6 月 10 日（2021）学修相談実施報告

Zoom on-line 参加者

四回生　男子 二名

計二名

質問内容

1. 院入試に備えて、無機化学の問題を解いているが、参考書等で調べてもわからないところがあるので、それらを学修相談の質問票にまとめて提出した。

具体的には

(1) 塩化クロム（III）の水和物の水和異性体について、考えられる異性体すべてについて、その化学式を答え、それらを判別できる分光学的手法によらない実験手段を2つ答えなければならない。 化学式とそれらの色については答えられるが、実験手法については、X-線回折や NMR を思いつくが、どのようにすれば判別できるのか、わからない。

(2) 窒化ガリウムと半導体に関する問題で、窒化ガリウムの組成式や配位数、イオン半径等に関する問題には解答できるが、窒化ガリウムの結晶構造について、一般的にウルツ鉱型と立方最密充填構造に基く閃亜鉛鉱型が考えられるが、窒化ガリウムでは、ウルツ鉱型が安定である理由を簡潔に述べなければならない。マーデルング定数などを考えてみたが、どう答えればよいかわからない。

(3) 単純立方格子型の結晶の X-線回折の問題で、回折角と波長の実測値が与えられている。また、格子面間隔 *d* とミラー指数の関係も式で与えられている。 これらから、格子長を求める問題で計算をしてみたが、本来 1 つの格子長の値が 3 つでてきてしまった。 どこで間違えているのかわからない。

回答内容

1. (1) X-線回折や NMR も分光学的手法なので、これらで異性体が判別できるかどうか以前にこれらの方法に基いて答えても、求められた解答にはならない。 この問題は、歴史的に有名なノーベル賞学者 *Werner* が用いた手法に関するもので、大抵の無機化学の本には解説があると思うので、勉強のため自分でもう一度調べてみてはどうか。

(2) 事前に受け取った質問票に基いて、参考書以外に論文に当り少し調べることが出来た。

Shriver and Atkins の本から得られる基礎知識として、1:1MX 型のウルツ鉱型と閃亜鉛鉱型は、II-VI 族および III-V 族元素の間で形成され、組成式は 1:1（したがって GaN）、配位数は 1:4 で、最近接原子数のみならず第二近接原子数も同じである、ZnS ではほとんどが閃亜鉛鉱型である、などであろうか。もちろん、それぞれの単位格子から、それぞれの結晶の原子配置を描けるようにしておくのは、必須である。

しかし、これでは、回答にならないので、見つけた論文（日本結晶成長学会誌、34、6、2007）を読んで GaN ではウルツ鉱型が安定である(定性的な)根拠を探したが、結論として、問題の解答として適切な理由は一つも見つけられなかった。私にわかったことは、理論的なエネルギー計算に基くと、MX 型の

結晶の多くは閃亜鉛鉱型が安定で、GaN のようにウルツ型が安定なものは少ない（イオン半径の差が大きいもの）、いずれにしても両者のエネルギー差は極僅少であって、原子や結晶の特性に基き定性的に両者の安定性を判断することはできない、であった。 学生には、したがって、私には解答できないと、回答した。

LED については、学修相談室に下記の本があると思うので、読んでみてはどうか、と薦めておいた。

天野浩、福田大展　著　青色 LED の世界、講談社

(3)ミラー指数と結晶面間隔 d、格子長 a との関係が下式で与えられているので、

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \qquad (1)$$

ブラッグの式から計算した d にミラー指数を割り振れば、a が求められるのであるが、その方法は、簡単には、d が最も大きいときに $h^2+k^2+l^2$ が最も小さくなるので、それは h,k,l のどのような組かを考える。2 番目、3 番目の d についても同様にして、a を計算し、誤差の範囲内で一定値が得られればよい。もし、このような h,k,l の決め方に任意性があるように考えれば、式(1)の比をとった式(2)の左辺の値が、どのような h,k,l の組の比で表わされるかを確かめればよい、計算は自分でやってみるように、と回答

$$\frac{(d_2)^2}{(d_1)^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)_1}{(h^2+k^2+l^2)_2} \qquad (2)$$

h,k,l（面の法線ベクトルになっている）で指定される面がどの様な面になうかを理解しておくことは必須である。

質問内容

2. 前回質問した気体分子 A, B の気相平衡に関する問題を、回答を参考に解いてみたが、以下の 2 つ特に(iii)がわからない。

(iii) 温度一定で全圧を 3 倍にしたとき、解離度はどのように変化するか。

(iv) 平衡定数の温度変化から、この反応の反応エンタルピーを求めよ。

回答内容

2. 最初に(iv) （本回答では(v)）について、*van't Hoff* の誘導のところで、時間を随分とったので、後は回答を纏めたものを、後日学生に送るので、それに基き自分の計算をチェックし、更にわからないところがあれば、次週また質問するように、回答した。 回答の纏めは以下のものである。

i)

$$p_A = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1-\alpha)+2n_0\alpha}\cdot p = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\cdot p \qquad p = \frac{n_0(1+\alpha)RT}{V}$$

$$p_B = \frac{2n_0\alpha}{n_0(1-\alpha)+2n_0\alpha}\cdot p = \frac{2\alpha}{(1+\alpha)}\cdot p$$

$$K = \frac{p_B^2}{p_A p_0} = \frac{\dfrac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2}\cdot p^2}{\dfrac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\cdot pp_0} = \frac{4\alpha^2\cdot p}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{4\alpha^2\cdot p}{(1-\alpha^2)\cdot p_0} \quad\Rightarrow\quad \frac{K\cdot p_0}{4p}(1-\alpha^2) = \alpha^2 \quad\Rightarrow\quad \alpha^2 = \frac{K\cdot p_0}{4p}\bigg/\left(1+\frac{K\cdot p_0}{4p}\right)$$

ii)

$$\alpha^2 = \frac{K\cdot p_0}{4p}\bigg/\left(1+\frac{K\cdot p_0}{4p}\right) = 1\bigg/\left(\frac{4p}{K\cdot p_0}+1\right) = 1/(ax+1) \qquad a = \frac{4}{K\cdot p_0} \qquad x = p$$

$$\alpha^2 = 1/(ax+1) \ \Rightarrow\ \alpha = \left(\frac{1}{1+ax}\right)^{1/2} \approx 1-\frac{1}{2}ax = 1-\frac{2p}{K\cdot p_0}$$

iii)

$$\alpha = \left(\frac{1}{1+ax}\right)^{1/2} \approx 1-\frac{1}{2}ax = 1-\frac{2p}{K\cdot p_0}$$

$$\alpha_1 = 1-\frac{2p_1}{K\cdot p_0} \ \Rightarrow\ 1-\alpha_1 = \frac{2p_1}{K\cdot p_0} \ \Rightarrow\ p_1 = \frac{K\cdot p_0}{2}(1-\alpha_1)$$

$$\alpha_2 = 1-\frac{2\cdot 3p_1}{K\cdot p_0} = 1-\frac{2\cdot 3}{K\cdot p_0}\frac{K\cdot p_0}{2}(1-\alpha_1) = 1-3(1-\alpha_1) = 3\alpha_1-2$$

iii)

$$p_A = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1-\alpha)+2n_0\alpha}\cdot p = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}\cdot p \qquad p = \frac{n_0(1+\alpha)RT}{V} \qquad \alpha_2 = 3\alpha_1-2 \geq 0$$

$$\frac{\dfrac{(1-\alpha_2)}{(1+\alpha_2)}\cdot 3p}{\dfrac{(1-\alpha_1)}{(1+\alpha_1)}\cdot p} = \frac{\dfrac{(1-\alpha_2)}{(1+\alpha_2)}\cdot 3}{\dfrac{(1-\alpha_1)}{(1+\alpha_1)}\cdot} = \frac{\dfrac{(1-3\alpha_1+3)}{(3\alpha_1-1)}\cdot 3}{\dfrac{(1-\alpha_1)}{(1+\alpha_1)}\cdot} = \frac{9(1+\alpha_1)}{(3\alpha_1-1)} \approx 9$$

α_1が１に近いとする

iv)

$$p = \frac{n_0(1+\alpha)RT}{V}$$

$$\alpha = 1-\frac{2p}{K\cdot p_0} = 1-\frac{2}{K\cdot p_0}\frac{n_0(1+\alpha)RT}{V} = 1-\frac{2n_0RT}{K\cdot p_0V}(1+\alpha) = 1-b(1+\alpha), \qquad b = \frac{2n_0RT}{K\cdot p_0V}$$

$$\alpha = 1-b(1+\alpha) \Rightarrow\ \alpha = \frac{1-b}{1+b} = \frac{(1-b)^2}{(1+b)(1-b)} = \frac{1-2b+b^2}{1-b^2} \approx 1-2b$$

$$\alpha \approx 1-2b = 1-2\times\frac{2n_0RT}{K\cdot p_0V} = 1-\frac{4n_0RT}{K\cdot p_0V} \qquad (Q.E.D.)$$

（問題　（４）いで用いる式の証明）

iv)

$$-\int pdV = -\int\frac{n_0(1+\alpha)RT}{V}dV = -\int\frac{n_0RT}{V}(1+\alpha)dV = -\int\frac{n_0RT}{V}2\left(1-\frac{2n_0RT}{K\cdot p_0V}\right)dV$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2}\frac{2n_0RT}{V}dV + \int_{V_1}^{V_2}\frac{(2n_0RT)^2}{K\cdot p_0V^2}dV$$

(v)

$\Delta G^\circ = -RT\ln K \qquad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \qquad \because \Delta G^\circ = G^\circ_B - G^\circ_A = \left(H^\circ_B + TS^\circ_B\right) - \left(H^\circ_A + TS^\circ_A\right)$

TはTが同じことに注意。

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = -\Delta S^\circ \qquad \Leftarrow \qquad dG = -SdT + VdP$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_P = -R\ln K - RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) = \frac{\Delta G^\circ}{T} - RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)$$

$$-\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{T} - RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) \Rightarrow RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) = \frac{\Delta G^\circ + T\Delta S^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right) = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$ $van't\ Hoff$ の式（この式は必ず覚える）

$$\int\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)dT = \int\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}dT$$

なお、問題(iii)は、平衡定数と解離度、圧力との関係が十分に吟味されておらず、物理化学の問題としてはよい問題とは言えないと思う。 つまり解離度の近似計算は平衡定数の大きさによって（圧力の大小ではない）、一次展開で何処まで近似できるかが変わる。 それ故、平衡定数が大きいか小さいかで、問題は全く異なったものになるからである。

以上