

固体化学 II

東北大学教授 博士 玉井康勝 著
東北大学非水溶液化学博士 富田彰

朝倉化学講座 17

朝倉書店

54.19
153
:2

固体化学 II

玉井康勝 著
富田彰

朝倉化学講座

17



著者略歴

たま い やす かつ
玉井 康勝

大正 10 年 東京に生まれる
昭和 19 年 東京帝國大学第一工学部卒業
昭和 23 年 東京大学理工学研究所助手
昭和 35 年 東京都立大学工学部講師
昭和 37 年 東北大学非水溶液化学研究所
教授となり現在に至る。工学博士

とみ た ちかお
富田 彰

昭和 15 年 大阪に生まれる
昭和 38 年 東京大学工学部卒業
昭和 43 年 東京大学大学院工学系研究科
卒業
昭和 43 年 東北大学非水溶液化学研究所
助手となり現在に至る。工学博士

朝倉化学講座 17 固体化学 II

昭和 49 年 6 月 30 日 初版発行

昭和 51 年 12 月 20 日 再版発行

著者承認
検印省略

著者 玉井 康勝
富田 彰

発行者 朝倉 鑛造
東京都新宿区新小川町 2 の 10

印刷者 林 清 市
東京都新宿区新小川町 1 の 6

発行所

株式
会社

朝倉書店

東京都新宿区新小川町 2 の 10

郵便番号 162

電話 東京(260)0141番(代)

振替口座 東京 6-8673 番

自然科学書協会 会員

© 1974

中央印刷・波辺製本

<無断複写・転載を禁ず>

3343-141517-0032

序にかえて

2K59 6/03

Linus Pauling は今世紀の前半から後半にかけて活躍した最も偉大な科学者の一人である。彼が本格的に化学の勉強をはじめたのはカリフォルニア工科大学で A. A. Noyes の指導を受けた時期と考えられるが、この前途有望なる青年のここでの最初の任務は名著 Noyes and Sherill “Chemical Principles” 中の演習問題を解くことであった。同書の特徴は解説が少なく演習問題が多いことである。Pauling の回想によれば、彼は 1922 年の夏の間、毎夜をこの仕事にあてて、命ぜられた全部の問題を解決したという。同書の問題は精選されたものであったから、彼自身のためにもこの演習は頼み多いものであったと思われる。

化学の方法論は本を読むだけでは身につかない。手を動かしてはじめて本当に役に立つ理解がえられることは、1920 年代における Pauling の場合にも事実であったようである。

イギリスの著名な有機化学者 Sir Robert Robinson が述べているように、化学は昔は記述的な科学であって、記憶にたよる学問であった。それが現在は立派な体系をもった精密科学に進展した。したがって化学でも物理学と同じように演習が大切となった。ただし化学では物理とはちがった形の演習が必要であり、とくに有機化学を中心とするものは独自の性格をもつのである。

本講座はとくに演習を重視している点に特色がある。ただし本講座における演習は在来の演習書にみられるような、単に計算をする技術を与えるもの、あるいはテキストの知識を整理するだけのものではない。化学の基本的な方法論、いちじるしく進展する化学の学習に最も有用な方法論に習熟させることを目的とするものである。

本講座は日本の化学の最前線で活躍しておられる代表的な科学者によって、各分野で最も重要な化学的な考え方、探究の方法が取り上げられている。頭で覚えたものは忘れやすいが、身体で覚えたものは長く残って役に立つものである。読者諸君がこの講座によって化学を本格的に勉強されることを祈る次第である。

1971年2月

編 集 者

は し が き

固体化学という学問分野はまだ確立されたものとなっていないが、近年急速にその重要性が認められつつある領域である。固体物理学、結晶化学、材料科学などの関連分野における体系化はすでにかなり行なわれており、わが国においてもいくつかの成書が出されているが、固体化学ということになると二、三の翻訳書があるだけで、十分な学問体系としての位置を占めているとはいいがたい。すなわち、化学の三本柱である構造、物性、反応をすべて含み、しかもそれらの間の有機的結合を指向した教科書はこれまで存在していなかった。このような空隙を埋めるべく企画されたのが本書である。

本書は2巻にわかれ、第Ⅰ巻には主として固体構造化学が、第Ⅱ巻には物性化学、反応化学が収められている。構造化学においては、原子・分子の構造からはじまり、結晶・非晶質固体の構造、固体表面の構造のほか、電子物性、機械物性の理解に必要な電子構造と結晶格子の欠陥構造について述べてある。さらに反応論の基礎ともいえる相の問題もこの巻に含めてある。第Ⅱ巻の物性論に関しては、一般的なことは材料科学の教科書にくわしいので、本書では化学的現象に関係の深い項目だけをとりあげて重点的に解説を試みた。反応論についても、従来十分な取り組みがなされていないようであるので、できるだけ紙面をさいてその体系化に努めた。また全体を通じて化学的なものの見方が身につくように心がけた。そのため記述的となり理論的な厳密さに欠ける点があると思う。不足の個所は固体物理の教科書などで補っていただきたい。

記述は、量子力学、熱力学などの物理化学の基礎を学んだ人には誰にでもわかるようにしたつもりである。また、本講座の刊行の趣旨の一つである演習の充実

にも十分配慮した。本文で得た知識を整理し、理解を深めるほかに、本文で書きつくせなかった点を補う役目も果たした。演習に対する解答もかなりくわしく記しておいたので、独学の場合でも十分の効果をあげると信じる。

最後に、写真の引用を心よく許可くださった多くの方々に感謝すると同時に、いろいろと手数をおかけした朝倉書店編集部各位に厚くお礼を申しあげたい。

1972年12月

玉 井 康 勝
富 田 彰

目 次

第1章 機械的性質	1
§ 1. 機械的性質と材料の変形	1
1.1 種々の機械的性質	1
1.2 弾性と擬弾性	4
1.3 塑性	7
1.4 粘弾性	9
§ 2. 固体材料の強度と破壊	12
2.1 固体材料の強さ	12
2.2 固体材料の硬さ	14
2.3 強化の方法と機構	15
2.4 複合材料	18
2.5 破壊	21
演習問題	22
第2章 熱的性質	25
§ 3. 熱的性質	25
3.1 比熱	25
3.2 熱膨張係数	28
3.3 融点	30
3.4 熱伝導度	30
§ 4. 高温材料	31

4.1 耐 熱 強 度	32
4.2 熱 衝 撃	33
4.3 高 温 材 料	34
演 習 問 題	36
第 3 章 電 氣 的 ・ 磁 氣 的 性 質	38
§ 5. 金 属 と 半 導 体 の 電 氣 的 ・ 電 子 的 性 質	38
5.1 電 氣 伝 導 度	38
5.2 超 伝 導	40
5.3 半 導 体 など に よ る 整 流 作 用	42
5.4 ト ラ ン ジ ス タ ー	45
§ 6. 絶 縁 体 の 電 氣 的 性 質	46
6.1 誘 電 率	47
6.2 誘 電 分 散 と 損 失	49
6.3 強 誘 電 体	50
6.4 絶 縁 破 壊	51
§ 7. 磁 気 的 性 質	52
7.1 反 磁 性, 常 磁 性	52
7.2 金 属 イ オ ン に よ る 常 磁 性	56
7.3 電 子 常 磁 性 共 鳴 吸 収	57
7.4 強 磁 性, 反 強 磁 性, フ ェ リ 磁 性	60
7.5 磁 性 材 料	63
演 習 問 題	64
第 4 章 光 学 的 性 質	68
§ 8. 物 理 光 学 的 諸 性 質	68
8.1 屈 折 と 複 屈 折	68
8.2 反 射 と 干 渉	70

8.3 偏光の旋光性	72
§ 9. 光の吸収と放出	73
9.1 光の吸収	74
9.2 吸収スペクトル	75
9.3 ケイ光とリン光	78
9.4 レーザー	79
演習問題	81
第5章 固相反応論の基礎	84
§ 10. 固相反応の熱力学	84
10.1 熱力学の諸法則	84
10.2 固相反応の自由エネルギー変化	88
10.3 化学平衡	92
§ 11. 固相反応の速度論	94
11.1 反応速度の測定と解析	95
11.2 反応速度の温度依存性	98
演習問題	99
第6章 固体の反応	103
§ 12. 単一固体の反応	103
12.1 原子核の崩壊と反応	103
12.2 無機化合物の分解反応	106
12.3 分解反応の速度	110
12.4 有機化合物の反応	114
§ 13. 固体と気体の反応	117
13.1 金属の酸化反応	118
13.2 金属の酸化反応の機構	120
13.3 金属以外の物質の酸化反応	123

13.4 無機化合物の還元反応	127
§ 14. 固体と液体の反応	128
14.1 電 極 反 応	129
14.2 金 属 の 湿 食	133
14.3 鉱 石 の 浸 出	136
§ 15. 固体と固体の反応	137
15.1 加 成 反 応	138
15.2 交 換 反 応	140
15.3 焼 結	142
演 習 問 題	145
第7章 固体表面の性質と反応	150
§ 16. 固体への気体の吸着と反応	150
16.1 吸 着 等 温 線	150
16.2 多孔性物質に対する吸着	155
16.3 化 学 吸 着	156
16.4 固体触媒反応	158
16.5 固体触媒の活性	160
§ 17. 固体-液体界面の性質	165
17.1 固液界面の電気現象	165
17.2 溶液からの吸着	169
17.3 む れ	172
§ 18. 固体-固体界面の性質	175
18.1 接 着	175
18.2 摩 擦 と 潤 滑	177
演 習 問 題	180
参 考 書	185

演習問題解答	186
付録 1. 元素の周期律表	206
付録 2. 物理定数の値と換算表	207
索 引	209

I 卷 目 次

第1章 固体の化学結合	1
§ 1. 原子と分子	1
1.1 原子軌道関数	1
1.2 原子の電子構造	4
1.3 分子軌道関数	7
§ 2. 化学結合の種類	8
2.1 イオン結合	8
2.2 共有結合	11
2.3 イオン結合と共有結合	12
2.4 金属結合	15
2.5 二次的な結合	17
演習問題	18
第2章 結晶の構造	21
§ 3. 原子の配列	21
3.1 空間格子	21
3.2 ミラー指数	23
3.3 逆格子	23
§ 4. 結晶の構造解析	25
4.1 回折の原理	26
4.2 X線回折の実験方法	27

4.3	簡単な結晶構造の決定	29
4.4	分子パラメーター決定の原理	30
4.5	その他の方法	31
§ 5.	結晶の分類と構造	31
5.1	共有結晶の構造	33
5.2	金属結晶の構造	36
5.3	イオン結晶の構造	38
5.4	2種以上の金属を含むイオン結晶	42
5.5	分子結晶	46
5.6	各結晶構造の比較およびまとめ	49
	演習問題	51
第3章	非晶質の構造	54
§ 6.	非晶質の構造	54
6.1	ガラス状態	54
6.2	無機ガラス	55
6.3	有機高分子化合物の骨格構造	58
6.4	有機高分子化合物の高次構造	63
	演習問題	65
第4章	固体の電子構造	68
§ 7.	古典的電子論	68
7.1	古典的自由電子模型	68
7.2	Sommerfeld の自由電子模型	69
§ 8.	固体のバンド理論	72
8.1	バンド理論	73
8.2	固体におけるエネルギーバンドの形成	75
8.3	種々の固体のバンド構造	77

演習問題	79
第5章 欠陥構造と原子の移動	81
§ 9. 結晶の欠陥構造	81
9.1 点欠陥	81
9.2 線欠陥	82
9.3 面欠陥	84
9.4 欠陥の熱力学	86
9.5 平衡における電子欠陥の数	89
§ 10. 拡散	91
10.1 拡散の機構	92
10.2 拡散係数	93
10.3 カーケンドール効果	96
10.4 イオン結晶中の拡散	97
演習問題	98
第6章 固体の表面	101
§ 11. 表面エネルギー	101
11.1 表面過剰量と表面エネルギー	101
11.2 表面エネルギーの大きさ	103
§ 12. 清浄結晶面の原子構造	106
12.1 清浄表面を用いた表面の研究	106
12.2 表面の原子配列	108
12.3 吸着による表面構造の変化	111
§ 13. 実在表面の構造	113
13.1 外孔質固体の表面	114
13.2 非晶質固体の表面	116
§ 14. 表面の微細構造	117

14.1 幾何学的形状	118
14.2 結晶表面の微細構造	118
14.3 加工した金属の表層構造	121
演習問題	122
第7章 相と相転移	124
§ 15. 平衡状態図	124
15.1 相 律	124
15.2 一成分系	125
15.3 二元系の自由エネルギー	126
15.4 全率固溶体	128
15.5 二元共晶系	130
15.6 その他の二元不変系反応	132
15.7 三元系状態図	134
§ 16. 相 転 移	135
16.1 相転移の種類	135
16.2 潜熱をともなう相転移	136
16.3 合金の秩序・無秩序転移	138
16.4 その他の秩序・無秩序転移	141
§ 17. 非平衡の相転移	145
17.1 非平衡相	145
17.2 鋼のいろいろな相	147
17.3 合金の熱処理と微細構造	149
演習問題	152
第8章 結晶成長	157
§ 18. 結晶成長	157
18.1 均質核生成	157

18.2 不均質核生成	159
18.3 結 晶 成 長	161
18.4 単結晶の製造	163
演 習 問 題	166
参 考 書	168
演習問題解答	169
付録 1. 元素の周期律表	185
付録 2. 物理定数の値と換算表	186
索 引	187