

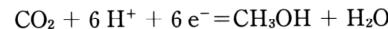
生体機能システム演習第一 石田担当分 その3 (例題もやります)
 「無機化学演習」小倉興太郎著 (丸善) より

『電極電位』の演習

例題(追加1) $\text{Ag} \mid \text{AgI(s)} \mid \text{I}^- \parallel \text{Ag}^+ \mid \text{Ag}$ という電池の標準起電力は、0.9509 V である。電池内反応と起電力の値から、難容性塩 AgI の溶解度積 K_{sp} を求めよ。ここで、左側の半電池反応は、 $\text{Ag} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{e}^-$ と考えよ。

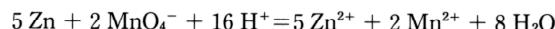
例題(追加2) 水について、 $\Delta G_f^\circ = -273.183 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。もし、 $\text{H}_2 \mid 2\text{H}^+ \parallel 1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \mid \text{H}_2\text{O}$ という電池が存在するならば、電池内反応を示すことにより、この電池の起電力を予想せよ。

【例題 5・12】次の反応の標準電極電位を 25°C における標準水素電極電位および銀-塩化銀 (1N KCl) 電極電位基準で求めよ。



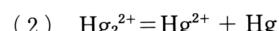
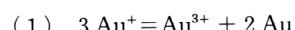
ただし、各分子の標準生成自由エネルギーは、 $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394.38 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) = -166.31 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。

【例題 5・14】 25°C における次の反応の平衡定数を計算せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$, $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.510 \text{ V}$ である。

5・20* 次の不均化反応が可能か否かを電極電位から推定せよ。



ただし、 $E^\circ(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1.498 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Au}^+/\text{Au}) = +1.691 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/2 \text{Hg}) = +0.788 \text{ V}$, $E^\circ(2 \text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = +0.920 \text{ V}$

5・21** H_2O_2 は Mn^{2+} に対して酸化剤であり、また MnO_2 に対して還元剤である。

このことを電極電位の値から証明せよ。ただし、 $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.776 \text{ V}$, $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = +1.23 \text{ V}$, $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.682 \text{ V}$ である。

5・22* Ce^{4+} 溶液を用いて Sn^{2+} 溶液を滴定するとき、当量点における電位および平衡定数を計算せよ。ただし、 $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = +1.610 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = +0.150 \text{ V}$ である。

「電子物性の基礎とその応用」下村武著 (コロナ社) より
金属の電気的性質と応用 第三章

【3-1】導線が 10 A の電流を流しているとすれば、この導線を通して毎秒何個の電子が運ばれているか。

【3-2】常温で電導率 $6.4 \times 10^7 \text{ S/m}$ をもつ銅線がある。この銅線に 10 V/m の電界を加えたときの電子の電界方向のドリフト速度および移動度を求めよ。ただし、自由電子の密度を $8.5 \times 10^{28} / \text{m}^3$ とする。

【3-3】いろいろの波長の単色光をカリウムに当てて出てきた電子を止めるのに、それぞれ次の電圧が必要であった。プランク定数 h と、カリウムの仕事関数 ϕ を求めよ。

波長 (nm)	200	300	400	500
阻止電圧 (V)	4.11	2.05	1.03	0.41

半導体の物理現象 第四章

【4-1】常温 $T = 300 \text{ K}$ における真性半導体ゲルマニウムの抵抗率は $0.47 \Omega \text{m}$ である。電子および正孔の移動度をそれぞれ 0.39 および $0.19 \text{ m}^2/\text{Vs}$ として、キャリアの密度を求めよ。

【4-2】ゲルマニウムの電導率 σ を温度をかえつつ測定し、方眼紙の縦軸に $\ln \sigma$ を、横軸に $1/T$ をとったところ、 $-4.35 \times 10^3 \text{ K}$ の勾配をもつ直線となった。このゲルマニウムのバンドギャップは何 eV か。なお、フェルミエネルギーはギャップの丁度真ん中に位置するために、 $2E_a = E_g$ となる。

(凝集体の構造と性質 「理工系学生のための化学基礎」 より)

第二章

【2-1】ダイヤモンドの結晶構造は 2 つの面心立方格子をずらせて重ね合わせることによって得られることを示せ。

【2-2】300 K において、C (ダイヤモンド) と Si のバンドギャップの大きさ (それぞれ、5.4 eV と 1.17 eV) と、それぞれの原子の熱運動のエネルギー kT とを比較せよ。また、この差に基づいて、「半導体と呼ばれるのはバンドギャップ 1 eV 程度まで」とされる目安について考察せよ。

(「材料科学の基礎」 (M.A.White 著、東京化学同人) より)

金属と半導体の色 第三章

【W3-1】ゲルマニウムのバンドギャップ (E_g) は 0.66 eV である。Ge の単結晶は無色透明、着色、黒色のいずれに最も近いか。計算することにより解答せよ。なお、可視領域は概ね 380 ~ 760 nm である。 E_g に相当する光の波長を吸収端として、それより大きなエネルギーの光がすべて吸収されるものとして考えよ。

【W3-2】発光ダイオードの色は、室温 (赤色を発光しているとする) から液体窒素の沸点 (77 K) まで冷却したとき、どう変化するか。結晶格子が縮んで、それが E_g を変えることを考えよ。

(ア) ~ (タ) の「穴埋め」をせよ

今まで半導体のいろいろな性質を、ゲルマニウムやシリコンのような元素半導体 (elemental semi-conductor) を例として説明してきたが、半導体には、このほかにも多くの種類があり、特に化合物が多い。古くから知られていたものとしては、亜酸化銅 (Cu_2O)、セレン (Ag_2Se)、硫化鉛 (PbS)、酸化亜鉛 (ZnO) などがあり、また最近、注目されたものに、金属間化合物 (intermetallic compound) がある。

まず、前者から説明しよう。ゲルマニウムやシリコンの場合には、そこに含まれる不純物が電気伝導を支配し、それによって p 型と n 型が決定された。しかし、この場合には、化合物をつくっている元素の一つが過剰にはいるか、不足するかによって電気伝導が大きな影響を受け、p 型、n 型が決められる。ここでは、金属酸化物を例として考えてみよう。

(ア) に対して(イ) が過剰にはいる場合には、酸素と結合している金属原子はすべての価電子を結合に使ってしまうが、余分の(ウ) 原子には結合に使われない電子ができる。したがって、これらの電子は過剰電子となり、常温でも容易に原子の束縛を離れて自由電子になり、電気伝導に寄与する。これは(エ) 型のゲルマニウムやシリコンと同じである。また(オ) に対して(カ) が不足している場合には、酸素との結合に要する価電子が不足してくるので、初めから正孔ができている。これが電気伝導に寄与する。(キ) 型のゲルマニウムやシリコンに対応していることは明らかであろう。以上は酸素と金属のうち、どちらか一方が不足している場合であるが、過不足のない場合には(ク)となる。

金属間化合物といいのは、周期律表においてゲルマニウムやシリコンなどの第 4 族の両側にある元素、すなわち第 3 族と第 5 族の元素間の化合物である。これを III - V 化合物ともいいう。第 4・2 表に周期律表の一部分を取り出して書いてある。ここにあげた第 3 族と第 5 族の元素は、りん (P) 以外はすべて金属的であるが、これらを化合物にすると半導体となる。この意味で金属間化合物といいのである。これらが半導体となる理由は、つぎのような事実から明らかであろう。

結晶格子の構造は、ゲルマニウムやシリコンの場合と同じようにダイヤモンド結晶型である（ただし格子原子

第 4・2 表		
III	IV	V
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb

は 2 種類のものからできているので、特に(ケ) 型と呼ばれる）。また、原子間の結合の仕方も、いわゆる金属結合ではなく、(コ) 結合の性格が加わった共有結合である。すなわち、いま GaAs を例にとれば、格子原子の並び方は、ゲルマニウムの結晶において、ゲルマニウム原子をガリウム (Ga) とひ素 (As) で置き換えたように並んでいる（第 4・4 図、格子間隔も、第 4・2 表で Ga と As の間にある Ge の結晶のそれに等しく 2.44 \AA である）。したがって、ガリウムは隣に 4 個のひ素原子をもち、ひ素は隣に 4 個のガリウム原子をもつ。ガリウムはス価の原子であり、ひ素は(セ) 価の原子であるから、ガリウムがひ素から 1 個の電子をもらって、それぞれ

(ソ) または(タ) のイオンとなつたうえゲルマニウムやシリコンと同じように 4 個の共有結合をつくっているのである。

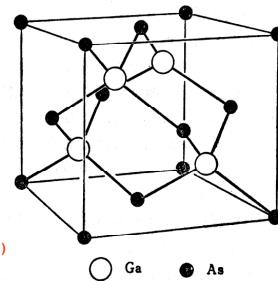
第 4・3 表に、いろいろな金属間化合物の融点、禁止帯の幅、常温における

第 4・3 表

半導体	融点 (°C)	禁止帯の幅 (eV)	$\mu_p (\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$\mu_n (\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
Ge	935	0.75	0.19	0.39
Si	1 420	1.20	0.05	0.12
AlSb	1 050	1.70	0.01	0.01
GaAs	1 240	1.30	0.02	0.40
GaSb	720	0.77	0.07	0.25
InP	1 070	1.25	0.065	0.34
InAs	940	0.40	0.02	2.3
InSb	525	0.18	0.125	7.7

電子および正孔の移動度を掲げた。元素半導体に比べると、同程度の禁止帯の幅に対して融点の低いことが認められる。また、InAs および InSb の電子の移動度がひじょうに大きいことは注目に値する。

メモ：結晶の型については、小倉教科書の p. 63 から選べ。



第 4・4 図 GaAs の結晶格子 (第 2・84 図と比較せよ)

電導性材料に関する基礎知識

物体の抵抗は形状に依存する。断面積 S 、長さ l を考えたオームの法則 ($I = V/R$) は、抵抗率 ρ として、 $R = \rho(l/S)$ と書き替えられる (ρ は形状によらない物質固有値となるが、一般に温度等に依存する)。また、この物体の中における電界 E について、 $V = El$ である。単位断面積あたりの電流 (電流密度) を i とすると、 $I = iS$ である。以上の式をまとめると、 $i = E/\rho$ となる。あるいは、導電率 (conductivity) $\sigma = 1/\rho$ を導入すれば、単位体積あたりオームの法則を示す次式が得られる。

$$i = \sigma E$$

ある導体に電界 E がかけられている場合の電流を考える。その断面積 1 m^2 で電界と同じ方向にのびた直方体を考える。この中には単位体積あたり n 個のキャリアーがあり、電界に引かれながら v なる速度 (drift velocity) で進むものとする。この直方体を流れる電流は、この物体の断面積を 1 秒間に通過する電子の総数によって決まる。したがって、電流密度 i は、電子の電荷の絶対値を e とすれば、

$$i = nev$$

キャリアーが熱振動している原子に衝突しながら運動するというモデルにおいては、 v は電界の強さに比例する。そこで比例定数を μ とすれば、 $v = \mu E$ である。 μ は電子の動きやすさを表す量であって移動度 (mobility) と呼ばれる。

$$i = ne\mu E \quad \text{つまり、} \quad \sigma = ne\mu$$

電導性は、キャリアーの濃度、その電荷、およびその移動度に比例するという、常識的に理解できる式である。