また $2[V_O^{\cdot\cdot}] = [e']$ とみなせるので,

$$K = C [e']^3 P_{O_2}^{1/2}, [e'] = (K/C)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6}$$

電子伝導率 σ は $[e']$ に比例するとみなせるので,

$$n\text{-type}, \sigma = C' P_{O_2}^{-1/6}$$

(3) ZrO_2 に少量の CaO を固溶化させると酸素空孔が生じる。適当な記号を用いて酸素空孔が生成する平衡反応式をクレーガー&ピンクの記号を用いて示せ。 5 点



(4) ZrO_2 に 15mol モル% の CaO 固溶化させた蛍石構造固溶体の格子定数は 5.144\AA であった。この固溶体の密度を求めよ。 10 点

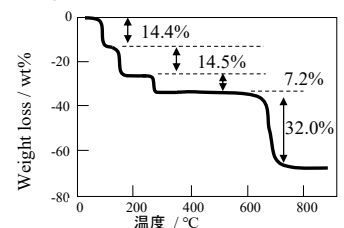
電荷バランスを考慮すると, 組成は $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$

$\rho = MZ/N_a V$ より,

$$\rho = 4(91.2 \times 0.85 + 40.1 \times 0.15 + 16.0 \times 1.85) /$$

$$(6.02 \times 10^{23} \times (5.144 \times 10^{-8})^3) = 5.52 \text{ g/cm}^3$$

5. 右の図は, 硫酸銅 5 水和物の TG 測定による熱分解挙動を示したものである。 5 点



(1) 1~3 段階目の生成物は何か。

1 段階目減少分は

$$249.7 \times 0.144 = 36.0, 2H_2O (18) \text{ 相当,}$$

$CuSO_4 \cdot 3H_2O$ が生成。

2 段階目の減少分 $249.7 \times 0.144 = 36.0, 2H_2O (36)$ 相当,

$CuSO_4 \cdot H_2O$ が生成。

3 段階目の減少分 $249.7 \times 0.072 = 18.0, H_2O (36)$ 相当,

$CuSO_4$ 。

(2) 4 段階目で生成する固体と気体は何か。 5 点

CuO と SO_3

6. LED 用黄色蛍光体である $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (数 mol%) を Y_2O_3, Al_2O_3 および CeO_2 を用いて, 還元雰囲気中で千数百度の温度で合成し, その特性を調査したい。

(1) 蛍光特性の向上にはできるだけ不純物を含まないガーネット構造の相が必要である。どのような方法で不純物の相の同定と定量分析を行ったらよいか。 4 点

粉末 X 線回折, TEM 観察

(2) 蛍光特性の向上にはできるだけ粒子径のそろった数ミクロン程度の粉体が良い。どのような方法で粒子形態を分析したよいか。 4 点

SEM, TEM 観察

(3) 原料に 4 価の Ce を用いている。合成した材料中では Ce はできるだけ 3 価にすることが必要である。どのような方法で Ce^{4+}/Ce^{3+} の定量分析を行ったらよいか。 4 点

XANES

(4) 少量の Ce^{3+} は試料中に均一の分布する必要がある。どのような方法で Ce^{3+} の分布を調べたらよいか。 4 点

EPMA