医学部予備校ACE Academy

化学特講｜結晶格子

結晶格子の問題は、大きく2つに分けることができます。それは、

・金属の結晶格子
・イオンの結晶格子

です。金属の場合は1種類の元素しか登場しませんが（Na, Al, Znなど）、イオンの場合は2種類の元素が登場します（NaCl, CsCl, ZnSなど）。そこで、まずはシンプルな金属の結晶格子について勉強していきます。

§1. 金属の結晶格子

金属の結晶格子には3種類あり、金属によって決まっています。

① 体心立方格子
② 面心立方格子
③ 六方細密充填

それぞれの結晶格子に対して、問われるのは次の6つです。

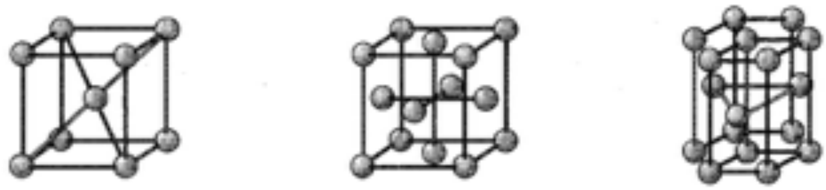
a. 単位格子中の原子の数
b. 配位数
c. aとrの関係（a：1辺の長さ、r：原子の半径）
d. 充填率
e. 結晶1cm3に含まれる原子の数（1辺の長さが与えられている前提で）
f. 原子量（1辺の長さと密度が与えられている前提で）

つまり、言ってしまえば「3種類×6つ=18個」の解き方さえ身につけてしまえばいいだけの話ではあります。とはいっても、ただ丸暗記しただけではちょっと捻られた問題が出されたときに手が出なくなってしまいます。よって、本質的な理解が必要です。

ただ、本質的な理解に必要なポイントは、たった一つしかありません。それは、

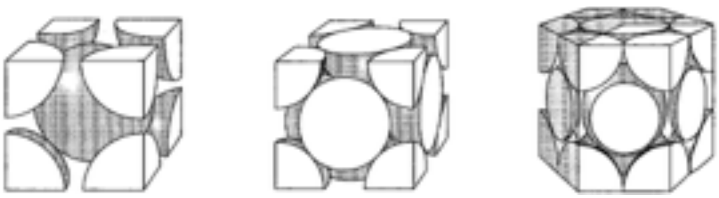
『串団子イメージ』を『ゼリーイメージ』に直すこと

です。『串団子イメージ』というのは、



などのイメージ図のことをいいます。
団子に串が刺さったようになっているので、このように呼ぶことにします。

一方、『ゼリーイメージ』というのは、



といった図のことをいいます。
フルーツがたっぷり入った透明なゼリーのようなので、このように呼びましょう。

結晶格子の問題は、『ゼリーイメージ』が添えられていたら簡単なものばかりです。しかし、それでは簡単で問題にならないということで、問題文中に掲載されているのは『串団子イメージ』であることが多い。

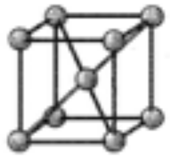
実際に代表的な6冊の問題集を調べてみたところ、60問中5問だけして問題文中に『ゼリーイメージ』が掲載されていなかったものの、その大半が解答・解説で『ゼリーイメージ』を掲載しています。

これが何を意味しているかというと、『串団子イメージ』から『ゼリーイメージ』に変換できるかどうかということです。変換できたら解けたも同然なのです。

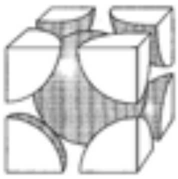
上記を念頭に置きながら読み進めてください。

§1-1. 金属結晶〜体心立方格子〜

体心立方格子では、次のような『串団子イメージ』が掲載されています。



これを、すぐさま『ゼリーイメージ』に直します。



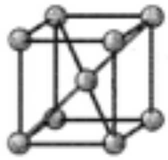
『ゼリーイメージ』を描くときのポイントは3つ。

① 真ん中に大きな丸1つ、角に1/8の丸
② 真ん中の大きな丸1つと、角の丸8つが接している
③ 角の丸同士は接していない

これを注意して描けば完成します。絵を描く作業なので慣れが必要ですが、慣れさえすれば簡単に描けるようになります。絵がニガテな人も、ここが正念場だと思って頑張るように。ちなみに、上記3つの注意点が頭に入っていれば、問題も簡単に解くことができるようになりますよ。では、
さっそく問題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題. とある金属の結晶構造を下に示す。1辺が0.29nm、密度は7.2g/cm3であった。これについて次の問いに答えよ。π=3.14, 2.9^3=24, アボガドロ定数NA=1.0×10^23, √3=1.73は使ってよい。



(1) この結晶格子を何というか？

(2) この結晶では、1個の原子を取り囲んでいる原子は何個か？

(3) この結晶格子には合計何個の原子が含まれているか？

(4) この金属の原子半径は何nmか？

(5) 充填率はいくらか？

(6) この金属の原子量はいくらか？

(7) この金属原子1個の質量は何gか？

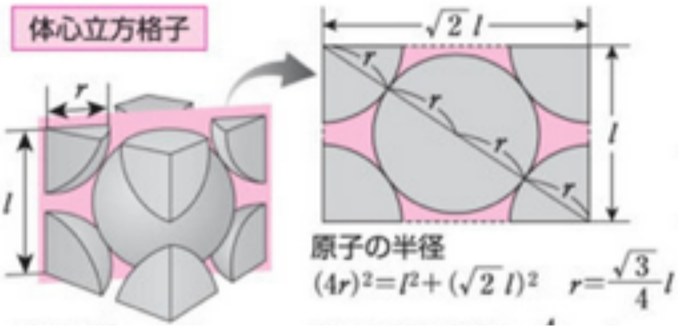
答え.

(1) 体心立方格子

(2) 絵を描くときの注意点②「真ん中の大きな丸1つと、角の丸8つが接している」が頭に入っているとすぐに答えがわかりますね。8つです。

(3) これは注意点①「真ん中に大きな丸1つ、角に1/8の丸」が頭に入っているとすぐにわかります。1+1/8×8＝2個です。

(4) 金属の原子半径を出すときは、注意点②「真ん中の大きな丸1つと、角の丸8つが接している」というのを思い出します。すると、対角線でこの立体を切ると、次のようになっていることがわかるはずです。



つまり、1辺の長さaと原子の半径rとの間には、

$4r=\sqrt{3}a$

という関係があることがわかります。
今回は、1辺の長さa=0.29nmだったので、

$4r=1.73\times 0.29\text{nm}$　$\therefore r\fallingdotseq 013\text{nm}$

となります。

(5)充填率は、体心立方格子だったら約68%であると決まっています。よって、これを暗記してしまえばいいといえばいいのですが、導出する過程をきちんと示させる問題が多いので、ここではきちんと導出できるようになっておきましょう。

さて、充填率とは、日本語にすると「結晶の体積に占める、原子の体積」のことで、次のような式で定義されます。

$$\frac{\text{原子の体積}}{\text{結晶の体積}}\times 100$$

ということは、濃度を求めるときと同じく（詳しくは『化学特講｜溶液の濃度』参照）、

① 結晶の体積を求める
② 原子の体積を求める
③ (②÷①)×100をする

という手順を踏めば良いですね。ただし、注意すべきことは、

具体的な数値を入れなくても、充填率は求められる

ということです。結晶格子の1辺の長さ・原子の半径に寄らず、どんな体心立方格子も充填率は約68%だと決まっています。ということは、具体的な数値がなくても充填率は求められるのです。その求め方をお示ししましょう。

「① 結晶の体積を求める」について。結晶格子の1辺の長さをaとすると、結晶の体積は

$$a^3$$

となりますね。①はこれで終わり。

「② 原子の体積を求める」については、1つの球の体積は $\frac{4}{3}\pi r^3$ で求められることは覚えておかなくてはなりません。僕は知らなかったのですが、「身(3)の上に心配(4π)があーる(r)さ(3乗)」と覚えるそうです。単位格子には原子が2個含まれているので、原子の体積は、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2 = \frac{8}{3}\pi r^3$$

となります。あとは「③　(②÷①)×100をする」から、

$$\frac{8}{3}\pi r^3 \times \frac{1}{a^3} \times 100 = \frac{8}{3}\pi \frac{r^3}{a^3} \times 100 \quad ・・・（★）$$

となります。ここまでは大丈夫だと思いますが、大事なのはここから。

体心立方格子はすべて、

4r=√3a

という関係があります。式を変形すると、

$$\frac{r}{a} = \frac{\sqrt{3}}{4}$$

ですね。これを（★）に代入すると、

$$\frac{8}{3}\pi \frac{r^3}{a^3} \times 100 = \frac{8}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \times 100$$

となり、数字だけとなりました。あとは、π=3.14を代入して計算すると、約68%となるのです。この流れは必ず習得してくださいね。

(6)「～を求めよ」と言われたら、その「～」をxと置くのが定石。よって、原子量を求めさせる問題では、原子量をxと置いて立式していきます。

原子量というのはどんな利用価値があるかというと、

「質量(g)÷原子量」をすることで、物質量(mol)が求められる

という価値があるのです。つまり、原子量がでてきたら、質量(g)を割りたいという気持ちにならなくてはいけません。

今、与えられているのは、「1辺が0.29nm、密度は7.2g/cm3」という条件だけ。ということは、1cm3あたりで考えれば、7.2gだということです。つまり、

1cm3あたりに $\frac{7.2}{x}(mol)$ の原子が含まれているということを意味しています。個数に直すと、

1cm3あたりに、$\frac{7.2}{x}\times 6.0\times 10^{23}$ 個の原子が含まれている

ということになります。一方、体心立方格子なので、

$(0.29)^3 nm$ あたりに、2個の原子が含まれている

ということもわかっています。この比が同じなので、

$$(0.29)^3 nm : 2 = 1cm^3 : \frac{7.2}{x}\times 6.0\times 10^{23}$$

ということになります。

あとは、nm3とcm3の単位を合わせなくてはいけません。

1cm=10mm=10000μm=10000000nm（=1.0×10^7nm）

ということから、両辺を3乗すると、

$$1cm^3 = 1.0\times10^{21}nm^3$$

となりますので、

$$(0.29)^3 nm^3 : 2 = 1.0\times10^{21}nm^3 : \frac{7.2}{x}\times6.0\times10^{23}$$

$$\therefore x = 51.8$$

となります。

(7) (6)で原子量を求めているので、その値を使えば簡単に答えは出ます。次のように。

6.0×10^23個：58g＝1個:xg

しかし、原子量を求める問題とセットで出題されるわけでは必ずしもないので、ここでは密度から求める方法をお伝えします。

今、1cm3あたりの重さは7.2gであることはわかっています。これを1個あたりの重さに変換したいのですが、どうしたらよいのかと考えます。

今、(0.29nm)^3あたりに2個の原子が含まれているということはわかっていますので、これが使えそうです。つまり、

$$1cm^3 : 7.2g = (0.29)^3 nm^3 : xg$$

として求められたxというのは、2個あたりの質量(g)だということになります。

(6)と同じように、$1cm^3 = 1.0\times10^{21}nm^3$ と単位を変換して、

$$1.0\times10^{21}nm^3 : 7.2g = (0.29)^3 nm^3 : xg$$

$$\therefore x = 1.73\times10^{-22}$$

となります。これが2個あたりの原子の質量(g)だったので、1個あたりは、

$$1.73\times10^{-22} \div 2 = 8.7\times10^{-23}$$

となります。わかりましたでしょうか？

＊＊＊

では、類題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題1. ナトリウムの結晶構造は、体心立方格子である。

⑴ ナトリウムの結晶の充填率を求めよ。どのように求めたのかも記せ。$\sqrt{3}$=1.73, π =3.14

⑵ ナトリウムより原子半径の大きいカリウム（体心立方格子）の充填率は、ナトリウムの充填率より大きいか、小さいか、それとも同じか。

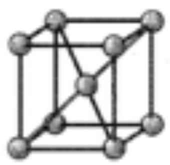
答え. (1)68%　(2)同じ

問題2. 体心立方格子の一辺の長さをaとすると、充填率は次式で表される。このとき、(i), (ii)に入る数字または文字を答えよ。

$$\frac{\frac{4}{3}\pi\cdot\left(\frac{(i)}{4}a\right)^3\cdot(ii)}{a^3}\times 100$$

答え. (i)$\sqrt{3}$　(ii)2

問題3. ナトリウムの結晶は、下図のように体心立方格子をとっている。ただし、単位格子の一辺の長さは0.43nm、密度は0.97g/cm3である。4.3^3=80



⑴ 1個のナトリウム原子に隣接する（最も近くにある）ナトリウム原子の数はいくつか。

⑵ この単位格子中に何個の原子が含まれているか。

⑶ ナトリウム原子1個の質量は何gか。

⑷ ナトリウムの原子量を求めよ。

答え. (1)8個　(2)2個　(3)3.9×10^-23g　(4)23

問題4. 金属である鉄の結晶は体心立方格子をつくっている。鉄の単位格子の一辺の長さを2.9×10^-8cm、原子量を56として、次の問いに答えよ。アボガドロ定数6.0×10^23 /mol、√2=1.41、√3=1.73とする。
(1) 単位格子中に含まれる原子の数を答えよ。
(2) 1cm3中に含まれる鉄原子の数を答えよ。
(3) 鉄の密度(g/cm3)を答えよ。
(4) 鉄原子の半径を求めよ。

答え.
(1)　2個
(2)「1cm3あたり・・・」と問われたら、「単位格子の体積cm3あたり～」をもとにして求めるのが結晶格子の問題の定石。よって、単位格子の体積(2.9×10^-8cm)^3中に2個あるので、1cm3中にはいくつあるかというと、

$$\left(2.9\times10^{-8}\right)^3 cm^3 : 2 = 1cm^3 : x$$

という比を解けばよい。これを計算すると、x=8.2×10^22個

(3)密度とは「物質1cm3の重さ」のこと。(2)が誘導になっていて、1cm3あたりに8.2×10^22個存在しているということは、1cm3あたりが何gかがわかれば求まります。

鉄原子は、6.0×10^23個で56gだということはわかっているので、では、8.2×10^22個では何gになるのかというと、

$$6.0\times10^{23} : 56g = 8.2\times10^{22} : x$$

$$\therefore x = 7.7g$$

ということなります。よって、密度は $7.7(g/cm^3)$ となります。

問題5. 鉄は現在最も多く生産されている金属であり、その密度は7.9g/cm3である。この金属元素では、単位格子は一辺を2.87×10^-8cmとする立方体である。この元素の原子量が56であるとし

て、その単位格子に含まれる原子の数を計算すると、いくつであるか。アボガドロ数を6.02×10^23として答えよ。

答え. ちゃんと計算して答えを出しましょう。鉄の結晶が体心立方格子であることを知っているからと言って「2個」と答えてはいけませんよ。「密度が出てきたら、とにかく体積(cm3)をかける」というのは『化学特講｜溶液の濃度』で言いました。ここでもそれをしていきましょう。

密度が7.9(g/cm3)ということなので、1cm3あたり7.9gであることがわかります。しかし、知りたいのは、(2.87×10^-8)^3cm3あたりの原子の数。そこで、1cm3あたり7.9gというのを、1cm3あたりに含まれる個数に直しましょう。

1cm3あたり7.9g

ということは、原子量56でわると、

1cm3あたり7.9/56(mol)

であることがわかります。1molで6.02×10^23個なので、7.9/56(mol)では、7.9/56×6.0×10^23個です。よって、

1cm3あたり7.9/56×6.0×10^23個

となります。あとは、結晶格子が(2.87×10^-8)^3cm3であるので、

$$1cm^3 : \frac{7.9}{56}\times 6.0\times 10^{23} = (2.87\times 10^{-8})^3 \mathrm{cm}^3 : \mathrm{x}$$

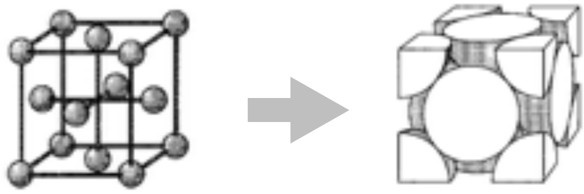
$$\therefore x = 2.0$$

となります。この解答の流れは、今後、結晶格子の問題で密度が問われたときには必ず使うものなのでものすごく大事。これから何回も出てきますので、数をこなしていく過程で覚えていきましょう。

§1-2. 金属結晶～面心立方格子～

続いて、面心立方格子の金属結晶について。こちらも体心立方格子のときと同じように、

ポイントは『串団子イメージ』を『ゼリーイメージ』にすること。



絵を描くときのポイントは次の3つです。

① 面の中心に1/4の丸、角に1/8の丸8つ

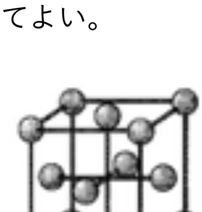
② 一番上の面の丸に注目しよう。この丸は、角の丸4つと接している。また、他の面の丸4つと接している。ちなみに、この丸は半分だけなので、残りの北半球もまた他の面の丸4つと接している

③ 角の丸同士は接していない

以上を念頭に問題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題. とある金属の結晶構造を下に示す。1辺が4.05×10-8cm、密度は2.7g/cm3であった。これについて次の問いに答えよ。π=3.14, 4.05^3=66, アボガドロ定数N_A=1.0×10^23, √2=1.41は使ってよい。



(1) この結晶格子を何というか？

(2) この結晶では、1個の原子を取り囲んでいる原子は何個か？

(3) この結晶格子には合計何個の原子が含まれているか？

(4) この金属の原子半径は何nmか？

(5) 充填率はいくらか？

(6) この金属の原子量はいくらか？

(7) この金属原子1個の質量は何gか？

答え.

(1) 面心立方格子

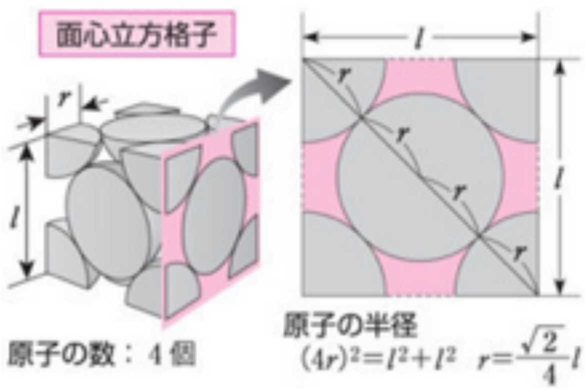
(2) 注意点②「一番上の面の丸に注目しよう。この丸は、角の丸4つと接している。また、他の面の丸4つと接している。ちなみに、この丸は半分だけなので、残りの北半球もまた他の面の丸4つと接している」が頭に入っていれば即答できる。答えは12個。これは暗記しなければなりません。

(3) 注意点①「面の中心に1/2の丸、角に1/8の丸」がわかっていれば、6×1/2+8×1/8=4個だということがわかります。

(4) 注意点②「一番上の面の丸に注目しよう。この丸は、角の丸4つと接している。」ということから、

$\sqrt{2}a=4r$

という関係があることがわかります。次の模式図を見てもそうなっているのがわかりますね。



r=4.05×10-8cmということから、

$$\frac{\sqrt{2}}{4}\cdot 4.05\times 10^{-8}=1.43\times 10^{-8}cm$$

であることがわかります。

(5)体心立方格子のときと同じく、面心立方格子であれば結晶の一辺の長さや原子の半径に関わらず、充填率は決まっています。体心立方格子のときと同じ手順でやると、分子は球の体積となりますが、球は4個含まれていることに注意して、

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

と表されますが、面心立方格子であれば、

√2a=4r

という関係を満たしているので、

$$\frac{r}{a} = \frac{\sqrt{2}}{4}$$

を代入すれば、

$$\frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 68\%$$

となります。

(6)密度が2.7g/cm3なので、1cm3あたり2.7gであることがわかります。ということは、原子量がxだとすると、1cm3あたり2.7/x(mol)だということがわかります。さらに、1cm3あたり2.7/x×6.0×10^23個となります。一方、(4.05×10-8)^3cm3あたり4個含まれているので、

$$1cm^3 : \frac{2.7}{x} \cdot 6.0 \times 10^{23} = \left(4.05 \times 10^{-8}\right)^3 cm^3 : 4$$

$$\therefore x = 27$$

(7)1cm3あたり2.7gであるということと、原子1個の質量(g)を繋げるためには、(4.05×10-8)^3cm3あたり4個含まれているということを使えばよいです。

1cm3あたり2.7gであるのに対し、(4.05×10-8)^3cm3がxgだとすると、そのxというのは4個あたりの重さだということになります。よって、

$$1cm^3 : 2.7g = \left(4.05 \times 10^{-8}\right)^3 cm^3 : xg$$

$$\therefore x = 1.78 \times 10^{-22}$$

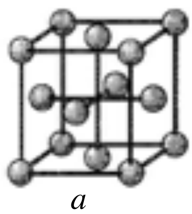
となります。以上のように、体心立方格子と同じ方法ですべて解くことができますね。

＊＊＊

では、類題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題1. アルミニウムは、下図のような単位格子をとる。



(1) 単位格子に含まれるアルミニウム原子は何個か。
(2) アルミニウムの原子半径をr(nm)として、単位格子の一辺の長さa(nm)を用いてrを表せ。
(3) アルミニウム原子のモル質量をM(g/mol)、アボガドロ定数をN_A(/mol)、単位格子の一辺の長さをa(cm)として、密度d(g/cm3)をM, N_A, aを用いて表せ。
(4) この単位格子の充填率は何%か。円周率π=3.14、$\sqrt{2}$=1.41

答え. アルミニウムが面心立方格子ということがわかったので、
(1) 4個
(2) $4r=\sqrt{2}a$
(3) 密度d(g/cm3)というのは「1cm3あたりの質量(g)」です。質量(g)があると、これをモル質量(g/mol/L)で割って物質量(mol)にしたくなる。よって、

1cm3あたり、d/M(mol)

ということがわかります。物質量(mol)がでてきたら、ここにアボガドロ定数N_Aをかけて、

1cm3あたり、d・NA/M個

ということになります。さて、アルミニウムは面心立方格子なので、

a^3cm^3 あたり、4個

ということがわかります。よって、これで立式すると、

$$1:\frac{d\cdot N_A}{M}=a^3:4$$

$$\therefore d=\frac{4M}{a^3N_A}$$

となります。

(4) 充填率の出し方はもう大丈夫ですか？

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3\times 4}{a^3}=\frac{16}{3}\pi\cdot\left(\frac{r}{a}\right)^3$$

と

$$\frac{r}{a}=\frac{\sqrt{2}}{4}$$

から、

$$\frac{16}{3}\pi\cdot\left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3=68\%$$

問題2. 金属Cuは面心立方格子構造をとる。以下に示す(1)~(6)の手順に従って、銅の原子半径を求めてみる。次の(1)~(6)に答えよ。銅の密度は8.95g/cm3であり、原子量は63.6である。また、アボガドロ定数6.0×10^23、√5=2.24、√8=2.83、3.52^3=43.6、3.62^3=47.4、4.02^3=65.0、4.58^3=96.1を使ってよい。

(1) 面心立方格子構造の単位格子中に存在する銅の原子数を求めよ。

(2) 単位格子中に存在する原子の質量はいくらになるか。有効数字3桁で記せ。

(3) 単位格子の容積はいくらになるか。有効数字3桁で記せ。

(4) この立方体の容積から、単位格子の一辺の長さ(a)を求めよ。有効数字3桁で記せ。

(5) 銅原子の半径をrとすると、一辺の長さaと半径rの関係はどのような式で表されるか。

(6) 結果として求まる、原子半径rの値を求めよ。有効数字3桁で記せ。

答え.

(1) 面心立方格子には4個存在することは、もう大丈夫ですね。

(2) 「単位格子中に存在する原子の質量」＝「4個のCu原子の質量」です。6.0×10^23個で63.6gということは、4個で何gかというと、

$$6.0\times10^{23}:63.6g=4:xg$$

$$\therefore x=4.24\times10^{-22}$$

(3) 単位格子の質量が4.24×10^-22gでxcm3だとしましょう。これは、銅が1cm3あたり8.95gであること（密度が8.95g/cm3であること）を使って、

$$4.24\times10^{-22}g:xcm^3=8.95g:1cm^3$$

$$\therefore x=4.74\times10^{-23}cm^3$$

(4) (3)がわかればこの問題は簡単です。

$$a^3=47.4\times10^{-24}cm^3$$

$$\therefore a=\sqrt[3]{47.4\times10^{-24}}=\sqrt[3]{47.4}\times10^{-8}=\sqrt[3]{3.62^3}\times10^{-8}=3.62\times10^{-8}$$

(5) 面心立方格子の場合、4r=√̄2aという関係を必ず満たしています。

(6) (4), (5)を使って、

$$4r=\sqrt{2}a$$

$$\Leftrightarrow$$

$$4r=1.41\times3.62\times10^{-8}$$

$$\therefore r=1.28\times10^{-8}cm$$

となります。

問題3. Auの結晶は面心立方格子をとっている。次の問いに答えよ。ただし、Auの原子量=197、アボガドロ定数=6.02×10^23、原子核間の最短距離=2.88×10^-8cm、√2=1.41とする。

(1) 配位数はいくらか。

(2) 金属原子は半径rの球で、互いに接触しているとすると、結晶中を原子が占めている空間の比率（充填率）はいくらか。

(3) 密度(g/cm3)はいくらか。

答え. 原子核間の最短距離とは2rのことです。つまり、r=1.44×10^-8cmということ。

(1) 配位数とは、接している原子の数。面心立方格子は12個だと決まっていますね。

(2) 面心立方格子の充填率の求め方は、

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

と

$$\frac{r}{a} = \frac{\sqrt{2}}{4}$$

から、

$$\frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 68\%$$

でしたね。

(3) 密度がx(g/cm3)だとしましょう。1cm3あたりで考えると、Auはx(g)です。すると、原子量197で割って、

1cm3あたりx/197(mol)

となります。次はアボガドロ定数をかけて、

1cm3あたりx×6.0×10^23/197個

だということになります。一方、金属の結晶格子中に、面心立方格子には4個の原子が含まれていることから、比を使ってxを求めたいと思います。金属の結晶格子の一辺は4r=√‾2aとr=1.44×10^-8cmということから、

$$\mathrm{a}=2\sqrt{2}r=2\times1.41\times1.44\times10^{-8}\mathrm{cm}=4.06\times10^{-8}\mathrm{cm}$$

となります。よって、

$$1cm^3:\frac{x\cdot6.0\times10^{23}}{197}=(4.06\times10^{-8})^3\mathrm{cm}^3:4$$

$$\therefore \mathrm{x}=19.4(\mathrm{g/cm}^3)$$

となるのです。

問題4. 銅Cuの結晶格子の原子配列は面心立方格子であり、その一辺の長さは3.62×10^-8cmである。この元素の原子量が63.5、アボガドロ数を6.02×10^23として、結晶の密度(g/cm3)を求めよ。

答え.
密度をx(g/cm3)としましょう。このように密度をx(g/cm3)とおくのは定石です。
とすると、1cm3あたりxgです。ということは、原子量63.5を使って、

1cm3あたりx/63.5(mol)

ということになります。さらにアボガドロ数6.02×10^23を使って、

1cm3あたりx・6.02×10^23/63.5個

含まれているということになります。一方、単位格子あたりでは、

$(3.62\times10^{-8})^3\mathrm{cm}^3$ あたり、4個

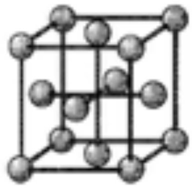
ですので、ここから比を用いて、

$$1cm^3 : \frac{x \cdot 6.0 \times 10^{23}}{63.5} = (3.62 \times 10^{-8})^3 \mathrm{cm}^3 : 4$$

$$\therefore x = 8.89$$

となります。

問題5. 下の図は、銀の結晶について示したものである。



(1) 単位格子に何個の銀原子が含まれるか。

(2) 1個の銀原子に隣接している他の銀原子は何個か。ただし、銀原子は球形で、最も近い原子は互いに接しているものとする。

(3) 単位格子の一辺の長さをa(cm)、銀の原子半径をr(cm)とするとき、aとrを用いて表す式を書け。

(4) 単位格子の一辺の長さをa(cm)、銀の原子量をM、アボガドロ定数をNとするとき、銀の密度d(g/cm3)を表す式を書け。

(5) 原子を球と考え、球が占めている体積の全体積に対する割合を充填率という。面心立方格子の充填率(%)を有効数字2桁で求めよ。√2=1.41

答え.

(1) 面心立方格子なので4個

(2) 面心立方格子では接する原子は12個

(3) 面心立方格子では、4r=√2が必ず成り立っています

(4) もう密度の出し方はわかりますね。1cm3あたりd(g)なので、原子量Mを使うと、

1cm3あたりd/M(mol)

となります。さらにアボガドロ定数Nを使えば、

1cm3あたりdN/M（個）

となります。さて、面心立方格子は、a^3(cm3)あたりに4個の原子が含まれているので、この比を立式すると、

$$1cm^3 : \frac{dN}{M} = a^3 cm^3 : 4$$

$$\therefore d = \frac{4M}{a^3 N}$$

(5) 面心立方格子の充填率の求め方は、

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

と

$$\frac{r}{a} = \frac{\sqrt{2}}{4}$$

から、

$$\frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 68\%$$

でしたね。

問題6. 体心立方格子と面心立方格子について。鉄は温度によって結晶形が変わり、907°Cまでをα鉄、907°C以上1390°Cまでをγ鉄、1390°C以上1535°C（融点）までをδ鉄という。それぞれの結晶の単位格子は、α鉄、δ鉄では、図A, γ鉄では図Bのようである。いずれの場合も、鉄の原子半径rは変化せず、各原子は最も近い距離にある原子と互いに接しているものとする。

(1) α鉄、γ鉄の単位格子中に含まれる鉄原子の数はそれぞれ何個ずつか。

(2) それぞれの単位格子の一辺の長さをa(cm), b(cm), 鉄原子の半径をr(cm)とするとき、aとrおよびbとrの関係式をそれぞれ示せ。

(3) 単位格子の体積中に含まれる原子の体積の割合（＝充填率）は、α鉄, γ鉄についてそれぞれ何%になるか。π=3.14, √2=1.41, √3=1.73

(4) α鉄からγ鉄へ結晶構造が変化した場合、γ鉄の密度はα鉄の何倍になるか。有効数字3桁で答えよ。

答え．α鉄は体心立方格子、γ鉄は面心立方格子であるので・・・

(1) α鉄：2個、γ鉄：4個

(2) 体心立方格子では4r=√3a、面心立方格子では4r=√2bを満たす

(3) 体心立方格子の充填率は、

$$\frac{8}{3}\pi r^3 \times \frac{1}{a^3} \times 100 = \frac{8}{3}\pi \frac{r^3}{a^3} \times 100$$

と

$$\frac{r}{a} = \frac{\sqrt{3}}{4}$$

から

$$\frac{8}{3}\pi \frac{r^3}{a^3} \times 100 = \frac{8}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3 \times 100$$

となります。一方、面心立方格子の充填率は、

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{r}{a}\right)^3$$

と

$$\frac{r}{a} = \frac{\sqrt{2}}{4}$$

から、

$$\frac{16}{3}\pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3 = 68\%$$

でしたね。

(4) α鉄とγ鉄の密度をそれぞれ出しましょう。α鉄の密度をd(g/cm3)、γ鉄の密度をe(g/cm3)とします。これまでも密度を出す際には、さらに原子量M、アボガドロ定数Nを使っていたので、ここでも使うことにしましょう。まずはα鉄について。

1cm3あたりd(g)

ですが、ここに原子量Mを使って、

1cm3あたりd/M(mol)

であることがわかります。さらに、アボガドロ定数Mを使えば、

1cm3あたりdN/M（個）

となります。さて、α鉄は体心立方格子なので、4r=√3aを満たします。よって、

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$

なので、

$$\left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 cm^3$$ あたり2個

だということがわかります。よって、

$$1cm^3 : \frac{dN}{M} = \left(\frac{4r}{\sqrt{3}}\right)^3 cm^3 : 2$$

$$\therefore d = \frac{3\sqrt{3}}{32} \cdot \frac{M}{Nr^3}$$

一方、γ鉄について。

1cm3あたりe(g)

ですが、ここに原子量Mを使って、

1cm3あたりe/M(mol)

であることがわかります。さらに、アボガドロ定数Mを使えば、

1cm3あたりeN/M（個）

となります。さて、γ鉄は面心立方格子なので、4r=√2bを満たします。よって、

$$b=2\sqrt{2}r$$

なので、

$\left(2\sqrt{2}r\right)^3 cm^3$ あたり4個

だということがわかります。よって、

$$1cm^3:\frac{eN}{M}=\left(2\sqrt{2}r\right)^3 cm^3:4$$

$$\therefore e=\frac{\sqrt{2}}{8}\cdot\frac{M}{Nr^3}$$

となります。あとは「γ鉄の密度はα鉄の密度の何倍か？」ということなので、

$$\frac{e}{d}=\frac{\frac{\sqrt{2}}{8}\cdot\frac{M}{Nr^3}}{\frac{3\sqrt{3}}{32}\cdot\frac{M}{Nr^3}}=\frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}}=1.09$$

問題7. 体心立方格子と面心立方格子について。
鉄の結晶は体心立方格子であり、25℃における単位結晶の一辺の長さは2.867Åである。この結晶を加熱すると面心立方格子へ変化する。その面心立方格子の916℃における単位格子の一辺の長さは3.647Åである。916℃における鉄の結晶の密度は25℃のときの密度の何倍か。ただし、
1Å=10^-8cmである。2.867^3=23.6、3.647^3=48.5

答え. 2.867Å=2.867×10^-8cm、3.647Å=3.647×10^-8cmである。
体心立方格子の密度をd(g/cm3)、面心立方格子の密度をe(g/cm3)とする。さらに、原子量をM、アボガドロ定数をNとします。密度を求めるにはこれで役者が揃いましたね。

まずは体心立方格子について。1cm3あたりd(g)なので、原子量Mを使って、

1cm3あたりd/M(mol)

となります。さらにアボガドロ定数Mを使って、

1cm3あたりdN/M（個）

となります。体心立方格子は、(2.867×10^-8)^3 cm3あたり2個なので、これを比で立式して、

$$1cm^3 : \frac{dN}{M} = (2.867\times10^{-8})^3 cm^3 : 2$$

$$\Leftrightarrow$$

$$1cm^3 : \frac{dN}{M} = 23.6\times10^{-24} cm^3 : 2$$

$$\therefore d = \frac{2M}{23.6\times10^{-24} N}$$

続いて、面心立方格子について。1cm3あたりe(g)なので、原子量Mを使って、

1cm3あたりe/M(mol)

となります。さらにアボガドロ定数Mを使って、

1cm3あたりeN/M（個）

となります。面心立方格子は、(3.647×10^-8)^3 cm3あたり4個なので、これを比で立式して、

$$1cm^3 : \frac{eN}{M} = (3.647\times10^{-8})^3 cm^3 : 4$$

$$\Leftrightarrow$$

$$1cm^3 : \frac{eN}{M} = 48.5\times10^{-24} cm^3 : 4$$

$$\therefore e = \frac{4M}{48.5\times10^{-24} N}$$

問われているのは「916°Cにおける鉄の結晶の密度は25°Cのときの密度の何倍か」なので、

$$\frac{e}{d} = \frac{\dfrac{4M}{48.5\times10^{-24} N}}{\dfrac{2M}{23.6\times10^{-24} N}} = \frac{\dfrac{4}{48.5\times10^{-24}}}{\dfrac{2}{23.6\times10^{-24}}} = \frac{4\times23.6}{2\times48.5} = \frac{94.4}{97} = 0.973$$

となります。

問題8. 次の文章を読み、(ア)〜(カ)に適当な数字および式を入れよ。

　結晶構造がわかっている金属の原子半径や密度から原子量を求めることができる。着目する金属の密度をd、原子半径をr, アボガドロ定数をNとする。また、原子は球であるとし、結晶内ではもっとも近くにある原子同士が接しているとする。金属の結晶が体心立方格子をとる場合、単位格子の一辺は(ア)である。このとき、単位格子あたりの原子の数は(イ)個であるので、この金属の原子量は(ウ)となる。また、金属の結晶が面心立方格子をとる場合は、単位格子の一辺は(エ)である。単位格子あたりの原子の数は(オ)個であるので、この金属の原子量は(カ)となる。

答え. これまでの総復習となるのでノーヒント。

(ア) $\frac{4\sqrt{3}r}{3}$　(イ) 2　(ウ) $\frac{32\sqrt{3}Ndr^3}{9}$　(エ) $2\sqrt{2}r$　(オ) $4\sqrt{2}Ndr^3$

§1-3. 金属結晶～六方最密充填～

体心立方格子や面心立方格子と比べて、六方最密充填は出題数が少ないです。しかし、こちらも必ずできるようになっておく必要があります。

六方最密充填について問われるのは、次の5つです。**これさえマスターしておけばよいです。**

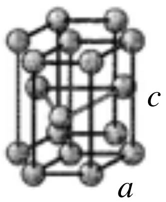
d. 結晶構造に含まれる原子の個数
e. 配位数
f. 六角形の一辺の長さaと半径rの関係
g. 結晶構造の体積
h. 密度(g/cm3)

また、六方最密充填の場合、構造が複雑だということと、絵を描くメリットがそれほどないため、『串団子イメージ』はそのままにして解いていって大丈夫です。

では、具体的な問題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題. マグネシウムの結晶は、下図のような六方最密構造をとっている。以下の各問いに答えよ。



(1) 右図に示した結晶格子に含まれるマグネシウム原子の数を求めよ。
(2) 1個のマグネシウム原子の周囲に何個の最近接のマグネシウム原子があるか。
(3) マグネシウム原子の半径rを、図中のaまたはcを使って表せ。
(4) マグネシウムの結晶格子は、正六角柱でa=0.32nm, c=0.520nmであるとする。この結晶格子の体積(cm3)を求めよ。1nm=1×10^-9m, √2=1.41, √3=1.73
(5) マグネシウムの結晶の密度は何g/cm3か。Mg=24.3, アボガドロ定数N_A=6.0×10^23

答え.

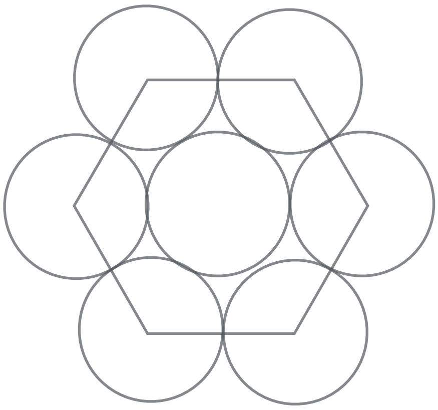
(1)「”六”方最密充填だから6個！」と覚えてしまって構いません。一応、理屈としては、1/6が各頂点(12個）にあり、1/2が上下面（2枚）にあり、丸々1つが内部に3つあるので、

$1/6 \times 12 + 1/2 \times 2 + 1 \times 3 = 6$個

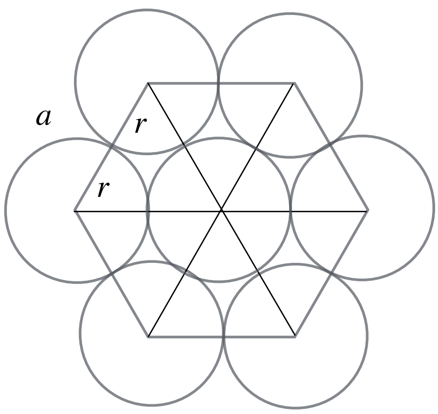
図で確認してみてくださいね。

(2) 六方最密充填は、面心立方格子と充填率が同じです。どちらもぎっしり詰まっている。ただし、少しだけ構造が異なっているもの。同じだけぎっしり詰まっているので、最近接の原子の数も面心立方格子と同じなのです。よって、12個

(3) 上の面に注目してください。これは、次のようになっています。

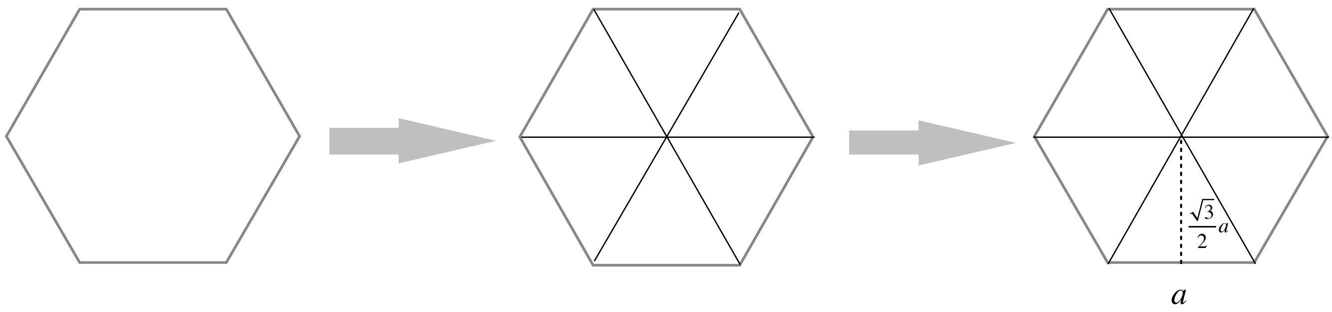


そして、六角形を次のように6つの三角形に分けると、2r=aという関係があることが一目でわかります。よって、六方最密充填には、2r=aという関係があるのです。



(4) 「体積＝底面積×高さ」ですので、①底面積を出し、②高さを出す、という手順で進めましょう。

①底面積についてですが、六角形を次のように6つの三角形に分けます。
すると、1つの三角形は、底辺がa、高さが√3a/2であることがわかります。



よって、六角形の面積は、

$$a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \frac{1}{2} \cdot 6 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$$

となるため、体積は、

$$\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \cdot c = \frac{3 \cdot 1.73}{2} \cdot \left(0.32 \times 10^{-8} cm\right)^2 \cdot 0.52 \times 10^{-8} cm = 1.38 \times 10^{-22} cm^3$$

と求められます。

(5) 体心立方格子、面心立方格子のときと、求め方は全く同じ。
まずは分子に当たる「原子の占める体積」を出しましょう。原子が6つあることに注意すると、

(5) 結晶の密度を求める方法は、もう大丈夫ですね。密度をd(g/cm3)とおくと、1cm3あたりd(g)であることになります。ということは、原子量24.3を使って、

1cm3あたりd/24.3(mol)

ということになります。さらにアボガドロ定数を使って、

1cm3あたりd×6.0×10^23/24.3（個）

の原子が含まれていることになります。さて、マグネシウムは単位格子において

1.38×10^-22 cm3あたり、6個

の原子が含まれていることがすでにわかっているので、これを使って比を立式すると、

$$1cm^3 : \frac{d \cdot 6.0 \times 10^{23}}{24.3} = 1.38 \times 10^{-22} cm^3 : 6$$

$$\therefore d = 1.76(g / cm^3)$$

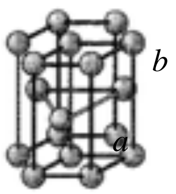
となるのです。

＊＊＊

では、類題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題. ある金属の結晶は、原子を球とみなしたとき図に示すような結晶構造をもつ。



(1) 図の結晶構造に含まれる原子の個数を求めよ。

(2) 各辺の長さを図のようにa(cm), b(cm)としたとき、原子の半径をaまたはbで表せ。

(3) 結晶構造の体積に対する原子の体積が占める割合を充填率という。円周率をπとして、図の結晶構造の充填率を表す式を書け。

(4) この金属の原子量をM, アボガドロ定数をNとして、この金属の結晶の密度(g/cm3)を表す式を書け。

答え.

(1) “六”方最密充填なので、6個！

(2) 2r=a　∴r=a/2

(3) ①原子の体積を出す、②単位格子の体積を出す、という手順で進めればよいですね。

①原子の体積は、単位格子あたり原子が6つ含まれていることに注意すると、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times 6 = 8\pi r^3$$

と、表せます。ただし、rは問題文中で与えられた文字ではないので、r=a/2を代入して、

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times 6 = 8\pi r^3 = 8\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3$$

と、なります。②単位格子の体積は、底面積（ $a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}a \cdot \frac{1}{2} \cdot 6 = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2$ ）と高さ（ c ）から、

$$\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c$$

と表せます。以上から、充填率は、

$$\frac{8\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{\frac{3\sqrt{3}}{2}a^2c} \times 100 = \frac{200\sqrt{3}a\pi}{9b}(\%)$$

と表されるのです。

(4) 密度(g/cm3)は再三やってきたので省略。答えは $\frac{4\sqrt{3}M}{3a^2bN}$

＊＊＊

§2. イオン結晶

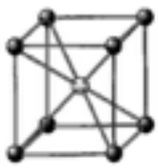
これまでは金属結晶の結晶構造について勉強してきましたが、ここからはイオン結晶の結晶構造について勉強していきます。

一番最初にお話したように、金属結晶の場合は1種類の元素（Fe, Zn, Cu, Alなど）を扱えばよかったですし、結晶構造は3種類（体心立方格子、面心立方格子、六方最密充填）だけ勉強をすればいいので、とてもシンプルで簡単でした。

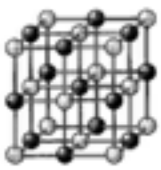
しかし、イオン結晶の場合は基本的に2種類以上の元素が出てきます。なので、ちょっとだけ話が複雑になる。しかも、結晶構造も3種類だけでなく、出題事例だけでいくと6種類あるのです。

ちょっと嫌気が差しますよね・・・残念なことに、結晶構造については金属結晶よりイオン結晶の方がよく出題されます。金属結晶で学んだことはイオン結晶を学ぶ上での基盤になりますので、学んだことを思い出しながら進めていってください。

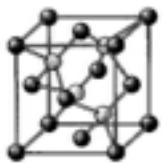
さて、イオン結晶で出題事例のある6種類の結晶とは、次のようなものです。



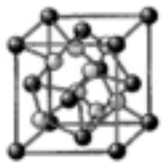
$CsCl$ 型
（塩化セシウム型）



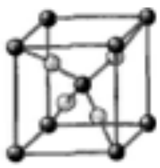
$NaCl$ 型
（塩化ナトリウム型）



$CuCl$ 型
（閃亜鉛鉱型）



CaF_2 型
（ホタル石型）

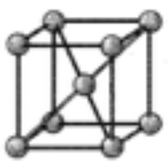


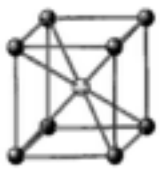
Cu_2O 型
（酸化銅（Ⅰ）型）

順に見ていきましょう。

§2-1. イオン結晶～CsCl型～

CsCl型は見たとおり、体心立方格子と構造は同じです。違いは、真ん中の元素と角にある元素が異なる元素であるということです。比較のため、いかに並べて記載しますね。



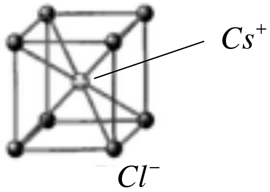


$CsCl$ 型
（塩化セシウム型）

では、具体的な問題を解いて理解を深めましょう。金属結晶の体心立方格子との違いを意識しながら進めると、より理解しやすくなります。

＊＊＊

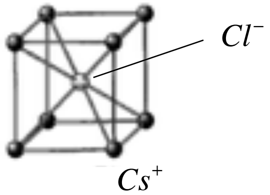
問題. CsClの結晶の単位格子を下図に示した。これについて、以下の(1)~(5)に答えよ。ただし、単位格子の一辺の長さを0.41nmとする。CsCl=168.5, アボガドロ定数6.0×10^23



(1) Cs+のまわりのCl-、Cl-のまわりのCs+はそれぞれ何個か。
(2) 単位格子中のCs+, Cl-はそれぞれ何個か。
(3) Cl-の半径を0.17nmとすると、Cs+の半径は何nmか。
(4) CsClの結晶1molの体積は何cm3か。4.1^3=69
(5) CsClの結晶の密度は何g/cm3か。

答え.
(1) 体心立方格子について、中心の原子に注目したとき、それに接している原子の数は8つでした。
CsCl型でも同じく、Cs+に注目したとき、それに接しているCl-原子の数は8つです。

では、Cl-に接しているCs+はどうでしょうか？
今回、与えられている図はたまたまCs+が中心となっていますが、Cl-を中心にして考えた場合も、次のような図になります。Cs+とCl-は構造的に等しいのです。今回の図がたまたまCs+を中心にして描かれているだけであって。



よって、Cl-の周りに存在しているCs+も8つ、というのが答えです。

⑵ 体心立方格子では、単位格子中に含まれている原子の数は、

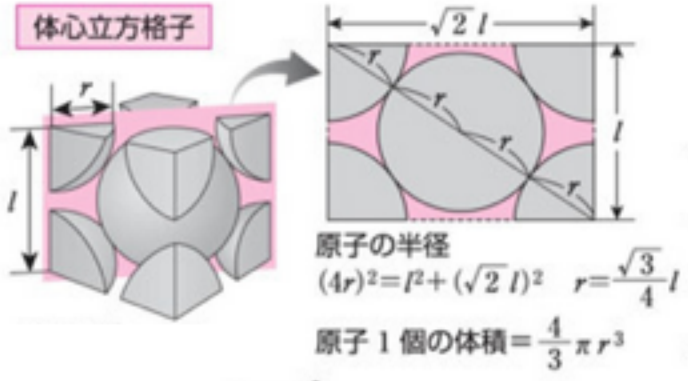
「中心に丸1つ、8つの角に1/8」

ということで、1+8×1/8=2個でしたが、CsCl型では

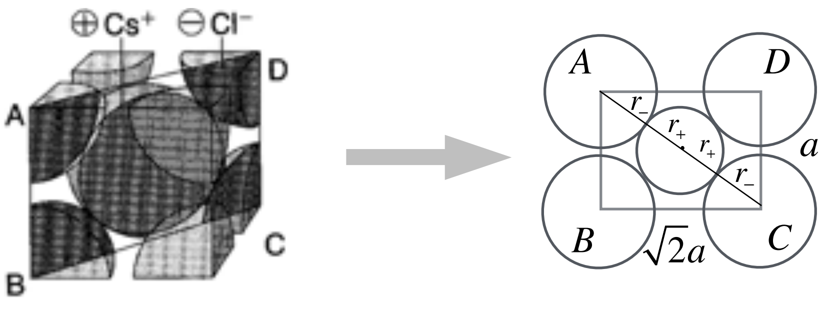
「中心に丸1つ（Cs+）、8つの角に1/8（Cl-）」

となっているので、それぞれ1個ずつ含まれているというのが答えです。

⑶ 金属結晶の体心立方格子では、一辺の長さaと半径rの関係を求める際には、結晶格子を対角線で切ればよかったですね。



同じく、CsCl型でも対角線で切ります。
違う点としては、Cs+とCl-の半径の大きさが違うので、それぞれr+, r-とすると、次のような関係にあるということ。



これを立式すると、

$$\sqrt{3}a = 2r_- + 2r_+$$

$$\therefore r_+ = \frac{\sqrt{3}a - 2r_-}{2} = \frac{1.41 \cdot 0.41nm - 2 \cdot 0.17nm}{2} = 0.12nm$$

となります。体心立方格子のときとほとんど同じですね。

このように、CsCl型でも『ゼリーイメージ』が描けるようになっておくことはとても重要です！

⑷ 1molあったら、それは6.0×10^23個のことだとすぐに気づかないといけません。個数と体積について今わかっているのは、単位格子にはCsClが1個含まれていて、その体積が、

$$(0.41nm)^3 = (4.1)^3 \times 10^{-3} nm^3 = 6.9 \times 10^{-2} nm^3$$

であるということ。これを使えば、

$$1 : 6.9 \times 10^{-2} nm^3 = 6.0 \times 10^{23} : x$$

$$\therefore x = 4.14 \times 10^{22} nm^3$$

となります。求められている単位はcm3ですので、

$$1cm = 10mm = 10000\mu m = 10000000nm (= 1.0 \times 10^7 nm)$$

から、両辺を3乗して、

$$1cm^3 = 1.0 \times 10^{21} nm^3$$

となるので、$41.4cm^3$ が答えとなります。

⑸ 密度の求め方もこれまでと同じ。そう、まずは密度をd(g/cm3)とおくのですね。これは

1cm3あたりd(g)

ということを意味していて、ここに原子量CsCl=168.5を使えば、

1cm3あたりd/168.5(mol)

となり、さらにアボガドロ定数6.0×10^23を使えば、

1cm3あたりd×6.0×10^23/168.5（個）

となります。体積 $(0.41nm)^3=(4.1)^3\times10^{-3}nm^3=6.9\times10^{-2}nm^3$ あたりにCsClが1個含まれているので、

$$1cm^3:\frac{d\cdot6.0\times10^{23}}{168.5}=6.9\times10^{-2}nm^3:1$$

と立式できます。 $1cm^3=1.0\times10^{21}nm^3$ を使って単位を揃えると、

$$1.0\times10^{21}nm^3:\frac{d\cdot6.0\times10^{23}}{168.5}=6.9\times10^{-2}nm^3:1$$

$$\therefore d=4.1(g/cm^3)$$

となります。

＊＊＊

どうでしたか？　体心立方格子についてきちんと理解できていると、CsCl型も難しくないはずです。では、類題を解きましょう。

＊＊＊

問題. 下図について、次の(1)~(5)に答えよ。

(1) 図に示されたCsCl単位格子中において、Cs+およびCl-は、イオン半径がそれぞれ、1.89×10^-8cmと1.67×10^-8cmの剛球体として考えると、CsCl単位格子の一辺の長さは何cmとなるか（有効数字2桁）。$\sqrt{3}$=1.73

(2) この単位格子中に、Cs+とCl-はそれぞれ何個ずつ存在するか答えよ。

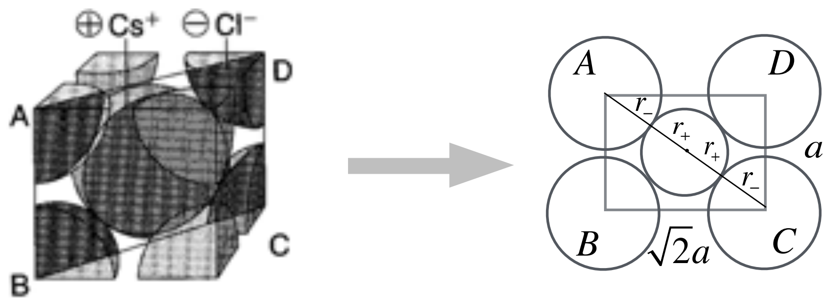
(3) (1)で求めた単位格子の体積中で、Cs+とCl-が占める体積の割合（充填率）は何%か（有効数字2桁）。ただし、Cs+とCl-の体積は、それぞれ2.83×10-23cm3, 1.95×10-23cm3であるとせよ。4.1^3=69

(4) 1cm3の体積をもつCsCl結晶中には、Cs+とCl-は、それぞれ何個ずつ存在するか（有効数字2桁）。

(5) 塩化セシウム結晶の密度は、何g/cm3であるか（有効数字2桁）。CsCl=168.5

答え.

(1) 対角線で切ると次のようになるので、一辺の長さaと、Cs+の半径r+, Cl-の半径r-の関係は、



$$\sqrt{3}a = 2r_- + 2r_+$$

$$\therefore a = \frac{2r_- + 2r_+}{\sqrt{3}} = \frac{2\cdot 1.89\times 10^{-8}\text{cm}+2\cdot 1.67\times 10^{-8}\text{cm}}{1.73} = 4.1\times 10^{-8}\text{cm}$$

となります。

(2) これはもう大丈夫ですよね。1個ずつです。

(3) CsClが占める体積は

2.83×10-23 cm3 + 1.95×10-23 cm3=4.78×10^-23 cm3

であり、結晶格子の体積も、

$$a^3 = \left(4.1\times 10^{-8}\text{cm}\right)^3 = 6.9\times 10^{-23}cm^3$$

とすぐに求められますので、これを用いて、充填率(%)は、

$$\frac{4.78\times 10^{-23}\ \text{cm}^3}{6.9\times 10^{-23}cm^3}\times 100 = 69\%$$

⑷「1cm3あたり・・・」と問われたら、「単位格子の体積cm3あたり～」をもとにして求めるのが結晶格子の問題の定石。

単位格子の体積　$a^3=\left(4.1\times10^{-8}\mathrm{cm}\right)^3=6.9\times10^{-23}cm^3$ 中には、Cs+もCl-も1個ずつ含まれているので、1cm3中にはどれだけ含まれているかというと、比を使えば求められますね。

$$6.9\times10^{-23}cm^3:1=1cm^3:x$$

$$\therefore x=1.4\times10^{22}$$

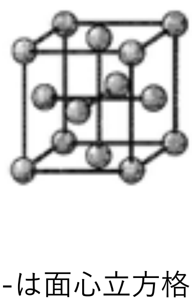
⑸ また密度の問題。密度をd(g/cm3)とおいて今まで通りのやり方で解きましょう。解説は省略。答えは、4.0(g/cm3)

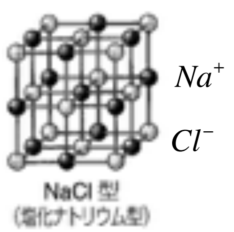
＊＊＊

§2-2. イオン結晶～NaCl型～

次は、結晶格子の問題においてもっとも出題頻度の高いNaCl型について見ていきます。
これは金属結晶の面心立方格子についての知識をベースとして進めるとより理解が深まります。

なぜなら、NaCl型というのは、Cl-が面心立方格子の構造をベースとしながら、結晶の真ん中と各辺にNa+が加わった構造だからです。以下に並記するので確認してみてください。



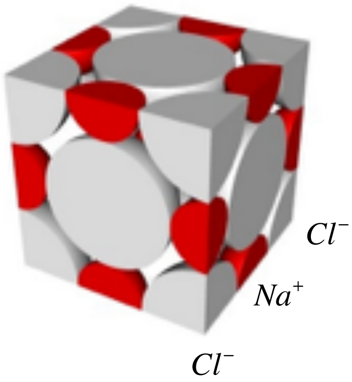


Cl-は面心立方格子で配置されているので、単位格子中に4個含まれています。
一方、Na+はどうでしょうか？　真ん中に1つ、そして12本ある各辺に1/4の原子が存在しているので、1+4×1/4=4個存在していますね。

補足：このような数え方をしなくても、Cl-の数さえ知っていれば、NaClはNa+とCl-が1:1で結合しているので、4個とわかります。

ということで、NaCl型の単位格子には、Na+, Cl-がそれぞれ4個ずつ含まれているということがわかりました。

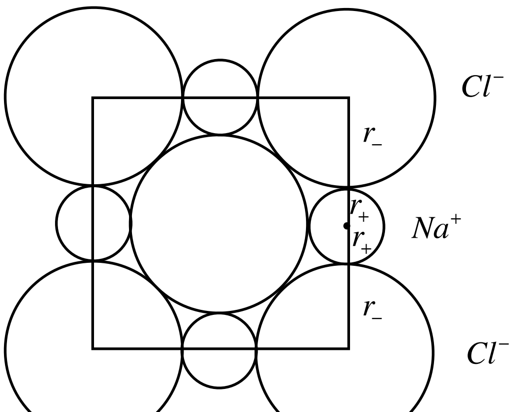
さて、NaCl型でも『串団子イメージ』を『ゼリーイメージ』に変換できるようになっておく必要があります。



描くときのポイントは、次の2つです。

① まずは面心立方格子と同じようにCl-描く
② 各辺に、隣り合うNa+とCl-が接するように、Na+を書き足す

特に②が重要。よりわかりやすくするため、真正面から見た絵も載せておきます。



このように、各辺の上で、Na+とCl-が隙間なく接しているのです。

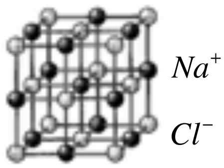
補足：この絵ではCl-どうしが接していますが、接していない場合もあります。

これが頭に入っていると、たいていの問題は解けます。

では、具体的な問題を解いて勉強していくことにしましょう。

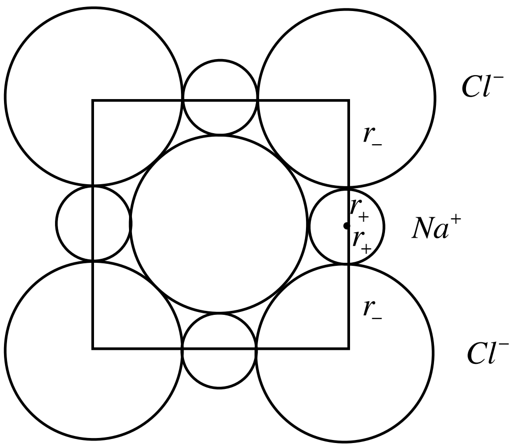
＊＊＊

問題. 塩化ナトリウムの結晶はナトリウムイオンと塩化物イオンがそれぞれ図のように交互に並んで立方格子を作っている。これが塩化ナトリウムの単位格子である。次の各問いに答えよ。
Na=23.0, Cl=35.5, アボガドロ定数=6.0×10^23



(1) ナトリウムイオンと塩化物イオンのイオン半径をそれぞれ0.095nm, 0.186nmだったとき、塩化ナトリウムの単位格子の1辺の長さは何nmであるか。
(2) 塩化ナトリウムの単位格子にはナトリウムイオンと塩化物イオンがそれぞれ何個含まれるか。
(3) 1つのNa+のまわりのイオンに注目すると、代位近接、第二近接、第三近接にあるイオンは何イオンで何個あるか。
(4) 塩化ナトリウムの結晶の密度は何g/cm3か。

答え.
(1) 次のように、Na+とCl-は各辺で隙間なく存在しています。



補足：この絵ではCl-どうしが接していますが、接していない場合もあります。

よって、辺の長さaと、Na+, Cl-それぞれの半径r+, rには、

$$a = 2r_{-} + 2r_{+}$$

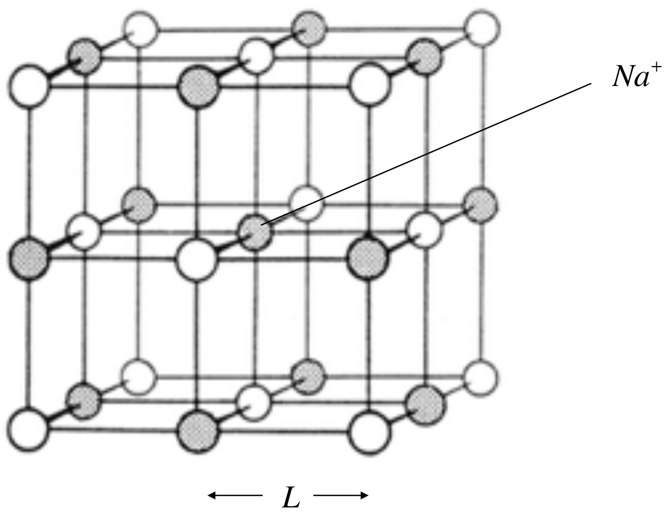
の関係があることがわかります。ということで、

$$a = 2 \cdot 0.186nm + 2 \cdot 0.095nm = 0.562nm$$

が答えです。

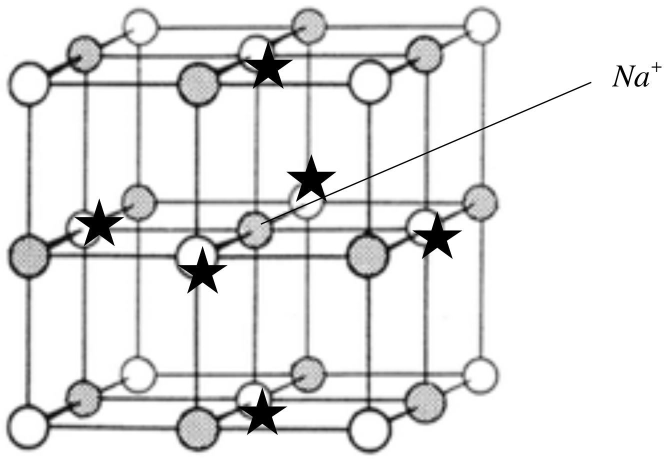
(2) これは暗記問題。Cl-は面心立方構造をしているので4個。Na+も同じだけ含まれているので4個。

(3) まず言葉の意味についてですが、第一近接とは「1番近い」ということ。第二近接とは「2番目に近い」、第三近接とは「3番目に近い」ということ。さて、中心のNa+に注目しましょう。

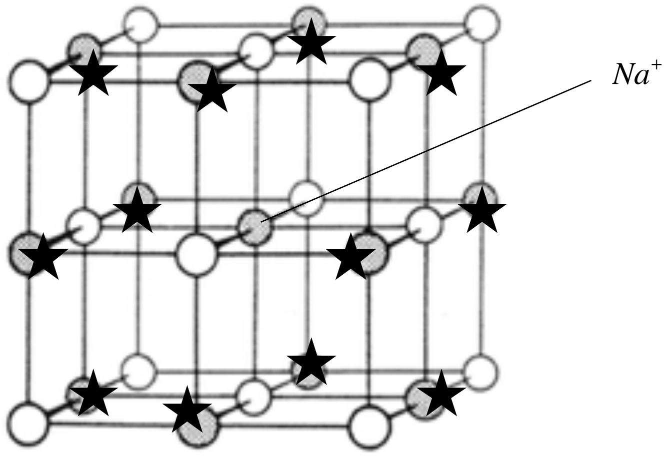


このNa+から一番近いのは、距離がLの原子。
つまり、次の図中の★がついた原子がそれにあたります。

すなわち、6つのCl-原子が第一近接の原子です。

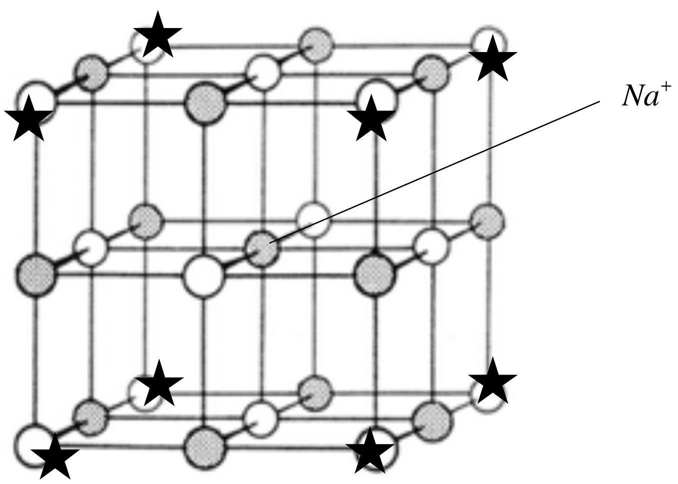


続いて第二近接ですが、それは**中心のNa+から√2Lの位置にある原子**。つまり、次の図中の★がついた原子です。



ということで、自身をのぞくすべてのNa+（12個）ということになります。

最後に、第三近接ですが、それは**中心のNa+から√3Lだけ離れた原子のこと**。よって、次の図中の★のついたものがそれにあたります。



第一近接でも第二近接でもない、残りのCl-8個がそれにあたります。
（角の原子8個、と覚えても良いでしょう）

⑷ 結晶格子の問題で密度が求められたら、密度をd(g/cm3)とおくのが定石。

1cm3でd(g)

なので、式量NaCl=58.5を使って、

1cm3でd/58.5(mol)

さらにアボガドロ定数6.0×10^23を使えば、

1cm3でd×6.0×10^23/58.5（個）

となります。さて、この結晶格子は、(0.562nm)^3の体積中に、NaClが4個含まれているので、次のような式が成り立ちます。よって、

$$1cm^3 : \frac{d \cdot 6.0\times 10^{23}}{58.5} = (0.562nm)^3 : 4$$

$$\therefore d = 2.19(g/cm^3)$$

今までとやり方は同じ。気をつけなければならないのは、Na+とCl-が4個ずつだからといって、NaClの個数を8個などにしないこと。それくらいです。

＊＊＊

では、別の類題も解いてみましょう。

＊＊＊

問題. NaClの結晶の単位格子の一辺は0.56nmである。Na=23.0, Cl=35.5, アボガドロ定数=6.0×10^23

(1) 単位格子中のNa+, Cl-の数はそれぞれいくつか。

(2) 単位格子中のNa+, Cl-の質量は合計何gか。

(3) 単位格子の体積は何cm3か。5.6^3=180

(4) NaClの結晶の密度は何g/cm3か。

答え.

(1) 4個ずつ

(2) 「単位格子中のNa+, Cl-の質量」は、言い換えると「4個のNa+, Cl-の質量」ということ。問題文中に与えられた情報「Na=23.0, Cl=35.5, アボガドロ定数=6.0×10^23」があれば、1個あたりの質量は求められます。そもそも原子量とは、6.0×10^23個あたりの質量(g)のこと。ということは、

Na+ 1個あたりの質量(g)： $\frac{23.0}{6.0\times10^{23}}g$

Cl-　1個あたりの質量(g)： $\frac{35.5}{6.0\times10^{23}}g$

と、なりますね。よって、

Na+ 4個あたりの質量(g)： $\frac{23.0}{6.0\times10^{23}}\times4g=1.5\times10^{-22}$

Cl- 4個あたりの質量(g)： $\frac{35.5}{6.0\times10^{23}}\times4g=2.4\times10^{-22}$

となります。

(3) 1辺の長さが0.56nmなので、

$$(0.56)^3nm^3=(5.6)^3\times10^{-3}nm^3=1.8\times10^{-1}nm^3$$

となります。求められている単位はcm3ですので、

$$1cm=10mm=10000\mu m=10000000nm(=1.0\times10^7nm)$$

から、両辺を3乗して、

$$1cm^3=1.0\times10^{21}nm^3$$

となるので、$1.8\times10^{-22}cm^3$ が答え。

(4) 2.2(g/cm3)

＊＊＊

他の類題も解いてみましょう。

＊＊＊

問題1. NaClの結晶の単位格子の一辺の長さaを、Na+, Cl-の半径r, Rを用いて表せ。
答え. a=2r+2R

問題2. 塩化ナトリウムの結晶構造について、(1)~(3)に答えよ。
(1) 単位格子に含まれるナトリウムイオンNa+と塩化物イオンCl-はそれぞれ何個か。
(2) ナトリウムイオンのイオン半径をr_+(nm), 塩化物イオンのイオン半径をr_-(nm)として、単位格子の一辺の長さa(nm)を、r_+, r_-を用いて表せ。
(3) 塩化ナトリウムのモル質量をM(g/mol), アボガドロ定数をN_A(/mol), 単位格子の一辺の長さをa(cm)として、密度d(g/cm3)をM, N_A, aを用いて表せ。

答え.
(1) 4個, 4個
(2) a=2r_++2r_-

(3) $\frac{4M}{a^3N_A}(g/cm^3)$

問題3. 塩化ナトリウムの結晶の一辺の長さを測定したら、5.6×10^-8cmであった。また、密度を測定したら、1.95(g/cm3)であった。塩化ナトリウム結晶1.0cm3の中に含まれるNa+の数とアボガドロ定数をそれぞれ有効数字2桁で求めよ。NaCl=58.5, 5.6^3=180

答え.「1cm3あたり・・・」と問われたら、「単位格子の体積cm3あたり～」をもとにして求めるのが結晶格子の問題の定石。

単位格子あたりに4個のNa+が含まれる、つまり(5.6×10^-8)^3 cm3あたりに4個が含まれるので、1cm3あたりでは・・・？　簡単ですね。次のような比を立式すればいいのです。

$$\left(5.6\times10^{-8}\right)^{3} cm^{3} : 4 = 1 cm^{3} : x$$

$$\therefore x = 2.2\times10^{22}$$

アボガドロ定数についてですが、これは今まで、密度を出す問題で使っていましたね。では、これまでと同じ流れで解いていきましょう。密度が1.95(g/cm3)から、

1.0cm3あたり1.95g

ということ。式量=58.5を使うと、

1.0cm3あたり1.95/58.5(mol)

となります。アボガドロ定数をNとおくと、

1.0cm3あたり1.95N/58.8（個）

となりますが、塩化ナトリウムの結晶では、(5.6×10^-8)^3 cm3あたりに4個含まれるので、

$$\left(5.6\times10^{-8}\right)^{3} cm^{3} : 4 = 1 cm^{3} : \frac{1.95N}{58.8}$$

$$\therefore N = 6.7\times10^{23}$$

となります。

問題4. 次の文中の（a）～（k）に適切な数値を記入せよ。√2=1.41, √3=1.73

　塩化ナトリウムの単位格子の大きさは一辺が0.564nm、塩化セシウムの単位格子の大きさは一辺が0.412nmである。それぞれの結晶は、これらの単位格子が規則正しく積み重なってできている。

塩化ナトリウム結晶中では、もっとも近いナトリウムイオンと塩化物イオンの距離は（a）nmであり、ナトリウムイオンに最も近いところに（b）個の塩化物イオンがある。塩化物イオンに最も近いところには（c）個のナトリウムイオンがある。最も近いナトリウムイオン間および塩化物イオン間の距離は共に（d）nmである。

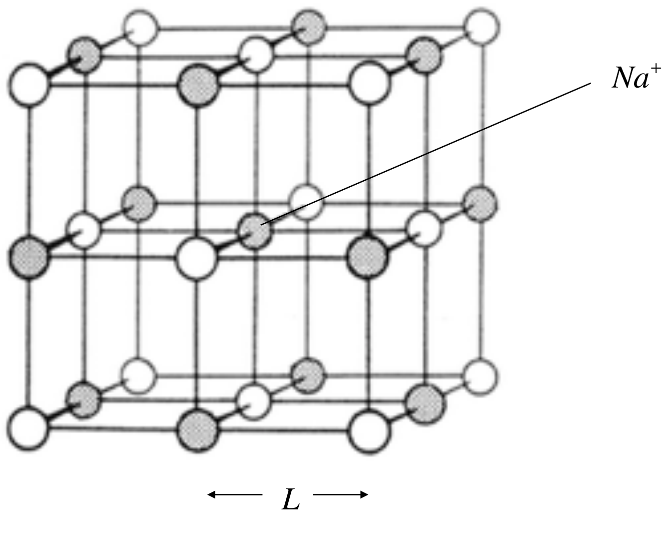
一方、塩化セシウム結晶中では、最も近いセシウムイオンと塩化物イオンの距離は（e）nmであり、セシウムイオンに最も近いところに（f）個の塩化物イオンがある。塩化物イオンに最も近いところには（g）個のセシウムイオンがある。最も近いセシウムイオン間および塩化物イオン間の距離は共に（h）nmである。

各々のイオンには固有の大きさがあり、その半径をイオン半径という。イオン結晶では陰イオンとようイオンの間に引力が働いて互いに近づき、その距離が各々のイオン半径の和になる。一方、同種のイオン間には反発力が働くために、互いに近接しないようになっている。塩化物イオンのイオン半径を0.181nmとして、2種の陽イオンのイオン半径を求めると、ナトリウムイオンのイオン半径は（i）nmとなり、セシウムイオンのイオン半径は（j）nmとなる。

塩化ナトリウムが陽イオンと陰イオンの強い引力によって、塩化セシウムと同種の結晶構造になるとした場合、その単位格子の大きさは（k）nmになる。

答え.

(a) 以前、下図を用いて、第一近接～第三近接まで説明をしました。



そして、第一近接とは、Na+からLの距離にある陰イオンだという話もしました。

この距離Lは、単位格子の一辺の長さのちょうど半分です。

よって、答えは0.564nm÷2=0.282nm

(b) 6個。忘れてしまった人は要復習。

(c) 先ほど示した図はたまたまNa+が中心ですが、Cl-を中心にしてもよかったのです。このように、NaCl型をはじめとした多くの結晶構造において、陽イオンと陰イオンの配置は等価。よって、(b)と同じ6個。

(d) もっとも近いNa+間距離は、第二近接のことで、√2Lでした。つまり、

$$\sqrt{2}L = \sqrt{2} \times 0.282nm = 1.41 \times 0.282nm = 0.40nm$$

(e) CsCl型であれば、対角線で切ると必ず接しています。

そして、求めたいのはr-+r+です。

これを立式すると、

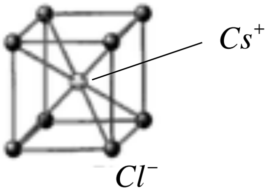
$$\sqrt{3}a = 2\left(r^{+} + r^{+}\right)$$

$$\therefore r^{+} + r^{+} = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \frac{1.73}{2} \times 0.412nm = 0.36nm$$

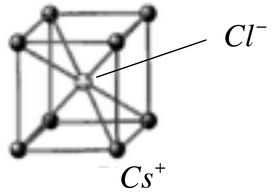
となります。これが答えです。

(f) 8個

(g) 以前にもお話したように、CsClの単位格子を表すときは、次のようにセシウムイオンCs+が中心として描かれることが多いですが、

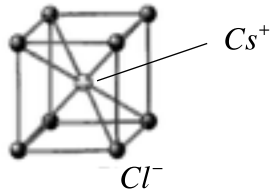


Cs+とCl-は位置的に等価ですので、別に次のようにCl-を中心にしても構いません。



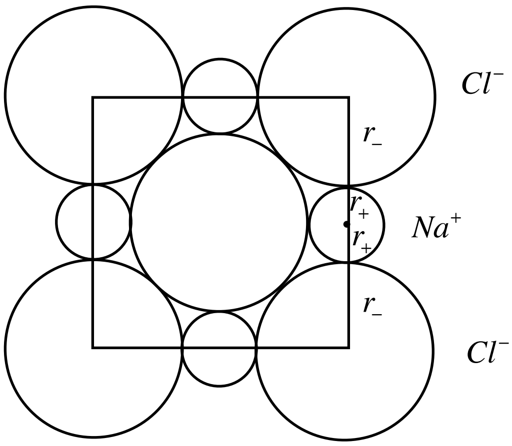
よって、Cl-に最近接のCs+も8個ということになります。

(h) 最も近い塩化物イオンCl-間の距離は、下図から明らかなように、単位格子1辺の長さです。



よって、0.412nmが答え。

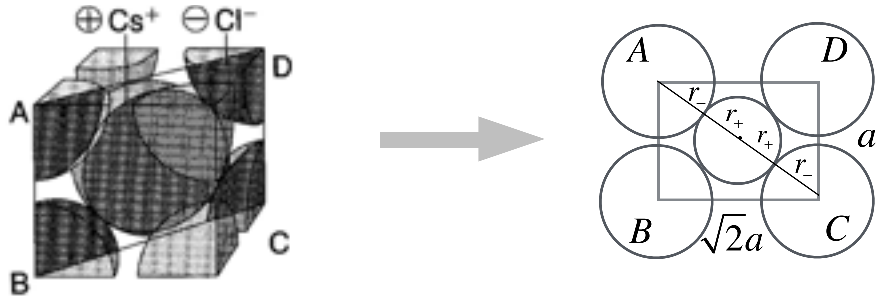
(i) 単位格子の一辺の長さ、陰イオンの半径がわかっている中で、陽イオンの半径が求められたら、NaCl型の場合は面の『ゼリーイメージ』を描けば終わり。



a=2(r-+r+)なので、

$$r_+ = \frac{a}{2} - r_- = \frac{0.564nm}{2} - 0.181\text{nm}=0.101\text{nm}$$

(j) 一方、CsCl型の場合は対角線で切ったときの断面図の『ゼリーイメージ』を描けばよい。



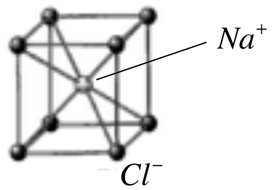
すると、√3a=2(r-+r+)という関係にあることがわかるので、

$$r_+ = \frac{\sqrt{3}}{2}a - r_- = \frac{1.73}{2} \times 0.412nm - 0.181\text{nm=0.18nm}$$

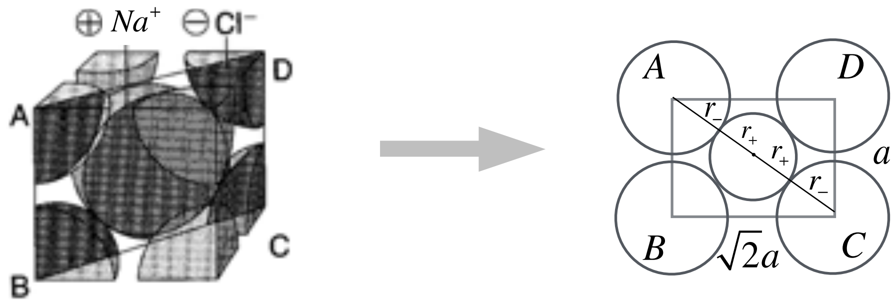
となります。

(k) NaClがCsCl型の構造をしたとき、単位格子の一辺の長さはどうなるでしょう？

つまり、次のようになっているということです。



結局、CsCl型なので対角線で切った断面図の『ゼリーイメージ』を考えることに変わりはありません。



すると、√3a=2(r-+r+)という関係にあることがわかるので、単位格子の長さaは、

$$a = \frac{2\left(r_- + r_+\right)}{\sqrt{3}} = \frac{2\left(0.101nm + 0.181nm\right)}{1.73} = 0.33nm$$

＊＊＊

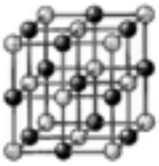
§2-2α　CsCl型, NaCl型の安定構造について

安定した結晶構造を保つためには、陽イオンの大きさに一定の制限がかかります。では、陽イオンはどのような大きさであれば、結晶は安定するのでしょうか？

具体的な問題を解きながら理解していきましょう。

＊＊＊

問題. 次の文を読んで、下の各問いに答えよ。NaCl=58.5, NaBr=103, アボガドロ定数=6.0×10^23, √2=1.4



　上図は塩化ナトリウムの結晶構造である。Na+に対して最近接の位置には（ア）個の（イ）イオンが、第二近接の位置には（ウ）個の（エ）イオンが、第三近接の位置には（オ）個の（カ）イオンがそれぞれ存在する。いま、Na+あるいはCl-のみの配列を考えると、いずれも（キ）格子と同じ構造である。

　Na+は0.12nm、Cl-は0.16nmのイオン半径をもつ球で、NaCl結晶はこれらのイオン球で構成されており、Na+とCl-は接しているが、Na+どうし、またはCl-どうしは接していないとすると、もっとも近いNa+どうしの中心距離は（ク）nmである。また、NaClの結晶の密度は（ケ）g/cm3と計算できる。

(1) 空欄（ア）～（ケ）に適切な語句、数値を記せ。

(2) Na+以外の陽イオンとCl-が、NaClと同じ結晶構造をつくる場合、陽イオンの半径が何nmより大きければ、Cl-どうしは接しないか。有効数字2桁で答えよ。

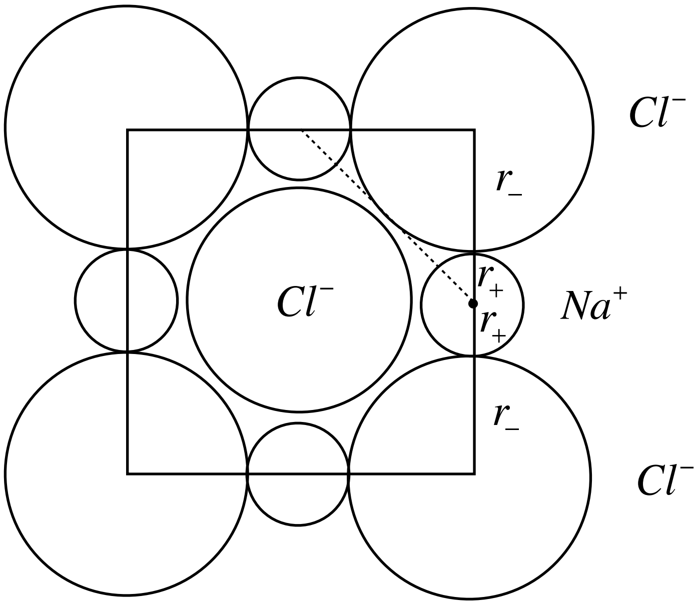
(3) NaBrもNaClと同じ結晶構造をとり、Br-のイオン半径を0.18nmとすると、NaBrの密度はNaClの密度の何倍になるか。有効数字2桁で答えよ。

答え.

⑴（ア）6　（イ）塩化物　（ウ）12　（エ）ナトリウム　（オ）8　（カ）塩化物

（キ）最初に話したように、NaCl型というのは、Cl-が面心立方格子の配置にあるところに、Na+が各辺と真ん中に入り込んだ構造をしている。よって、面心立方格子が正解。

（ク）NaCl型は必ず、次図のように各辺の上でCl-とNa+が接しています。



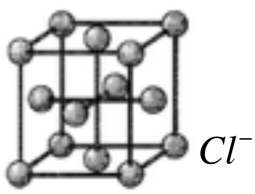
さて、Na+どうしの中心間距離というのは、上図中の破線の距離です。

これは一辺がr-+r+の直角三角形の斜辺なので、

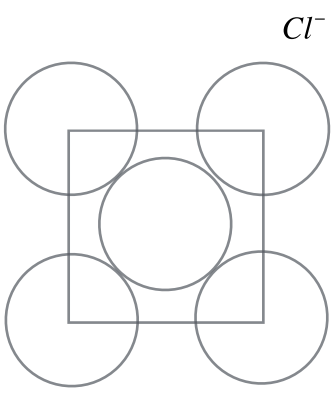
$$\sqrt{2}\left(r_- + r_+\right) = 1.4\left(0.12nm + 0.16nm\right) = 0.40nm$$

（ケ）2.2

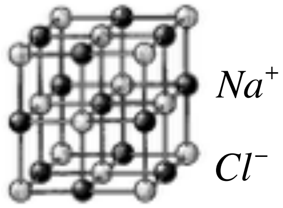
⑵ 何度も言っていますが、NaCl型はCl-の面心立方構造がベースとなっています。



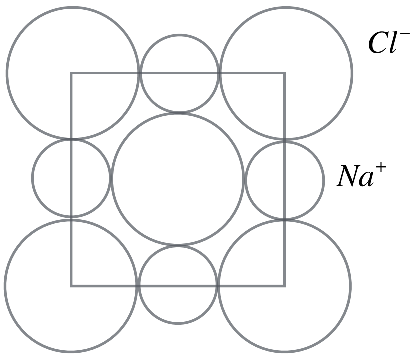
正面を『ゼリーイメージ』で表すと、こんな感じ。



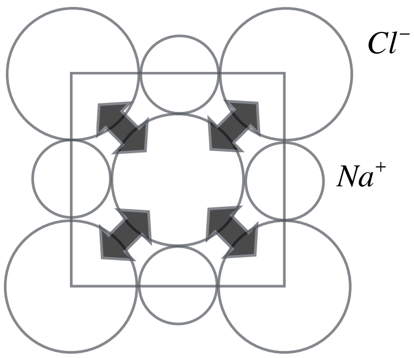
各辺の中間と、真ん中にNa+が配置することでできたのが、NaCl型でした。



正面を『ゼリーイメージ』で表すと、こうなっています。



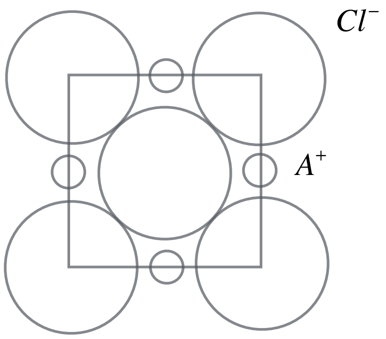
さて、先ほどの塩化ナトリウムNaClの場合は、Cl-どうしは互いに接していませんでした。
次のように。



なぜ接しなかったかというと、それだけNa+が大きかったからです。

では、Cl-の間に入り込む陽イオンA+が十分に小さくなったらどうなるでしょう？

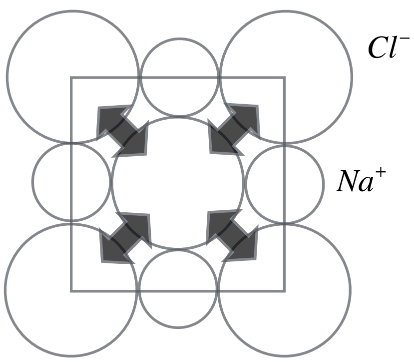
前提として、Cl-とA+は静電気的な力でひきつけ合っていますし、互いにくっつきあっている方が安定します。よって、Cl-はどんどん真ん中に寄って小さくなります。しかし、A+はものすごく小さいので、Cl-の構造はそれ以上小さくなれないまま。



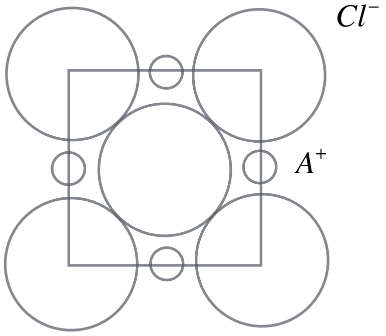
これは、**マイナスの電荷を持ったCl-どうしが接しているので、とても不安定な構造です。**

では、Cl-どうしも接しているけど、A+とも接しているときっていつなのだろう？
それはA+の大きさ次第で決まってしまうのですが、では、どのくらいの大きさのA+だったらよいのでしょうか？

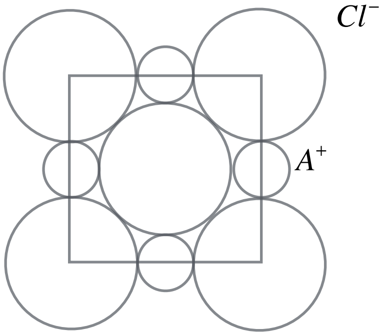
これまでの話を踏まえると、



のとき（※1）よりも小さく、



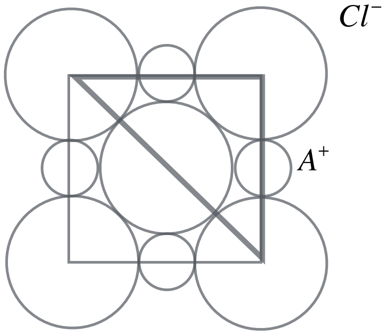
のとき（※2）よりも大きい陽イオン。つまり、次くらいの大きさ、ということです。



この状態では、陰イオンと陽イオンがすべて結合しています。

※1, ※2のときにあった隙間は存在していません。

ということは、次の太線の直角三角形に注目すると、



$4r_- = \sqrt{2}(2r_+ + 2r_-)$

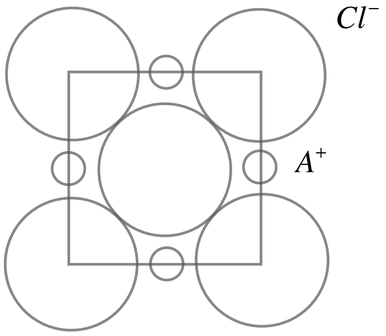
という関係を満たしているようなr_+のときに、すべてが接するということ。r_+の式にすると、

$$r_+ = r_-\left(\sqrt{2}-1\right)$$

を満たすようなr_+のとき、ということです。よって、

$r_+ = 0.16(1.4-1) = 0.16 \times 0.4 = 0.064$nm

ということです。これ以上r+が小さくなると、



みたいに、不安定な構造になってしまうのです。

(3) 密度ときたので、NaClの密度をd(g/cm3)とおき、いつもの流れで進めます。密度がd(g/cm3)ということは、

1cm3あたりd(g)

ということを意味しています。式量が58.5なので、

1cm3あたりd/58.5(mol)

ということになり、さらにアボガドロ定数6.0×10^23を用いれば、

1cm3あたりd×6.0×10^23/58.5（個）

のNaClが含まれているということを表しています。そもそもNaClは、単位格子の一辺の長さをaとすると、

a^3 cm3あたり4個

のNaClが含まれています。NaClの単位格子の一辺の長さaは、

$$a=2\left(r^{+}+r^{-}\right)=2\left(0.12nm+0.16nm\right)=0.56nm$$

ですので、

(0.56nm)^3あたり4個

となります。よって、これを立式すると、

$$1cm^3 : \frac{d \cdot 6.0 \times 10^{23}}{58.5} = (0.56nm)^3 : 4$$

$$\therefore d = \frac{4 \cdot 58.5}{6.0 \times 10^{23} \cdot (0.56nm)^3}$$

一方、NaBrの方も同じ流れで密度e(g/cm3)を求めていきます。

1cm3あたりe(g)

なので、式量103をつかって、

1cm3あたりe/103(mol)

となります。アボガドロ定数6.0×10^23も使えば、

1cm3あたりe×6.0×10^23/103（個）

となります。そもそもNaBrは、単位格子の一辺の長さをbとすると、

b^3 cm3あたり4個

のNaBrが含まれている。NaBrの単位格子の一辺の長さbは、

$$b = 2(r + + r -) = 2(0.12nm + 0.18nm) = 0.60nm$$

なので、

(0.60nm)^3あたり4個

となります。以上についてを比で表すと、

$$1cm^3 : \frac{e \cdot 6.0\times10^{23}}{103} = (0.60nm)^3 : 4$$

$$\therefore e = \frac{4 \cdot 103}{6.0\times10^{23} \cdot (0.60nm)^3}$$

あとは、問われているのが「NaBrの密度はNaClの密度の何倍になるか」なので、

$$\frac{e}{d} = \frac{\dfrac{4\cdot103}{6.0\times10^{23}\cdot(0.60nm)^3}}{\dfrac{4\cdot58.5}{6.0\times10^{23}\cdot(0.56nm)^3}} = \frac{103\cdot(0.56nm)^3}{58.5\cdot(0.60nm)^3} = \frac{18.1}{12.6} = 1.4$$

が答えとなります。一見難しそうに見えますが、今までの解法と知識ですべて解けます。

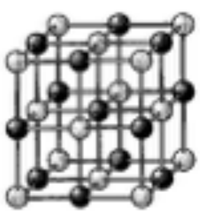
＊＊＊

では、他にも類題を解いてみましょう。

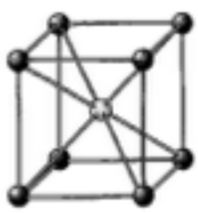
＊＊＊

問題1. 下図は代表的なイオン結晶の単位格子を示し、それぞれの配位数はA型は（ア）、B型は（イ）である。

A型



B型



　イオン結晶が安定な構造を保つための条件を考えてみよう。イオンを球とみなすと、多くの場合、陽イオン（半径r+）より陰イオン（半径r-）の方が大きいので、イオン結晶は陰イオンの格子からできていて、この格子の隙間に陽イオン充填されているとみなせる。そのとき、陽イオン

と陰イオンが接触し、陰イオンどうしが離れている状態が安定であり、陽イオンが陰イオンのつくる隙間より小さくなると、陰イオン同士がぶつかり不安定になる。

つまり、陰イオンに対する陽イオンのイオン半径比r+/r-（これを限界半径比という）が、ある値よりも（ウ）い場合のみ、その結晶構造は安定となる。

また、各イオンができるだけ多くの反対符号のイオンと接触して取り囲まれるとき、イオン結晶は最も安定となる。つまり、陽イオンと陰イオンはできるだけ配位数の大きな結晶構造をとろうとする傾向がある。

(1) 文中の（　）に適切な語句・数値を入れよ。

(2) 図中のA型、B型の単位格子において、陽イオンと陰イオンが接触し、かつ、最も近くにある陰イオンどうしも接触しているときの限界半径比r+/r-をそれぞれ有効数字2桁で答えよ。
$\sqrt{2}=1.41, \sqrt{3}=1.73$

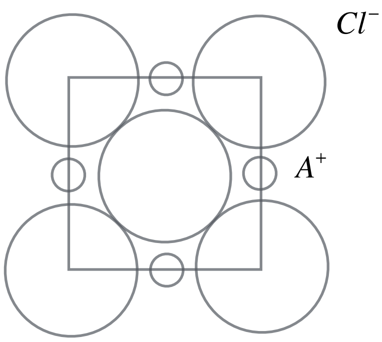
(3) ヨウ化セシウムCsIのイオン結晶は、A, B型のどちらの構造をとると考えられるか。理由とともに答えよ。ただし、イオン半径はCs+は0.181nm、I-は0.206nmとする。

(4) CsIのイオン結晶において、最も近くにあるCs+どうしの中心間距離を有効数字2桁で求めよ。

答え.

(1) （ア）6　（イ）8

（ウ）以前お話したように、陰イオンに対して陽イオンが小さくなりすぎると**マイナスの電荷を持ったCl-どうしが接するようになり、不安定な構造となってしまいます。**次の図のように。



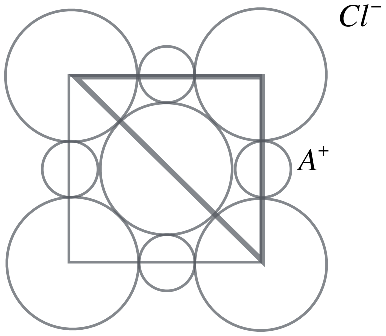
よって、陰イオンに対する陽イオンのイオン半径比r+/r-（これを限界半径比という）が、ある値よりも高い場合のみ、その結晶構造は安定となる、というのが答え。

(2) これも以前に一度解いた問題と同じ。

まずはNaCl型について。

限界半径比となるときというのは、次の図のように陰イオンと陽イオンがすべて結合しています。

ということは、太線の直角三角形に注目すると、



$4r_- = \sqrt{2}(2r_+ + 2r_-)$

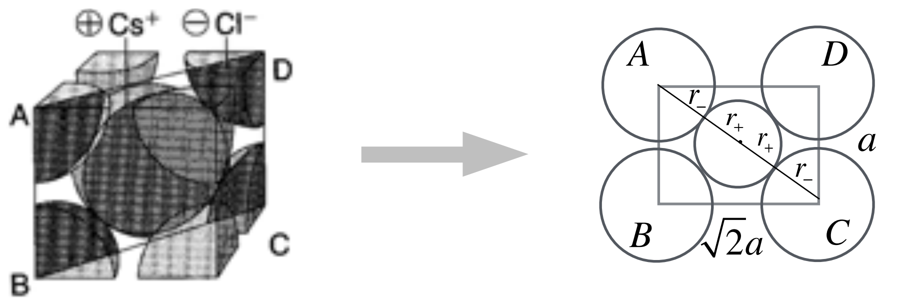
という関係を満たしているようなr_+のときに、すべてが接するということです。式変形すると

$$r_+ = r_-\left(\sqrt{2} - 1\right)$$

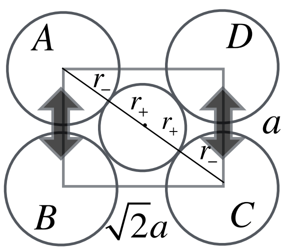
となります。よって、 $\dfrac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$ が限界半径比です。

一方、CsCl型の場合はどうでしょうか？

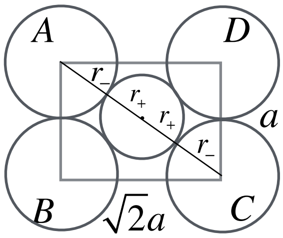
こちらは対角線で切った断面の『ゼリーイメージ』に注目します。



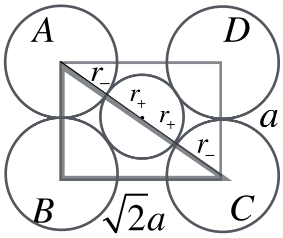
陽イオンが一定以上に大きいと、次図のように各辺上において陰イオン同士が離れています。



しかし、真ん中にある陽イオンが小さくなると、ある地点で、各辺上の陰イオンどうしが接触するようになります。次のように。



となると、次図の太線の三角形に注目すれば、次の関係式が成り立っていることがわかります。



斜辺について・・・√3a=2(r-+r+)

高さについて・・・2r-=a

以上の2つを合わせて、

$$\therefore \frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$

※「限界半径比は、面心立方格子では√2-1、体心立方格子では√3-1」ということは覚えておいて損はありません。

(3) (2)から、限界半径比についてわかったことは次のようなことです。

・面心立方格子では、r+が、 $\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$ **となるくらい小さくても安定。**

・体心立方格子では、r+が、 $\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$ **となるくらい小さくなると不安定。**

つまり、r+が比較的小さくても安定しているのが面心立方格子、比較的大きくないと安定しないのが体心立方格子であるということで。

では、イオン半径がCs+は0.181nm、I-は0.206nmであるCsIはどちらの結晶構造になるのでしょう。これを知るためには、$\frac{r^+}{r^-}$ を計算してみればよいです。すると、次のようになります。

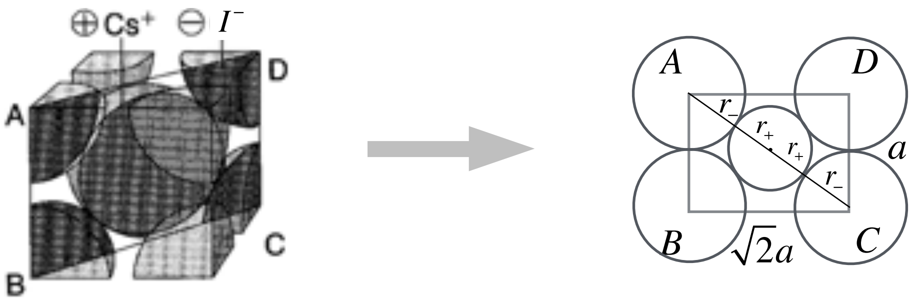
$$\frac{r^+}{r^-}=\frac{0.181nm}{0.206nm}=0.88$$

あれ・・・思ったよりr+は大きいようですね。よって、面心立方格子でも体心立方格子でも安定はしているようです。ではどちらの構造になるかというと、問題文中にある

「各イオンができるだけ多くの反対符号のイオンと接触して取り囲まれるとき、イオン結晶は最も安定となる。つまり、陽イオンと陰イオンはできるだけ配位数の大きな結晶構造をとろうとする傾向がある」

をもとに判断します。面心立方格子は配位数が6個、体心立方格子は配位数が8個なので、体心立方格子のときに安定する、というのが答え。

(4) 「体心立方格子におけるCs+間の距離を求めなさい」という問題ですが、この手の問題では「体心立方格子におけるCl-間の距離を求めなさい」という問題と同値です。この問題は以前やりましたね。体心立方格子における単位格子の一辺の長さaは、r+, r-が求められます。体心立方格子なので対角線で切ったときの断面図を描いて、



$$\sqrt{3}a=2\left(r^++r^+\right)$$
$$\therefore a=\frac{2}{\sqrt{3}}\left(r^-+r^+\right)=\frac{2}{1.73}\left(0.181\text{nm}+0.206\text{nm}\right)=0.45nm$$

問題2. 以下の文を読んで、(1)~(7)に答えよ。

アルカリ金属のハロゲン化物の結晶構造には$NaCl$型と$CsCl$型がある。イオン結晶の安全な構造が、⑴同符号のイオンどうしは接しない。⑵異符号のイオンどうしができるだけ多く接する。という二つの条件で決まるものとして考察すると、この結晶構造の違いは陽イオンの半径をr、陰イオンの半径をRとして、半径比r/Rの違いによる効果として理解できる。

(1) 不安定ではあるが、$NaCl$型構造で陽イオンが陰イオンに比べて十分に小さく、陰イオンどうしが互いに接していると仮定する。いずれかの面における陰イオンのようすを図示し、単位格子の一辺の長さをRを用いて表せ。

(2) (1)の条件に加えて、さらに陽イオンが隣り合うすべての陰イオンに接していると仮定する。適当な面を選んで陽イオンと陰イオンのようすを図示し、半径比r/Rを求めよ。

(3) 不安定ではあるが、$CsCl$型構造で陽イオンが陰イオンに比べて十分に小さく、陰イオンどうしが互いに接していると仮定する。対角線で切った断面における陰イオンのようすを図示し、単位格子の一辺の長さをRを用いて表せ。

(4) (3)の条件に加えて、さらに陽イオンが隣り合うすべての陰イオンに接していると仮定する。適当な面を選んで陽イオンと陰イオンの様子を図示し、半径比r/Rを求めよ。

(5) (2)で得られてた半径比をa, (4)で得られた半径比をbとする。$NaCl$型で$r/R<a$の場合と$a<r/R$の場合、$CsCl$型で$r/R<b$の場合と$b<r/R$の場合のそれぞれについて、陰イオンどうしが接するか、および陽イオンと陰イオンが接するかどうか答えよ。

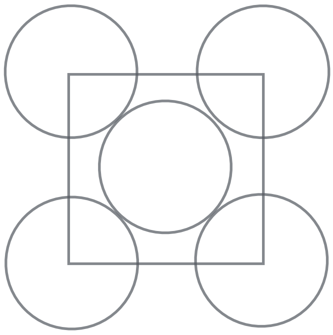
(6) $NaCl$型、$CsCl$型それぞれの結晶構造における陽イオンの配位数を示せ。

(7) (5), (6)の結果および序文の二つの条件に基づいて、$a<r/R<b$と$b<r/R$の場合においてそれぞれ$NaCl$型と$CsCl$型のどちらの結晶構造がより安定と考えられるか答えよ。ただし、陽イオンが陰イオンよりも大きい場合は、逆の半径比を考えることでまったく同じ考察が成り立つので、ここでは$r/R \leqq 1$の場合のみを考えることにする。従って、陽イオンどうしが接することはないと考えてよい。また、これらの構造では陽イオンの配位数と陰イオンの配位数が同じであることに注意せよ。

答え. これまでの内容がきちんと理解できていれば、内容もすんなり入ってきたはず。

(1) 『ゼリーイメージ』できちんと図を描くようにしていたら、(1)~(4)はどれも簡単。

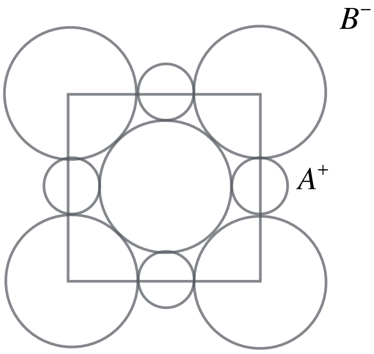
とりあえず(1)は次のようになっています。陰イオンだけを描けばいいので、これは体心立方格子と同じ構造です。



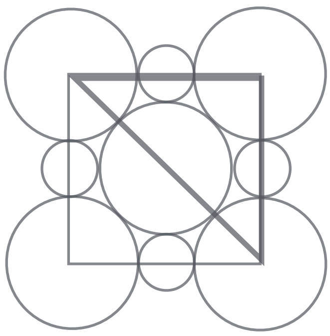
このとき、単位格子1辺の長さをaとすると、対角線について立式して、

$\sqrt{2}a=4R$　$\therefore a=2\sqrt{2}R$

(2) この図もなんども登場してきたので大丈夫ですね。

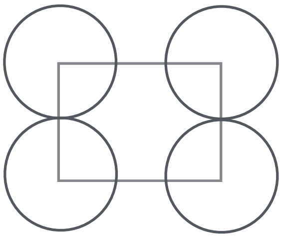


r/Rについてですが、これも以前やったように、次図の太線の直角三角形に注目すると、



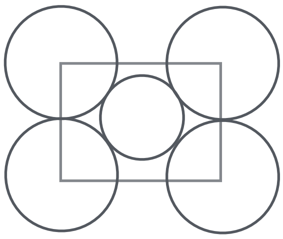
$4R=\sqrt{2}(2r+2R)$　という関係を満たしている。よって、 $\dfrac{r}{R}=\sqrt{2}-1=0.41$

(3) こちらも今までと同様。

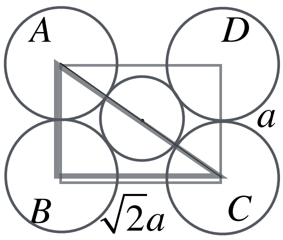


a=2R

(4) こちらも今までと同様。



また、次の図中の太線部について立式すると、

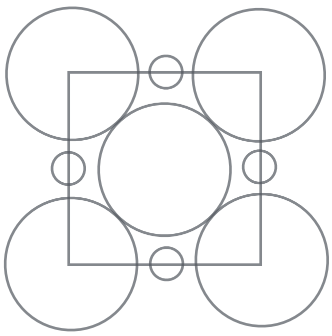


a=2R　かつ　$\sqrt{3}a=2(R+r)$　∴$r/R=\sqrt{3}-1=0.73$

(5) これも、いままで出てきた図がイメージできたら答えられます。まずはNaCl型について。

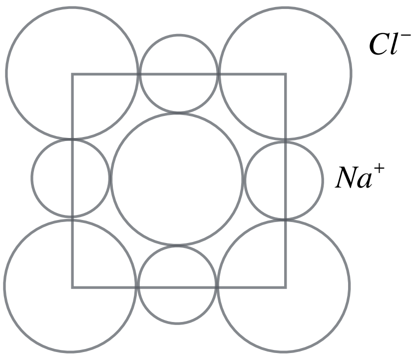
・r/R<aのとき

r/R<aというのは、つまり、限界半径比のときよりも陽イオンが小さい状態を指しています。よって、次のようになっているときということでした。



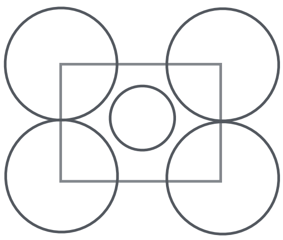
よって、陰イオンどうしは接しているが、陽イオンと陰イオンは接していません。

・a<r/Rのとき
a<r/Rというのは、つまり、限界半径比のときよりも陽イオンが大きい状態を指しています。よって、次のようになっているときでした。



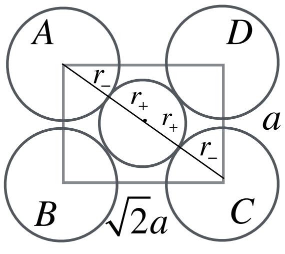
この図にあるように、陰イオンどうしは接していませんが、陽イオンと陰イオンは接しています。

続いて、CsCl型の結晶について。
・r/R<bのとき
陽イオンの半径rが限界半径比よりも小さいので、次のような状態になっているということ。



よって、陰イオン同士は接しているが、陰イオンと陽イオンは接していません。

・b<r/Rのとき
陽イオンの半径rが、比較的大きいとき。つまり、下図のようになっているときです。



ということで、陰イオンどうしは接していませんが、陽イオンと陰イオンは接しています。

(7)

・$a < r/R < b$のとき

$r/R < b$のときは、CsCl型は不安定なのでNaCl型になるのはすぐにわかりますね。

・$b < r/R$のとき

では、$b < r/R$のときはどうでしょう？NaCl型にとってもCsCl型にとっても、陽イオンが大きいのであれば不安定になることはありません。先ほど類題でといたCsIの場合と同じ状態ということです。ということで、問題文中にある

「⑵異符号のイオンどうしたできるだけ多く接する。」

という条件から、配位数の多いCsCl型になると考えられるのです。

補足：NaCl型の配位数は6、CsCl型の配位数は8です。

問題3.

⑴ 半径Rの陰イオンと半径rの陽イオン（$R>r$）が接し、さらに陰イオンどうしも互いに接してNaCl型構造をつくっているとき、r/Rはいくらか。$\sqrt{2}=1.41$

⑵ NaCl型構造が不安定なのは、r/Rが⑴の値より小さいときと大きいときのいずれか。

⑶ 陰イオンと陽イオンが不安定なCsCl型構造をとるとき、r/Rはどのような値か。$\sqrt{3}=1.73$

⑷ 陰イオンと陽イオンがNaCl型もCsCl型もとり得るとき、どちらの構造をとると考えられるか。

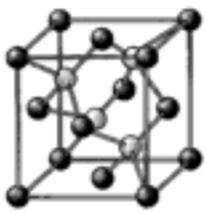
答え. もう大丈夫ですね。解説なしでいきます。

⑴ $\sqrt{2}-1=0.41$　⑵ 小さいとき　⑶ $\sqrt{3}-1=0.73$　⑷ CsCl型

＊＊＊

§3. イオン結晶～CuCl型～

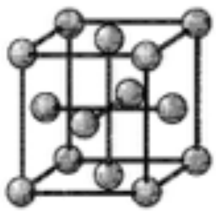
続いて、CuCl型について見ていきましょう。



CuCl 型
(閃亜鉛鉱型)

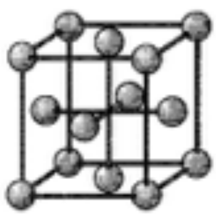
この結晶構造は、別名「ダイヤモンド型」または「ケイ素型」。ダイヤモンドやケイ素の結晶構造について問われたら、CuCl型のことだとすぐに理解しましょう。

さて、CuCl型は、先ほどのNaCl型と同じく、Cl-の面心立方格子がベースとしてあります。



これを、1Fが4部屋、2Fが4部屋となるように区切ります。
そして、1Fでは101号室、103号室に、2Fでは202号室、204号室に、それぞれ1つずつCu+原子を入れていくと、CuCl型になるのです。

本当にそうなっているか見比べてみてください。

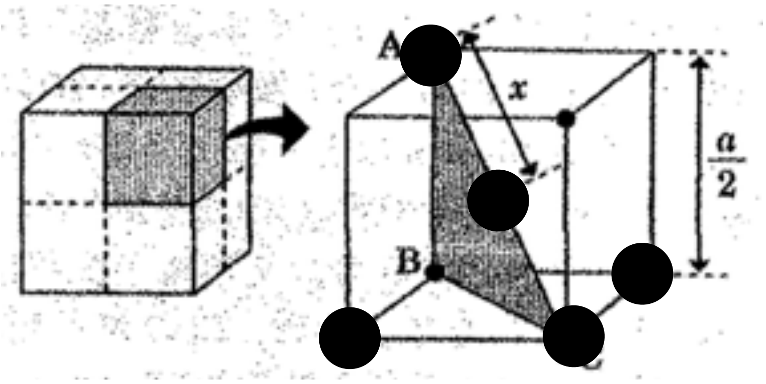


CuCl 型
(閃亜鉛鉱型)

ということで、もともと面心立方格子に含まれていたCl-が4個、そこに、Cu+が丸々4個入っているのです。CuClは化学式からCu+：Cl-＝1：1になっていないといけないのでこれでOK。

また、原子間の距離についてですが、これはCu+が入った小部屋に注目しましょう。

すると、次のような構造になっています。黒丸が原子です。



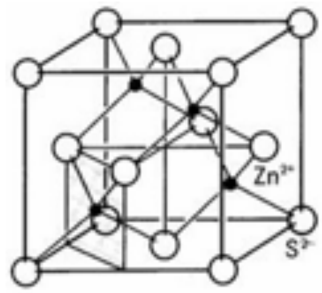
求めたいのはxで、これは次のように立式されます。

$$\frac{a}{2}\sqrt{3}\times\frac{1}{2}=\frac{\sqrt{3}}{4}a$$

このように、単位格子の一辺の長さaがわかると、原子間の距離も求まります。

では、具体的な問題を解いていきましょう。

＊＊＊



問題. 右図は、硫化亜鉛（ZnS）の結晶構造を示している。

硫黄原子は一辺の長さa(cm)の立方体の各頂点と各面の中心を占める。

一方、亜鉛原子は各辺を2等分してできる8つの小立方体の中心を1つおきに占めている。この結晶格子において、ZnSとSの両方の原子を炭素原子に置き換えるとダイヤモンドの結晶格子となる。以下の各問いに答えよ。

(1) 硫化亜鉛の結晶の単位格子中に含まれるZn原子の数、S原子の数を求めよ。

(2) この結晶の密度(g/cm3)を表す式をかけ。ただし、ZnSの式量をM, アボガドロ数をNとする。

(3) ダイヤモンドの単位格子の一辺の長さは0.356nmである。ダイヤモンドの炭素原子間の結合距離は何nmか。ただし、√2=1.41, √3=1.73とする。

答え.

(1) 4個, 4個

(2) 結晶の密度についての問題では定石がありましたね。密度をd(d/cm3)とすると、

1cm3あたりd(g)

となり、式量をMとすると

1cm3あたりd/M(mol)

となり、さらにアボガドロ数Nを使うと、

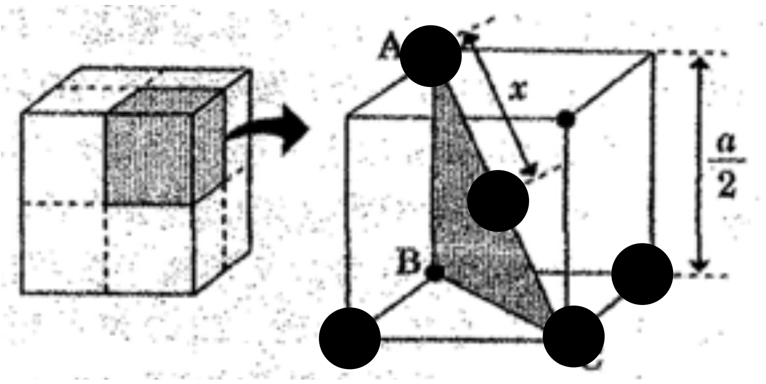
1cm3あたりdN/M（個）

となります。ZnSの結晶はa^3 cm3あたりに4個のZnSを含むので、次の比が成り立つ。

$$1cm^3 : \frac{dN}{M} = a^3 cm^3 : 4$$

$$\therefore d = \frac{4M}{Na^3}$$

⑶ 炭素間の距離xは、結晶格子を1/8に分けた小部屋が次のような構造になっていることから、



$$\frac{a}{2}\sqrt{3} \times \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

と表される。よって、 $\frac{1.73}{4} \times 0.356nm = 0.154nm$

問題3. ダイヤモンドの単位格子は一辺の長さが3.6×10^-8 cmの立方体である。炭素原子はこの単位格子の各頂点および各面の中心を占め、さらに各辺を二等分してできる8つの小立方体の中心を1つおきに占めている。

(1) 単位格子中に含まれる炭素原子の下図はいくつか。

(2) ダイヤモンド1.0cm3の中に含まれる炭素原子の数を有効数字2桁で求めよ。

(3) ダイヤモンドの密度は何g/cm3か。有効数字2桁で求めよ。C=12, アボガドロ定数 =6.0×10^23

(4) C原子間の結合距離は何cmか。有効数字2桁で求めよ。√3=1.73

答え.

(1) 8個

(2) (3.6×10^-8)^3 cm3中に8個含まれているのだから、1cm3は・・・

$$\left(3.6\times10^{-8}\right)^3 cm^3 : 8 = 1cm^3 : x$$

$$\therefore x = 1.7\times10^{23}$$

(3) 密度をd(g/cm3)とすれば、3.4(g/cm3)とわかります。

(4) 単位格子の一辺の長さをaとすると、炭素間距離は $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ で表される。
よって、$1.6\times10^{-8}cm$

問題4. ダイヤモンドの結晶格子の一辺の長さは3.6×10^-8cm、密度は3.5g/cm3である。これを使って、アボガドロ定数Nを求めよ。C=12, 3.6^3=47

答え. いつもどおりの流れでやっていきます。

1cm3あたり3.5g

なので、

1cm3あたり3.5/12(mol)

で、アボガドロ定数Nを使うと、

1cm3あたり3.5N/12（個）

となる。ダイヤモンドの単位格子について、(3.6×10^-8)^3 cm3あたり8個のC原子が含まれているので、次の比が成り立つ。

$$1cm^3 : \frac{3.5N}{12} = \left(3.6\times10^{-8}\right)^3 cm^3 : 8$$
$$\therefore N = 5.8\times10^{23}$$

＊＊＊

§4. イオン結晶～CaF_2型～

ほとんど出ないので飛ばします。

§5. イオン結晶～Cu_2O型～

ほとんど出ないので飛ばします。

§6. 分子結晶～主にヨウ素～

分子が結晶化することがあります。その結果できるのが分子結晶。

分子結晶については主にヨウ素を題材として取り上げられますが、ヨウ素は面心立方格子の構造をとります。よって、基本的には、これまで面心立方格子のところで題材として登場してきたCu，Al, Agが、ただヨウ素に変わっただけと考えてください。違いは直方体であることですが、だからといって問題が難しくなるわけではありません。

一応、問題を解いてみましょう。

＊＊＊

問題. ヨウ素分子I2の結晶では、単位格子は直方体をしており、6個の面の中央と8個の頂点にそれぞれヨウ素分子I2が位置している。面の中央の分子は、隣り合う2個の単位格子に属し、1個の単位格子あたりに1/2個含まれる。同様に、頂点の分子は1個の単位格子に1/8個含まれる。ヨウ素分

子の結晶の密度(g/cm3)はいくらか、有効数字2桁で答えよ。単位格子の体積は3.4×10^-22 cm3である。I2=253.8

答え. 密度(g/cm3)が問われたら、それをd(g/cm3)とおくのが定石。

1cm3あたりd(g)

なので

1cm3あたりd/253.8(mol)

さらに、

1cm3あたりd×6.0×10^23/253.8（個）

です。面心立方格子なので、3.4×10^-22 cm3あたり4個の原子が含まれている。ということで、

$$1cm^3 : \frac{d \times 6.0 \times 10^{23}}{253.8} = 3.4 \times 10^{-22} cm^3 : 4$$
$$\therefore d = 5.0(g / cm^3)$$

＊＊＊

面心立方格子の知識で解けましたね。もう1問類題を解きましょう。

＊＊＊

問題. ヨウ素分子のつくる結晶の単位格子は、各辺が4.8×10^-8cm, 7.3×10^-8cm, 9.8×10^-8cmの直方体で、直方体の8つの頂点と6つの面の中央にヨウ素分子が位置している。
(1) 単位格子中のヨウ素原子の数はいくつか。
(2) ヨウ素の結晶の密度は何g/cm3か。4.8×7.3×9.8=343とする。

答え.
(1) 8個　(2)4.9g/cm3

＊＊＊

§7. フラーレンC_{60}の結晶

フラーレンC_{60}が結晶化すると、面心立方格子の配置に並びます。
つまり「§6. 分子結晶～主にヨウ素～」のときと同じく、面心立方格子の問題で題材が変わっただけなのです。

では、問題を解いていきましょう。

＊＊＊

問題1. フラーレン分子C60は結晶中で、立方体形の単位格子に最密に充填されている。C60を球とみなし、分子の中心間の距離を1.0nmとすると、この結晶の密度は何g/cm3か。

答え. 「最密に充填されている」というのは「面心立方格子」と同義。1.7g/cm3

問題2. C60は炭素原子60個が共有結合でつながったサッカーボールに似た分子であり、分子間力によってできるだけ密に詰まった分子結晶をなしている。その際、C60分子の中心が面心立方格子の金属結晶の金属原子の位置を占める最密構造をとる。原子量C=12, アボガドロ定数=6.02×10^23(/mol), √2=1.41, √3=1.73

(1) C60結晶中でもっとも近い2つのC60分子の中心間距離は1.00nmである。C60結晶単位格子の一辺の長さは何nmか。小数点以下第2位を四捨五入せよ。
(2) C60の結晶の密度は何g/cm3か。小数点以下第2位を四捨五入せよ。

答え.
(1) 1.4nm　(2)1.7g/cm3

問題3. サッカーボールのような球状の形態をした、炭素原子60個だけからなるフラーレンとよばれるC60分子がある。この分子は結晶状態で、立方体の各頂点および立方体を形成する正方形の中心にそれぞれC60分子が1つずつ位置する形態をとる。結晶を形成する最小の立方体の一辺の長さ

は1.41nmである。C=12, K=39, $\sqrt{2}$=1.41, アボガドロ定数を6.0×10^23/molとして、各問いに答えよ。

(1) このように分子が並んでいる単位格子を何というか。

(2) 単位格子中に含まれてるC原子の数は全部でいくらか。

(3) 結晶状態で、各C60分子が互いに接触するように並んでいると仮定すると、C60分子の直径は何nmになるか。有効数字2桁で答えよ。

(4) このC60結晶の密度は何g/cm3か。1.41^3=2.80とし、有効数字2桁で答えよ。

(5) C60結晶7.20gにカリウムの蒸気を流通したところ、カリウム原子はC60分子とC60分子の隙間に均一に吸収され、8.37gになった。このとき、単位格子中には何個のカリウム原子が含まれていることになるか。

答え.

(1) 面心立方格子　(2) 240個　(3) 0.99nm　(4) 1.7g/cm3　(5)12個

＊＊＊

以上で結晶格子の特講はおわり。

多くの受験生がニガテ意識を拭いきれないまま受験をむかえてしまう結晶格子ですが、こうして体系的かつ網羅的に勉強することで習得することができるのです。

わからない問題などは必ず授業時間内に質問をして解決するようにしてください。

《参考文献》

・Excel 総合化学

・リードα 化学

・重要問題集 化学

・理系標準問題集 化学

・化学の新演習