

Preparatory Problems IChO 2012

Theoretical Problems



問題5. スズペスト：固体の構造と相平衡

金属は延性・展性という特有の性質を持つので、近世建築において不可欠な構造要素になっている。大気圧下298 Kにおいて、熱力学的に安定なスズの同素体は白色スズである。白色スズは金属特有の機械的性質を持つため、建材として用いられる。しかし低温では、スズの第2の同素体である灰色スズが熱力学的に安定になる。灰色スズは白色スズよりはるかに脆いので、長期にわたって低温にさらされたスズ製の構造要素は、ぼろぼろに壊れて用をなさなくなることがある。このような破壊現象はあたかも病気のように見えるため、「スズペスト」と呼ばれる。

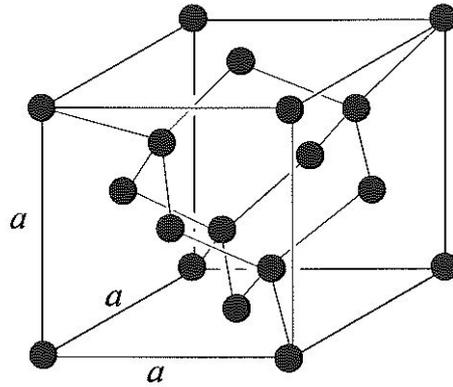
- a) 以下の熱力学データを用い、 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ において、灰色スズと白色スズが平衡になる温度を計算せよ。

物質	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Sn (固, 灰)	-2.016	44.14
Sn (固, 白)	0.000	51.18

- b) 白色スズの結晶は若干複雑な単位格子を持つ。その単位格子は、 $a = b = 583.2 \text{ pm}$ および $c = 318.1 \text{ pm}$ の格子定数を持つ正方晶であり、単位格子内部に四つのスズ原子を持つ。このことを用いて、白色スズの密度を g cm^{-3} 単位で計算せよ。(1 pm (picometer) = 10^{-12} m であること、スズの原子量が118.7であること、および、アボガドロ数 N_A が $6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ であることがそれぞれ別途与えられている)

(訳注：「正方晶」は単位格子が直方体で、しかもその二辺の長さが等しくなっている結晶形のこと)

- c) 灰色スズは「ダイヤモンド構造」と呼ばれる面心立方格子構造をとる(下図)。Cu K α 線と呼ばれるX線(波長 $\lambda = 154.18 \text{ pm}$)を用いて、灰色スズの結晶試料のX線散乱を計測すると、(111)面に由来する $2\theta = 23.74^\circ$ のピークが最も低角に出現した。灰色スズの密度を g/cm^3 単位で計算せよ。



- d) 太平洋のマリアナ海溝の海底では、圧力は1090 barに達する。この圧力下において、スズの二種の同素体が平衡になる温度は、a)で得た値と比べて上昇するか、それとも低下するか。また、その差はいくらか。ただし、スズの各相のエネルギー E 、エントロピー S 、及びモル体積は温度・圧力に依存しないものとして計算してよい。
 (訳注：エンタルピー H は、エネルギー E を用いて、 $H = E + pV$ (p は圧力、 V は体積) と定義される。)