# 章末問題の詳解

## ■1章

## 【1.1】

(1) 正方晶のC格子(太線)は、W解図1.1に示すように、正方晶のP格子(細線)としても表せるため、正方晶にはC格子がない。



(2) 単斜晶の I 格子(太線)は、 W 解図 1.2 に示すように単斜晶 C 格子(細線)として も表せるため、単斜晶には I 格子がない。



₩ 解図 1.2 単斜晶の I 格子は C 格子 と等価な理由

【1.2】 W解図1.3のとおり,立方格子には4回軸が3本,3回軸が4本,2回軸が6本存 在する(左から4回軸,3回軸,2回軸をそれぞれ立方格子に書き込んだもの)。



₩解図1.3 立方格子中に見られる4回軸,3回軸,2回軸

補足として,4回軸,3回軸,2回軸方向からの投影図は,面心立方構造の場合,W解図 1.4のようになる(左から4回軸,3回軸,2回軸方向からの投影図)。



₩解図1.4 面心立方構造の4回軸,3回軸,2回軸方向からの投影図

[1.3]

(1) bcc 構造の単位格子内での原子位置は

0,0,0; 1/2,1/2,1/2

の二つであり,結晶構造因子の式

$$F(hkl) = \sum_{j} f_{j} e^{2\pi i (hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})}$$

に代入すると

$$F(hkl) = f\{1 + e^{\pi i(h+k+l)}\}$$

となり、 $e^{\pi i (h+k+l)}$ の値は、h+k+lが偶数で1、奇数で-1となることから

$$F(hkl) = \begin{cases} 2f & (h+k+l が偶数) \\ 0 & (h+k+l が奇数) \end{cases}$$

となる。ここで, fは構成元素の原子散乱因子である。

(2) NaCl 構造の単位格子内での原子位置は

Cl 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2

の八つであり,結晶構造因子の式

$$F(hkl) = \sum_{j} f_{j} e^{2\pi (hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})}$$

に代入すると

$$F(hkl) = \left\{ f_{\text{Na}} \left\{ 1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)} \right\} \right\}$$

+ 
$$f_{\text{Cl}}(e^{\pi i(h+k+l)})\{1+e^{-\pi i(k+l)}+e^{-\pi (h+l)}+e^{-\pi (h+k)}\}\}$$

となる。 $f_{Na}$ および $f_{Cl}$ は Na および Cl の原子散乱因子である。ここで

$$1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)}$$

および

$$1 + e^{-\pi i(k+l)} + e^{-\pi i(h+l)} + e^{-\pi i(h+k)}$$

の値はどちらも fcc 構造と同様に

$$\begin{cases} 4 (h, k, l がすべて偶数または奇数) \\ 0 (h, k, l が偶奇混合) \end{cases}$$

のようになる。F(hkl)の値は $e^{\pi i(h+k+l)}$ のh+k+lが偶数か奇数かで異なり、けっきょく

$$F(hkl) = \begin{cases} 4(f_{Na} + f_{Cl}) & (h, k, l \textit{i} \textit{i} \textit{j} \textit{i} \textit{i} \textit{c} \textit{f} \textit{c} \textit{f} \textit{k}) \\ 4(f_{Na} - f_{Cl}) & (h, k, l \textit{i} \textit{i} \textit{j} \textit{i} \textit{c} \textit{f} \textit{c} \textit{f} \textit{k}) \\ 0 & (h, k, l \textit{i} \textit{i} \textit{k} \textit{f} \textit{c} \textit{f} \textit{c} \textit{k}) \end{cases}$$

となる。

【1.4】 W 解図 1.5 の上図のように散乱体 O から散乱体 A が乗った格子面に垂線 OB を加 え、OB とベクトル rのなす角を $\varphi$ とすると、 $|r|\cos\varphi = d_{hkl}$ となる。また、 $s, s_0, s - s_0$ の関 係は W 解図 1.5 の下図のようになり、 $s, s_0$ が単位ベクトルであることから、 $|s - s_0| = 2\sin\theta$ 



₩解図1.5 格子面に乗った二つの散乱体からの回折

となり、これを $(s - s_0) \cdot r = |s - s_0| |r| \cos \varphi (= n\lambda)$ へ代入すると $2d_{hkl} \sin \theta$ となる。

散乱体 A が面内で移動しても、 $|r|\cos\varphi = d_{hkl}$ ,  $|s - s_0| = 2\sin\theta$ のままであるから、行路 差は変化しないことがわかる。

【1.5】 fcc 構造の原子座標は

0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0

であり,結晶構造因子は

 $F(hkl) = f\{1 + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)}\}$ 

と書ける。ここで、0,1/2,1/2の原子が y軸に沿ってΔy変位したとすると

 $0, 0, 0; 0, 1/2 + \Delta y, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0$ 

となる。その場合,結晶構造因子は

 $F(hkl) = f\{1 + e^{2\pi i((1/2 + \Delta y)k + l/2)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k)}\}$ 

となる。fcc 構造では h,k,l が偶奇混合でF(hkl) = 0であったので,偶奇混合である 010 反射 について考えてみると

# $F(010) = f\{1 + e^{2\pi (1/2 + \Delta y)}\}$

これより,  $\Delta y \neq 0$  ( $\Delta y < 0.5$  程度の範囲で)のとき $F(010) \neq 0$ であるため, 強度( $I(010) \propto |F(010)|^2$ )も0ではない。したがって, fcc 構造では強度がなかった010反射に強度が生じる。 $\Delta y$ の大きさに対する010反射の強度を実際に計算した結果をW解図1.6に示す。 $\Delta y = 0$ ではfcc 構造と同じなので強度が0であり,  $\Delta y$ が大きくなるにつれ,強度が増加することがわかる。このように,原子の変位によっても消滅則が破れ,新たな反射が生じることがわかる。



₩ 解図 1.6 原子変位による 010 反射の強度変化

#### ■2章

【2.1】 「外部になんの変化も残さずに、低温部から高温部に熱を移すことができる(クラ ウジウスの原理の否定)」と、仮定する。

仮定より、可逆カルノー機関 C から低温熱源*T*<sub>2</sub>に排出された熱 *q*<sub>2</sub>を高温熱源*T*<sub>1</sub>に移すことができるので、W 解図 2.1 に示す複合サイクルを考えることができる。



₩ 解図 2.1 クラウジウスの原理を 否定した複合サイクル

この複合サイクルでは、高温熱源 $T_1$ から得た熱 $q_1$ がすべて仕事wに変換されていることになる。 これは明らかにトムソンの原理に反している。

つぎに、「熱をなんの償却もなしに仕事に変換することができる(トムソンの原理の否 定)」と仮定する。

仮定より、熱機関Eによって高温熱源 $T_1$ から熱q'をすべて仕事wに変換することができる。この仕事を用いて、可逆カルノー機関を逆方向に回す(ヒートポンプとして用いる)と、低温熱源 $T_2$ から熱  $q_2$ を汲み上げ、熱 $q_1$ (=  $q' + q_2$ )を高温熱源 $T_1$ に供給することができ

る。この複合サイクルをW解図2.2に示す。



₩ 解図 2.2 トムソンの原理を否定した 複合サイクル

この複合サイクルでは、外部になんの変化も残さずに、低温熱源 $T_2$ から汲み上げられた熱  $q_2$ が高温熱源 $T_1$ に移されていることになる。これは明らかにクラウジウスの原理に反している。

以上の二つの考察から、クラウジウスの原理を否定するとトムソンの原理に矛盾し、トム ソンの原理を否定するとクラウジウスの原理に矛盾することがわかる。したがって、二つの 原理は同値であるといえる。

【2.2】 式(2.45)より, カルノー効率 $\eta_{c}$ は,  $\eta_{c} = \frac{\beta_{\beta} + \eta_{k} + \lambda_{k}}{p_{p} + \beta_{k}}$ で与えられるので

$$\eta_{\rm C} = 1 - \frac{20 + 273.15}{315 + 273.15} = 0.502$$

実際の効率  $\eta$  は,  $\eta = \eta_{C} \times 0.6 = 0.301$  となるので, 環境に排出される熱エネルギーを x [MW] とすれば

$$\eta = \frac{80}{x + 80} = 0.301$$

これを解くと

$$x = 185.8$$

となる。 <u>解答 186 MW</u>

【2.3】 付表 1 から SiO<sub>2</sub>(quartz)の比熱
$$C_P$$
を求めると  
 $C_P = 46.94 + 34.31 \times 10^{-3}T - 11.3 \times 10^{5}T^{-2}$  [J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]

式(2.62)から、1 モルの SiO<sub>2</sub>を 300K から 800K まで加熱するのに必要な熱は、系のエンタ ルピー変化Δ*H*に等しいので

$$\Delta H = \int_{300}^{800} C_P dT = \left[ 46.94T + \frac{34.31 \times 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{11.3 \times 10^5}{T} \right]_{300}^{800}$$

これを計算して,  $\Delta H = 3.055 \times 10^4 \,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ よって, 求めるエネルギーは

$$\frac{1000 \times 10^5}{60} \times 3.055 \times 10^4 = 5.09 \times 10^8 \text{ J}$$

<u>解答 509 MJ</u>

【2.4】 Zn の活量係数y<sub>Zn</sub>が次式で与えられている(正則溶液)。

$$RT \ln \gamma_{\rm Zn} = -38300 x_{\rm Cu}^2$$

モル比が 1:1 である黄銅(Cu-Zn 合金)なので, *x*<sub>Cu</sub> = *x*<sub>Zn</sub> = 0.5と計算される。 上式に温度 1200 K と Cu のモル分率を代入すると

$$\ln \gamma_{Zn} = -\frac{-38300 \times 0.5^2}{8.31 \times 1200} = -0.960$$
  
$$\therefore \ \gamma_{Zn} = 0.383$$

式(2.119)より

$$a_{\rm Zn} = \gamma_{\rm Zn} x_{\rm Zn} = 0.383 \times 0.5 = 0.191$$

さらに、式(2.121)を用いて

$$p_{\rm Zn} = p_{\rm Zn}^0 a_{\rm Zn} = 1.17 \times 0.191 = 0.224$$

となる。 <u>解答</u> 0.224 atm

【2.5】 NiO(s)とNi(s)間の平衡酸素分圧を求めればよい。つぎの化学反応式を考える。 NiO(s) = Ni(s) +  $\frac{1}{2}$ O<sub>2</sub>(g)

反応の標準ギブスエネルギー変化ΔG<sup>0</sup>を付表3から求めると

$$\Delta G^0 = 234\,300 - 85.23T \quad [J \cdot mol^{-1}]$$

温度 1300K で計算すると, ΔG<sup>0</sup> = 123 500 J·mol<sup>-1</sup>となる。 式(2.147)を用いると

$$\ln \frac{a_{\rm Ni} p_{\rm O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\rm NiO}} = -\frac{123500}{RT}$$

となる。

ここで、純粋な Ni と NiO を考えているので、 $a_{NiO} = a_{Ni} = 1$ になる。

$$\ln p_{0_2} = -\frac{2 \times 123500}{8.31 \times 1300} = -22.86$$
よって、 $p_{0_2} = 1.18 \times 10^{-10}$  atm  
解答酸素分圧を $1.18 \times 10^{-10}$  atm より低く保つ。  
[2.6] つぎのヤングの式(2.162)を用いて計算すればよい。  
 $\gamma_{l-s} - \gamma_{g-s} + \gamma_{g-l} \cos \theta^0 = 0$   
 $\gamma_{l-s} = 2.3, \gamma_{g-s} = 0.9, \gamma_{g-l} = 1.7$ を代入して計算すると

$$\cos\theta^0 = -0.824$$

$$\therefore \quad \theta^0 = 145^\circ$$

となる (W 解図 2.3)。 <u>解答 145°</u>



#### ■3章

【3.1】 latm 下での氷の融点は 0℃である。氷の融解(fusion) にともなう以下の数値を, クラペイロンの式(3.8)に代入する。

$$\Delta H_f = 6.01 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta v_f = V_{\text{water}} - V_{\text{ice}} = -1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T_f \Delta v_f} = -\frac{6.01 \times 10^3}{273.15 \times 1.6 \times 10^{-6}} = -1.375 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

温度変化をΔT, 圧力変化をΔPとすれば

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{-1.375 \times 10^7} = -\frac{(2000 - 1) \times 1.01 \times 10^5}{1.375 \times 10^7} = -14.7 \text{ K}$$

したがって、融点は、14.7 K 低下する。 <u>解答 -14.7 ℃</u>

【3.2】 この系は、Mg-Mg<sub>2</sub>Si と Mg<sub>2</sub>Si-Si の二つの共晶系からなっている。

(1) 800℃の等温線上に $x_{Si} = 0.8$ となる点をとると、 $Mg_2Si$ と Si とが平衡していることがわかるので、てこの法則を用いて計算する。また、1 200℃の等温線では、L と Si とが平衡しているので、同様にてこの法則を用いる。

#### <u>解答 800°C: Mg2Si 30%, Si 70%, 1 200°C: L 73%, Si 27%</u>

(2) 約1170℃で初晶 Si を晶出し,945.6 ℃で共晶反応が起きる。 解答 W 解図 3.1 となる



₩ 解図 3.1 Mg-Si 合金の連続冷却曲線 の模式図

[3.3]

(1) 点 P の SiO<sub>2</sub> の濃度を求めるには、「SiO<sub>2</sub>」と書かれた頂点の対辺に平行で、点 P を 通る直線を引き、「SiO<sub>2</sub>含有率」と書かれた辺との交点の値を読み取ればよい。ほかの成分 についても、同様にして求めることができる。

<u>解答 P:35%CaO-60%SiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Q:37%CaO-35%SiO<sub>2</sub>-28%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></u>

(2) 点 P は CaO·SiO<sub>2</sub>の初晶面にあり、1673 K の等温線上にある。また、点 Q は、2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>の初晶面にあり、1773 K と 1673 K の等温線上の中間にある。

### 解答 P: CaO·SiO<sub>2</sub>, 1400 °C (1673 K), Q: 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, 1450 °C (1723 K)

[3.4]

(1) 点 P: AP の延長線上を通って A を晶出しながら,共晶の谷に向かって移動する。そ

の後, 共晶の谷に沿ってAとBを晶出して3元共晶点に至り, A, B, BCを晶出する。

点 Q: BC-Q の延長線上を通って BC を晶出しながら, 共晶の谷に向かって移動する。その後, 共晶の谷に沿って BC と B を晶出して 3 元共晶点に至り, A, B, BC を晶出する。

解答  $P: A O all \Rightarrow A, B O all \Rightarrow A, B, BC O all$ 

### $Q: BC の 晶出 \Rightarrow B, BC の 晶出 \Rightarrow A, B, BC の 晶出$

(2) 化合物 BC は,分解溶融化合物(図 3.16<sup>†</sup>を参照)である。点 R の組成の融液は,

<sup>† 「</sup>W 解図」以外の図番は本文中の図番である。

**CR**の延長線上を通って C を晶出しながら,包晶線に向かって移動する。その後,包晶反応 によって,液相と C から BC を生成しつつ,包晶線に沿って移動し,点 M において A, BC, C を晶出する (W 解図 3.2)。

解答 Cの晶出  $\Rightarrow$  包晶反応による BC の晶出  $\Rightarrow$  A, BC, Cの晶出



₩解図3.2 凝固の経路

【3.5】 式(3.22)を用いる。

$$\Delta G^{0} = -RT \ln \frac{a_{M_m O_n}^{\frac{2}{n}}}{a_M^{\frac{2m}{n}} p_{O_2}}$$

この式を変形すると

$$RT \ln p_{O_2} = \Delta G^0 + RT \left( \frac{2 \ln a_{M_m O_n}}{n} - \frac{2m \ln a_M}{n} \right)$$
  
$$\therefore RT \ln p_{O_2} = \Delta H^0 + \left\{ \frac{2R}{n} \left( \ln a_{M_m O_n} - m \ln a_M \right) - \Delta S^0 \right\} T$$

 $a_{M_mO_n} = 1, a_M < 1$ なので、 $\ln a_M < 0$ となり、Tの係数は増大する。  $(a_{M_mO_n} = 1 < 1$ のときには、逆に、Tの係数は減少する。)

解答: 縦軸の切片は変化しないが,直線の傾きが大きくなる。

#### ■4章

【4.1】 式(4.46)に,表4.1のデータを代入する。Cuの拡散係数D<sub>Cu</sub>は,次式で求められる。

$$D_{\rm Cu} = 0.20 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{197.1 \times 10^3}{8.31 \times (785 + 273.15)}\right) = 3.68 \times 10^{-15}$$

<u>解答 3.68×10<sup>-1</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup></u>

【4.2】 式(4.46)に,表4.2のデータを代入してPの拡散係数Dpを求める。

$$D_{\rm P} = 10.5 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{356 \times 10^3}{8.31 \times (1000 + 273.15)}\right) = 2.56 \times 10^{-1}$$

Dpの値と t=3 600 s を式(4.8)に代入すると、P の濃度Cpは以下の式で与えられる。

$$C_{\rm P} = C_{\rm P}^0 \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\rm P}t}}\right) \right) = 10^3 \left( 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{1.92 \times 10^{-7}}\right) \right)$$

Excel を用いて, xを変化させて $C_p$ を計算する。

#### 解答 ₩解図 4.1 と ₩ 解表 4.1 のとおり



₩ 解図 4.1 シリコン中の P の濃度分布

距離 x〔nm〕	濃度 C <sub>P</sub> 〔mol⋅m <sup>-3</sup> 〕
0	1.00E+03
10	9.41E+02
20	8.83E+02
30	8.25E+02
40	7.68E+02
50	7.13E+02
100	4.61E+02
150	2.69E+02
200	1.41E+02
250	6.56E+01
300	2.71E+01
350	9.94E+00
400	3.22E+00
450	9.18E-01
500	2.31E-01
550	5.10E-02
600	9.90E-03
650	1.69E-03
700	2.52E-04
750	3.31E-05
800	3.80E-06
850	3.83E-07
900	3.38E-08
950	2.61E-09
1 000	1.76E-10

₩**解表 4.1** 距離 *x* (nm=10<sup>-9</sup> m) と濃度 *C*<sub>P</sub>の関係

# ■5章

# [5.1]

ボールの物質波の波長:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{0.150 \times \frac{150 \times 10^3}{3600}} = 1.06 \times 10^{-34} \text{ m}$$

電子の物質波の波長:

$$\frac{1}{2}mv^2 = E \longrightarrow v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

よって

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{6.626 \times 10^{-3}}{\sqrt{2 \times 9.109 \times 10^{-31} \times 100 \times 1.602 \times 10^{-19}}} = 1.22 \times 10^{-10} \text{ m}$$

ボールの運動では、その運動スケールに比べて波長がきわめて短いので、波動性は見えないが、nmオーダーのポテンシャル中や、原子レベルでの電子の運動では、この程度のエネルギーを持つ場合はスケールが同程度となり、波動性が顕著に表れる。

[5.2]

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}n^2$$

より, 基底状態 (n = 1) のエネルギー固有値: 0.376 eV, 第一励起状態 (n = 2) のエネ ルギー固有値: 1.50 eV となる。

最もエネルギーの低い基底状態においてもエネルギーは0にはならず,基底状態のエネ ルギーを零点エネルギーという。

【5.3】 球座標を用いると

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$
$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$
$$z = r \cos \theta$$

なので

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\cos\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{1}{r}\frac{\sin\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$
$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\cos\theta\sin\varphi\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r}\frac{\cos\varphi}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$
$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right\}$$

である。よって
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \{\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \} + V(r)\right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$
となる。

【5.4】 原子番号 Z の中の電子を水素原子の場合と同様に 2 体問題として考えると, 2s 軌道の動径関数 R<sub>2s</sub>は

$$R_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2}} Z^{3/2} (2 - Z\rho) \exp(-Z\rho)$$

と表すことができる. 窒素原子として Z=7 を代入し,核間距離(約2a.u.)離して,同符号 で足し合わせるか異符号で足し合わせるかによって,窒素分子における結合軌道 ssoと反結 合軌道 sso\*をそれぞれ解図 5.1 のように描くことができる。