

2 問題

《イオン結晶・ダイヤモンド型結晶》

イオン結晶のうち、陽イオンと陰イオンの個数の比が1:1の組成をもつ塩の結晶格子は、次の図1または図2の構造のものが多い。また、ダイヤモンドの結晶は図3の構造である。これに関して、下の問1～問3に答えよ。(25点)

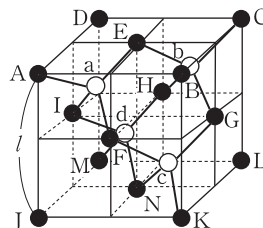
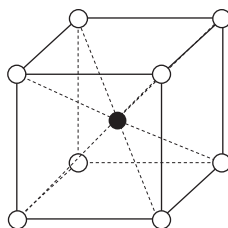
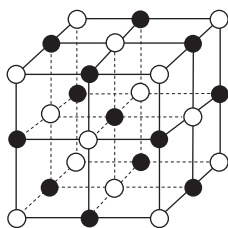


図1 塩化ナトリウム型結晶格子 図2 塩化セシウム型結晶格子 図3 ダイヤモンドの結晶格子
(図1, 2では○:陽イオン, ●:陰イオン, 図3では○, ●ともに炭素原子)

問1 図1, 図2のイオン結晶は、1個の陰イオンのまわりを陽イオンが取り囲み、同時に1個の陽イオンのまわりを陰イオンが取り囲んだ構造である。1個の陰イオンに最も近い位置にある陽イオンの数を、塩化ナトリウム型と塩化セシウム型のそれぞれについて答えよ。(6点)

こう考える!

図の中心の●に着目して数えてみよう。

問2 図1で示される塩化ナトリウムの結晶では、ナトリウムイオンと塩化物イオンは互いに接している。次の数値を用いて、(1), (2)の値を〔 〕内に示す単位で有効数字3桁で求めよ。

単位格子の一边の長さ; $5.64 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 原子量; $\text{Na} = 23.0, \text{Cl} = 35.5$

アボガドロ定数; $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ $5.64^3 = 180$

(1) ナトリウムイオンと塩化物イオンの中心間の最短距離 [cm] (4点)

こう考える!

図1では、 Na^+ と Cl^- の中心間の最短距離は、単位格子の一边の長さの $\frac{1}{2}$ である。

(2) 塩化ナトリウムの結晶の密度 [g/cm^3] (4点)

こう考える!

・単位格子中に含まれる原子の数

頂点; $\frac{1}{8}$ 個分 面の中心; $\frac{1}{2}$ 個分 辺の中心; $\frac{1}{4}$ 個分 内部; 1 個分

・結晶の密度 = $\frac{\text{単位格子の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\text{NaCl 1 単位の質量} \times \text{単位格子中の NaCl 単位の数}}{\text{単位格子の体積}}$

問3 ダイヤモンドの結晶格子では、面心立方格子に、図3のa～dの4個の原子が位置している。このa～dの中心は、単位格子の立方体を8等分した小さい立方体の中心であって、前後・左右・上下の方向にそれぞれ一つおきに存在する。この結晶格子について、単位格子の一辺の長さを l として、次の(1)～(3)に答えよ。

(1) 単位格子1個に何個分の原子が存在するか。(3点)

こう考える！

面心立方格子をつくるA～Nの● + 単位格子内部に存在するa～dの○

(2) 図3の単位格子内のA, E, F, Iおよびaの5個の原子は、どのような位置関係にあるか。「X～Zの3原子が正三角形をつくり、Wがその中心に位置する」のように、簡単に説明せよ。(4点)

(3) 格子内の原子の中心間の最短距離を、 l を用いた式で示せ。なお、無理数は根号を用いて表せ。(4点)

こう考える！

正四面体の中心は小立方体の中心でもあるので、中心間の最短距離は小立方体の体対角線の長さの $\frac{1}{2}$ に等しくなる。

解 答

問1 塩化ナトリウム型；6 塩化セシウム型；8

問2

(1) Na^+ と Cl^- の中心間の最短距離は、単位格子の一辺の長さの $\frac{1}{2}$ である。したがって

$$5.64 \times 10^{-8} \times \frac{1}{2} = 2.82 \times 10^{-8} \text{ [cm]}$$

答 $2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$

(2) 単位格子の頂点にある粒子は $\frac{1}{8}$ 個分が、面の中心にある粒子は $\frac{1}{2}$ 個分が、辺の中心にある粒子は $\frac{1}{4}$ 個分が、内部にある粒子は1個分が、それぞれ単位格子中に含まれる。したがって、単位格子に含まれるイオンの数は

$$\text{Na}^+(\text{○}) : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個分]}$$

$$\text{Cl}^-(\text{●}) : \frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4 \text{ [個分]}$$

答案作成のポイント

◀ Na^+ と Cl^- のイオン半径の和になる。

◀ 頂点	$\frac{1}{8}$ 個分	
面の中心	$\frac{1}{2}$ 個分	
辺の中心	$\frac{1}{4}$ 個分	
内部	1 個分	

これより、単位格子に含まれる NaCl は 4 単位である。NaCl (式量 58.5) 1 単位の質量はアボガドロ定数より $\frac{58.5}{6.02 \times 10^{23}}$ g なので、密度は次のように求められる。

$$\frac{\frac{58.5}{6.02 \times 10^{23}} \times 4}{(5.64 \times 10^{-8})^3} = \frac{58.5 \times 4}{6.02 \times 10^{23} \times 180 \times 10^{-24}} = 2.159 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

答 2.16 g/cm³

◀ 結晶の密度は、単位体積あたりに含まれる粒子(またはイオン対)の質量である。

問 3

(1) 8 個分

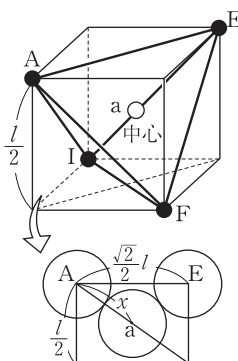
(2) A, E, F, I の 4 原子が正四面体をつくり、a がその中心(重心)に位置する。

(3) 格子内の 2 個の原子の中心間の最短距離は、(2)の正四面体の中心(a)と各頂点(A, E, F, I)の距離である。正四面体の中心と立方体の中心は一致しているので、立方体の体対角線の長さの $\frac{1}{2}$ が原子の中心間距離である。

$AE = \frac{\sqrt{2}}{2}l$ であるから、求める距離を x とおくと、次式が成り立つ。

$$(2x)^2 = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}l\right)^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \quad \therefore x = \frac{\sqrt{3}}{4}l$$

答 $\frac{\sqrt{3}}{4}l$



◀ 立方体の体対角線の長さが立方体の一辺の長さの $\sqrt{3}$ 倍であることから

$$2x = \frac{\sqrt{3}}{2}l$$

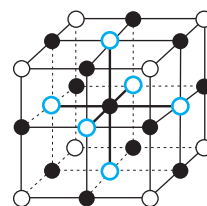
と考えてもよい。

解 説

問 1 塩化ナトリウム型の単位格子では、中心にある陰イオン(●)の前後・左右・上下に陽イオン(○)があるので、最近接のイオンの数は 6 である。

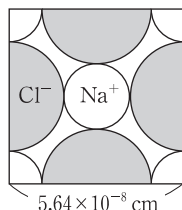
塩化セシウム型の単位格子では、立方体の中心に 1 個の陰イオン(●)があって、立方体の頂点(8カ所)に陽イオン(○)が位置し、接している。

補足



問2

- (1) 塩化ナトリウムの単位格子の面は右のように表されるので、 Na^+ と Cl^- の中心間距離は単位格子の一辺の長さ $5.64 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の $\frac{1}{2}$ に等しい。

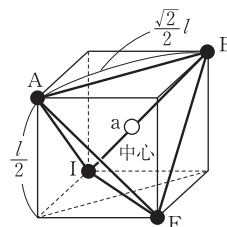


- (2)
$$\text{結晶の密度} [\text{g}/\text{cm}^3] = \frac{\text{単位格子中の NaCl の質量} [\text{g}]}{\text{単位格子の体積} [\text{cm}^3]}$$

$$= \frac{\text{NaCl 1 単位の質量} [\text{g}] \times \text{単位格子中の NaCl 単位の数}}{\text{単位格子の体積} [\text{cm}^3]}$$

問3

- (1) 面心立方格子では単位格子 1 個に 4 個分の粒子が含まれている。ダイヤモンド型の場合、さらに a~d の 4 個分が単位格子内にあるので、計 8 個分である。
- (2) 立方体の各面の対角線を順次つないでいくと正四面体ができる(右図)。このとき立方体と正四面体はその中心を共有している。つまり、単位格子の $\frac{1}{8}$ の小立方体(問題文の図3左上側)の中心に a の原子がある。AE と FI はそれぞれ上面と下面の対角線で、しかもねじれの関係にあるから、この 4 点を結ぶと、一辺の長さが $\frac{\sqrt{2}}{2}l$ の正三角形を 1 つの面とする正四面体ができ、その中心(重心)が a である。



◀ a は頂点 A, E, F, I から等距離にある。つまり立方体のどの頂点からも等距離にあり、立方体の中心でもある。

プラスα

問題文中の図3の結晶格子の●を陽イオン、○を陰イオンが占めると、図1、図2と同様、陽イオン：陰イオン=1：1の組成をもつ閃亜鉛型構造という結晶構造になる。

閃亜鉛型構造は、右図のような単位格子をもつ。●と○はそれぞれ面心立方格子をつくり、一方は他方を体対角線の方法にその長さの $\frac{1}{4}$ だけずらした位置を占め、各原子(イオン)には他種の原子(イオン)4個が正四面体をつくるように配位している。この結晶構造をとるものには、ZnS(閃亜鉛鉱)をはじめ、CuCl や HgS などがある。なお、●と○の占める位置がすべて同じ種類の原子によって占められると、本問のようにダイヤモンド型構造となる。

