[無機化学 II (専門)] (全 2 題)

[問題 1]

次の文章を読んで，問 A〜D に答えよ．

図 1 のような格子定数 a の単純立方格子（単位格子を実線で示す）に，連続 X 線が $+z$ 方向から入射するとして，その回折を考える．入射 X 線の波数ベクトルを $\boldsymbol{k}_0$，回折 X 線の波数ベクトルを $\boldsymbol{k}$ として，回折角を図 1 に示すように θ, ϕ で定義する ($0° \leqq \theta \leqq 180°$, $0° \leqq \phi < 360°$)．ただし，入射 X 線の波数 $|\boldsymbol{k}_0|$ を，波長 λ に対して $|\boldsymbol{k}_0| = 2\pi/\lambda$ と定義する．この結晶格子の逆格子は格子定数 $\boxed{\text{(あ)}}$ の単純立方格子であり，任意の逆格子ベクトルを $\boldsymbol{G}$ とすると，回折が起こる条件は $\boxed{\text{(い)}}$ と表わせる．

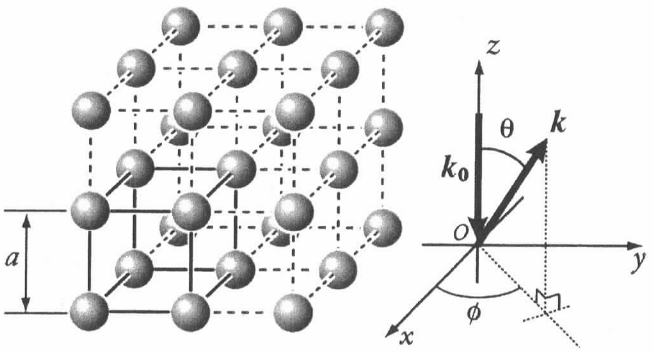

図 1

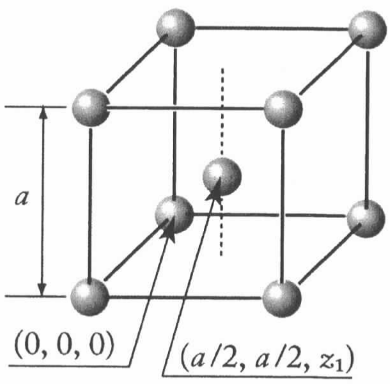

図 2

問 A　$\boxed{\text{(あ)}}$，$\boxed{\text{(い)}}$ に適切な数式を答えよ．

問 B　入射 X 線の波数が $2\pi/a < |\boldsymbol{k}_0| < 4\pi/a$ の範囲で一様に分布しているとき，xz 平面内に回折する X 線の回折角をすべて求め，小数点以下を四捨五入して答えよ．また，各々に対応する波数 $|\boldsymbol{k}_0|$ を求めよ．

問 C　前方に回折する X 線（$90° < \theta \leqq 180°$）のうち，最も小さい $|\boldsymbol{k}_0|$ の値（$|\boldsymbol{k}_0| = 0$ は除く）とそのときの回折角をすべて求め，小数点以下を四捨五入して答えよ．また，各々に対応する回折の指数を求めよ．

問D　立方晶（格子定数 a）で，図2に示すように，単位胞内に同じ原子を2つ含むものを考える．一方の原子の位置を(0, 0, 0)とし，もう一方の原子の位置を$(a/2, a/2, z_1)$とする．ただし $0 \leqq z_1 < a$ である．指数(201)および(112)に対する回折強度 I は，z_1 に対してどのように変化するか，計算式を示しグラフを描いて答えよ．

[問題 2]

次の文章を読み，問 A〜D に答えよ．

2 元系の Gibbs 自由エネルギーGの記述には，正則溶体モデルがよく用いられる．

H_A^0，H_B^0 をそれぞれ純粋な A, B の 1 モル当たりのエンタルピー，Ωを相互作用パラメータ，単一相（溶体）中での B のモル分率をxとして，2 元系のエンタルピーH_{AB}を，

$$H_{AB} = (1-x)H_A^0 + xH_B^0 + \Omega(1-x)x \tag{1}$$

とおく．純粋な 2 成分から 2 成分溶体を得る際のエンタルピー変化ΔH_{AB}は，

$$\Delta H_{AB} = \Omega(1-x)x \tag{2}$$

となる．以下では$\Omega > 0$とする．また，系のエントロピーには配置のエントロピーのみを考慮して，

$$\Delta S_{AB} = -R\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \tag{3}$$

とする．ここで，Rは気体定数である．

したがって，1 モル当たりの系の Gibbs 自由エネルギー変化ΔGは

$$\Delta G = \Omega(1-x)x + RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \tag{4}$$

と表すことができる．

ΔGの組成曲線は，ある温度T_cより高温（$T \geq T_c$）では，$x = 1/2$において一つの極小をもつが，$T < T_c$では，$0<x<1$ の範囲に二つの極小をもつ．図 1 に，各々の場合のΔGの組成曲線を模式的に示す．また，図 2 に，末端組成に純粋な A および B をもつ 2 成分系の平衡状態図を模式的に示す．

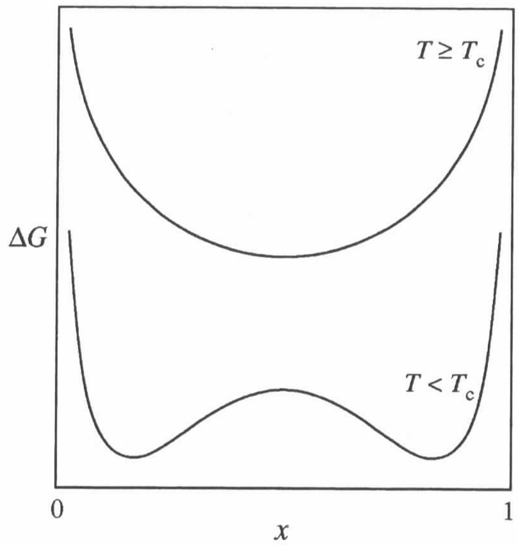

図 1

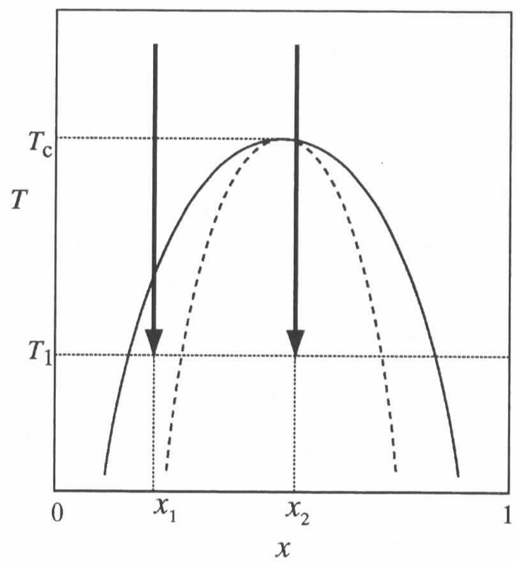

図 2

問A　式(4)を用いて下線部を導け．また，T_c を Ω と R で示せ．($\Omega > 0$ であることに留意せよ．)

問B　$T \geq T_c$ において系は単一相であるが，これをゆっくりと冷却してゆくと，$T < T_c$ では相分離が起こる．平衡状態で共存する２相の組成は，図２の実線で示された曲線（バイノーダル線）で表される．

(1) この相分離現象を ΔG の組成曲線に基づいて説明せよ．

(2) バイノーダル線は ΔG の組成曲線からどのようにして求められるか述べよ．

（相分離による全自由エネルギーの変化，および，両相の化学ポテンシャルに着目せよ．）

問C　ΔG の組成曲線の変曲点，すなわち $\partial^2 \Delta G / \partial x^2 = 0$ を満たす点の集まり（図２の破線で示された曲線）をスピノーダル線と呼ぶ．スピノーダル線を記述する組成 x_{S} を T の関数として求めよ．

問D　$\Omega > 0$ で，十分高温の単一相の液体から，系を T_1 まで急冷する場合を考える．急冷直後には，系は単一相のまま過冷却状態となっており，ΔG の組成曲線は式(4)で $T = T_1$ とおいて与えられるものとする．急冷後，系を温度 T_1 に保持したところ，相分離が起こった．図２に示す異なる組成 x_1 および x_2 において，この急冷・保持の操作を行ったとき，相分離の進行に活性化過程が必要なのはいずれの組成か．相分離が開始する際の，微小な組成ゆらぎに対する ΔG の変化を考慮し，理由を付して答えよ．

（スピノーダル線の内側の領域では ΔG の組成曲線が上に凸であるのに対し，スピノーダル線の外側の領域では下に凸であることに注意せよ．）