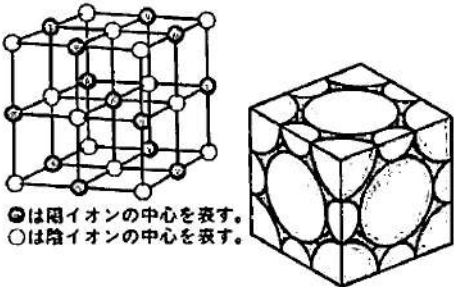
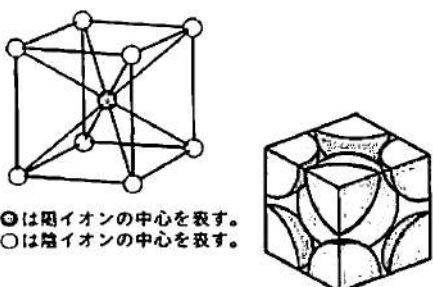
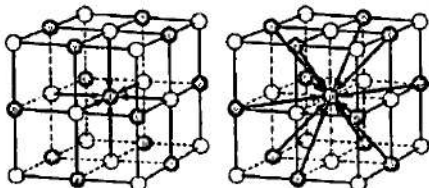
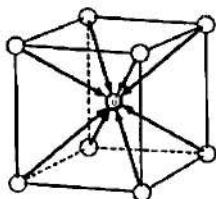
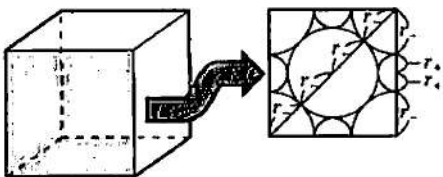
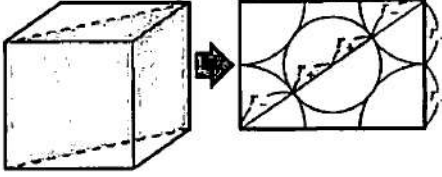


イオン結晶

「イオン結晶」で用いる知識

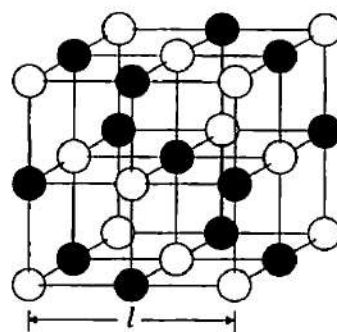
	塩化ナトリウム型 (NaCl型)	塩化セシウム型 (CsCl型)
単位格子中のイオンの配置(左上)と剛体球モデル(右下)	 ●は陽イオンの中心を表す。 ○は陰イオンの中心を表す。	 ●は陽イオンの中心を表す。 ○は陰イオンの中心を表す。
単位格子中のイオン間の距離	知識⑩ 単位格子の一边の長さを l とすると、 下左図のように、ある1個のイオンは 距離 $\frac{1}{2}l$ にある6個の異符号のイオン に囲まれている。  単位格子の一边の長さを l とすると、 上右図のように、ある1個のイオンは 距離 $\frac{\sqrt{2}}{2}l$ にある12個の同符号のイオン に囲まれている。	知識⑬ 単位格子の一边の長さを l とすると、 ある1個のイオンは距離 $\frac{\sqrt{3}}{2}l$ にある 8個の異符号のイオンに囲まれている。 
単位格子中のイオンのペア数	知識⑪ 陽イオン：4個 陰イオン：4個 } 4 ペア	知識⑫ 陽イオン：1個 陰イオン：1個 } 1 ペア
限界半径比	知識⑫  $\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 (r_+ < r_- \text{ のとき})$	知識⑬  $\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 (r_+ < r_- \text{ のとき})$

〔注〕 限界半径比とは、ここでは、陰イオンと陽イオンが互いに接し、かつ、陰イオンどうしも互いに接した場合の陰イオン半径 r_- に対する陽イオン半径 r_+ の比をさす。イオン結晶の成立条件に関わってくる値である。

例題 9 NaCl 型(イオン間距離)

NaCl 型と呼ばれる結晶構造の基本単位(単位格子)を右図に示す。この基本単位は一辺が l の立方体である。黒丸を A 原子, 白丸を X 原子とし, A 原子または X 原子の配列だけを取り出してみると, 各原子はそれぞれ面心立方格子を構成している。

問 原子 A と原子 X の間の最短距離 d_1 と原子 A と原子 X の間で第二番目に近い距離 d_2 を l を用いて表せ。



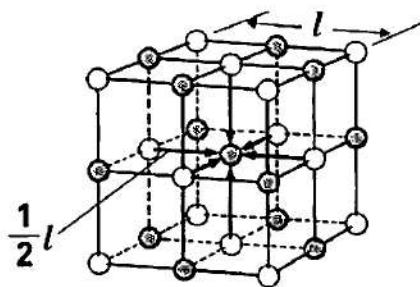
NaCl 型結晶構造
の単位格子

東北大/改

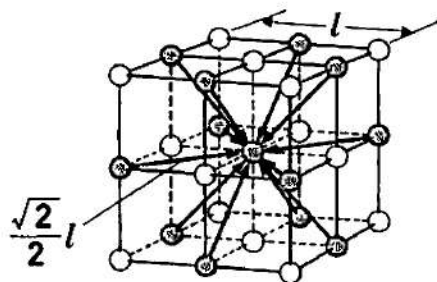


構成粒子の配置がしっかりと理解できていれば簡単な“幾何”の問題なのですが, さてどうかな?

先生 「知識⑩にあるように, NaCl 型の結晶格子(単位格子の一辺の長さを l とする)では, 最も近接しているイオンは, $\frac{1}{2}l$ の距離(中心間の距離)にある互いに異符号のイオンだ」



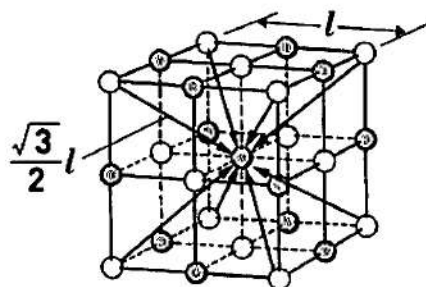
生徒 「二番目に近接しているイオンは, $\frac{\sqrt{2}}{2}l$ の距離(中心間の距離)にある互いに同符号のイオンですね。



ところで, 三番目に近接しているイオンは, どのような距離にあるどのような符号のイオンでしょうか」

先生 「知識⑬を参考にすれば良いのさ。三番目に近接しているイオンは、知識⑩の図では、単位格子の中心の青丸と単位格子の各頂点にある白丸に相当する。そして両者の距離的な関係は、CsCl型の結晶格子における最も近接しているイオン間の距離に相当するんだ」

生徒 「なるほど、三番目に近接しているイオンは、 $\frac{\sqrt{3}}{2}l$ の距離(中心間の距離)にある互いに異符号のイオンなのですね」



知識の選択 「知識⑩ と 知識⑬ を用いる」

題意の『原子Aと原子Xの間の最短距離』は、前述の会話中の“最も近接しているイオンの距離”に相当し、題意の『原子Aと原子Xの間(異符号のイオン間)で第二番目に近い距離』は、会話中の“三番目に近接しているイオンの距離”に相当する。

【解答】 $d_1 = \frac{1}{2}l$, $d_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}l$

【例題5】 NaCl 型(密度)

塩化ナトリウムはイオン結晶であり、その単位格子の一辺の長さは0.552 nmである。これについて、以下の問いに答えよ。必要があれば次の数値を用いよ。

Na=23.0, Cl=35.5, アボガドロ定数= 6.02×10^{23} (/mol),

1 nm= 10^{-9} m

問 塩化ナトリウムの結晶の密度(g/cm^3)を求めよ。答は有効数字2桁で記せ。なお、 $5.52^3=168.2$ を用いよ。

星薬科大



密度の計算は、結晶の種類に関わらず頻出です。しっかりと押さえておきましょう。

生徒 「金属の結晶の場合なら、密度 $d(\text{g/cm}^3)$ は、単位格子の長さを $l(\text{cm})$ 、原子量を M 、単位格子中に含まれる原子の個数を n 、アボガドロ定数を

$$N(\text{/mol}) \text{ とすると、 } d = \frac{\frac{M}{N} \times n}{l^3} \text{ で求められますが}$$

先生 「それはイオン結晶の場合でも同じだよ。ただ、 M は原子量ではなくてイオン結晶の式量、 n は原子の個数ではなくて単位格子中に含まれるイオンのペア数(例えば NaCl 結晶なら、NaCl という組み合わせが何ペアあるか)だけだね」

知識の選択 「知識⑨ と 知識⑩ を用いる」

上述の会話より、

知識⑨

$$d = \frac{\frac{M}{N} \times n}{l^3}$$

を用いれば計算できる。題意より、上式における $l(=0.552 \text{ nm} = 0.552 \times 10^{-9} \text{ m} = 0.552 \times 10^{-7} \text{ cm} = 5.52 \times 10^{-8} \text{ cm})$ 、 $M(=23.0 + 35.5 = 58.5)$ 、 $N(=6.02 \times 10^{23})$ は明らかになっている。また、

知識⑩

NaCl 型の場合：単位格子中のイオンのペア数 = 4

より、 $n=4$ も明らかである。よって、

$$d = \frac{\frac{M}{N} \times n}{l^3} = \frac{\frac{58.5}{6.02 \times 10^{23}} \times 4}{(5.52 \times 10^{-8})^3} = \frac{\frac{58.5}{6.02 \times 10^{23}} \times 4}{168.2 \times 10^{-24}} = 2.31 (\text{g/cm}^3)$$

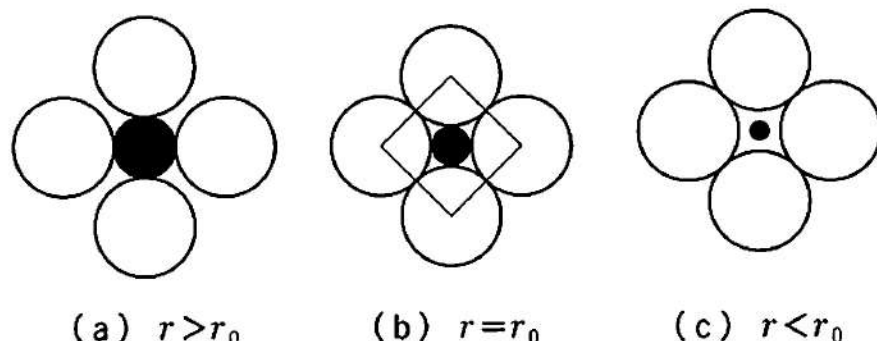
【解答】 2.3 g/cm^3

例題 6 NaCl 型(限界半径比)

イオン結晶は、陰・陽のイオンが交互に規則正しく配列され、静電的な力で密につまった結晶構造をとる。陰・陽のイオンの価数が等しく、単位格子が正方形である仮想的な二次元イオン結晶を考え、一平面上で4個の陰イオンが1個の陽イオンを正方形の形で取り囲んだ4配位の構造を下図に示す。

下図の白丸は陰イオンを、黒丸は陽イオンをそれぞれ表す。陽イオン半径を r_+ 、陰イオン半径を r_- とし、イオン半径比 r を $r = \frac{r_+}{r_-}$ と定義する。

図(b)は、イオンを剛体と考え、陰・陽両イオンも陰イオンどうしも互いに接した構造を示す。この場合の陰イオン半径に対する陽イオン半径の比を r_0 とすると、 r_0 の値は正方形の大きさとは無関係に定まる。イオン半径比 r が r_0 より大きい場合は、図(a)に示すように陰・陽両イオンが互いに接し、陰イオンどうしが離れた安定な構造となるが、 r が r_0 より小さい場合は、図(c)に示すように陰・陽両イオンが互いに接することができず、不安定な構造となり、 r が小さくなるにつれて、相対的に不安定性が増す。



問 NaCl 型イオン結晶において、陰・陽両イオンも陰イオンどうしも互いに接した場合におけるイオン半径比 r_0 を有効数字3桁で求めよ。必要があれば、 $\sqrt{2} = 1.414$ 、 $\sqrt{3} = 1.732$ の値を用いよ。

埼玉大



なにやらとても難解な文章ですね。でも、読み切ってしまうと、当たり前なことが述べられているだけかもしれませんよ。

生徒 「最初の『イオン結晶は、』から『結晶構造をとる。』までは、一般的な、イオン結晶の説明ですね。しかし、次の『陰・陽のイオンの価数が等しく、』から『4 配位の構造を下図に示す。』までは、さっぱり判りません」

先生  「間に『NaCl 型イオン結晶において、』とあるだろう。だから、ここでは、NaCl 型のイオン結晶のことだと考えればいいのさ。図(a)をよく見ながら黒丸の、紙面の手前側にも紙面の裏側にも、白丸があると想像してごらん、本 THEME の最初の表中の NaCl 型結晶の単位格子中のイオンの配置と同じだろう。ここでは、図(a)は、NaCl 型のイオン結晶を平面的にとらえていると考えればいいのさ」

生徒 「なるほど。『下図の白丸は』から『と定義する。』は読んだ通りですね。でも、次の『図(b)は、イオンを剛体と考え、』から『 r_0 の値は正方形の大きさと無関係に定まる。』までの部分もさっぱり判りません」

先生 「ここで r_0 は、“(NaCl 型のイオン結晶において)陰・陽両イオンも陰イオンどうしも互いに接した場合の陰イオン半径に対する陽イオン半径の比”だと述べられている。つまり、 r_0 は、NaCl 型のイオン結晶の限界半径比(『「イオン結晶」で用いる知識』の知識⑫と⑬を参照)ってわけだ」

生徒 「なるほど、では『イオン半径比 r が r_0 より大きい場合は、』から『安定な構造となるが、』までは、イオン半径比 $r >$ 限界半径比 r_0 であるときには、結晶は安定な構造をとると言っているのですね」

先生 「そうだね、『 r が r_0 より小さい場合は、』以降は、イオン半径比 $r <$ 限界半径比 r_0 であるときには、結晶は不安定な構造となると言っているわけだ」

生徒 「焦らずに何度も繰り返し読んで、少しずつ理解していくことにします」

知識の選択 「知識⑫ を用いる」

知識⑫

NaCl 型イオン結晶の限界半径比は、 $\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1$ である。

ただし、 $r_+ < r_-$ のとき

知識⑫ より、 $r_0 = \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2} - 1 = 1.414 - 1 = 0.414$

解答 4.14×10^{-1}

共有結合の結晶

「共有結合の結晶」で用いる知識

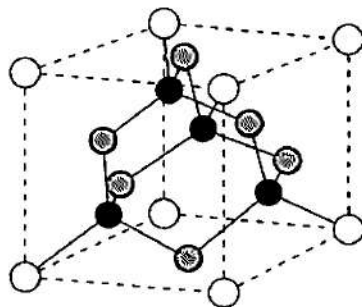
ダイヤモンド 単位格子中の 原子の配置(左) と 剛体球モデル(右)	
単位格子中の 原子の個数	知識⑯ $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 + 1 \times 4 = 8 (\text{個})$
最近接の原子の数 (配位数)	知識⑰ 4 個
原子間距離 (中心間距離)R と 単位格子の 一辺の長さl との関係	知識⑱ $4R = \sqrt{3} l$ 注：この図は左図の A点からB点に 向かってながめ たものである。

例題7 ダイヤモンド(密度)

ケイ素の結晶もダイヤモンドと同じ構造をもつ。ケイ素の場合、右図の単位格子の体積は $1.60 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$ である。ケイ素の原子量 28.09 を用いて、ケイ素の結晶の密度 (g/cm^3) を求めよ。小数点以下第3位を四捨五入して答えよ。

ただし、必要があれば次の数値を用いよ。

アボガドロ定数: $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$



図：ダイヤモンドの単位格子

白色で示した原子は単位格子の頂点に、青色で示した原子は単位格子の面上に存在する。

北大



言うにおよばずですが、金属の結晶やイオン結晶の密度の計算と、代入する数値のみが違うに過ぎませんね。

知識の選択 『知識⑨ と 知識⑯ を用いる』

知識⑨ 結晶の密度を求める式

$$d = \frac{\frac{M}{N} \times n}{l^3}$$

を用いれば計算できる。題意より、上式における $l^3 (= 1.60 \times 10^{-22})$, $M (= 28.09)$, $N (= 6.02 \times 10^{23})$ は明らかになっている。また、

知識⑯

ダイヤモンドの結晶の場合：単位格子中の原子の個数=8

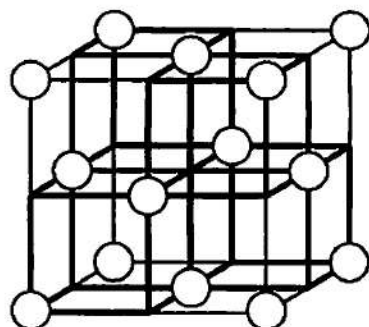
より、 $n=8$ も明らかである。よって、

$$d = \frac{\frac{M}{N} \times n}{l^3} = \frac{\frac{28.09}{6.02 \times 10^{23}} \times 8}{1.60 \times 10^{-22}} = 2.333 (\text{g/cm}^3)$$

解答 2.33 g/cm^3

例題 8 ダイヤモンド(原子間距離)

銅の結晶の立方体型単位格子は図のように、8個の等しい小さい立方体の集まりとみなせる。この小立方体の一つおきの中心(太線で示した小立方体の中心)に、1個ずつ計4個の塩化物イオンを配置することにより、新たに塩化銅(Ⅰ)の結晶の単位格子が導ける。さらに、この導かれた単位格子中のすべての銅イオンと塩化物イオンを炭素原子に置き換えると、ダイヤモンドの単位格子となる。ダイヤモンドの炭素-炭素結合距離は0.15 nmである。



問 ダイヤモンドの単位格子の一辺の長さ(nm)はいくらか。小数点以下第3位を四捨五入し、小数点以下第2位まで求めよ。 $\sqrt{3}=1.73$ とする。

岡山大



ダイヤモンドの単位格子に関しては、教科書や参考書を丁寧に読んだとしても、“どうもピンとこない”ことが多いですね。例えば、例題7の図をみても、“どうもピンとこない”ようです。では、この例題の記述はどうですか。繰り返し丁寧に読み返してみてください。きっと、ダイヤモンドの単位格子について光明が差すことでしょう。さて、それはそれとして、ここでは知識を活用して解いてみましょう。

知識の選択 『知識⑯ を用いる』

『ダイヤモンドの炭素-炭素結合距離は0.15 nmである。』とは、ダイヤモンドの原子間距離(中心間距離) R が0.15 nmであることを意味している。よって、単位格子の一辺の長さ l は、

知識⑯

$$4R = \sqrt{3} l$$

$$\text{より, } l = \frac{4}{\sqrt{3}} R = \frac{4}{3} \sqrt{3} R = \frac{4}{3} \sqrt{3} \times 0.15 = \frac{4}{3} \times 1.73 \times 0.15 = 0.346 (\text{nm})$$

となる。

解答 0.35 nm