発展例題５－１

【問題文】

面心立方格子に関する，次の各問いに答えよ。

(1)　面心立方格子においては，２種類のすき間が存在する。単位格子あたりの数が少ない方をすき間Ⅰ，多い方をすき間Ⅱと呼ぶことにする。単位格子内のそれぞれの個数を求めよ。

(2)　すき間Ⅰ，Ⅱを取り囲んでいる原子の数は，それぞれ何個か。

(3)　NaCl 型イオン結晶は，陰イオンがなす面心立方格子の，すき間Ⅰ，Ⅱどちらのすき間に陽イオンを収容した構造と見なせるか。

(4)　NaCl 型イオン結晶において，同符号のイオン同士が接さず，イオン結晶が安定に存在するために，陽イオン半径 r と陰イオン半径 R の比 $\frac{r}{R}$ が満たすべき条件を記せ。ただし，r と R の大小関係は仮定されないものとする。

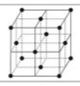
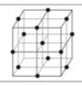
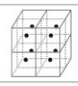
(5)　CaF_2 の結晶においては，Ca^{2+} がなす面心立方格子の，すき間Ⅰ，Ⅱのいずれか一方のすき間を F^- が満たしている。どちらのすき間であるか。

(6)　BiF_3 の結晶においては，Bi^{3+} がなす面心立方格子のすき間を F^- がどのように充填していると考えられるか。

(7)　セン亜鉛鉱 (ZnS) 型イオン結晶は，陰イオンがなす面心立方格子の，すき間Ⅰ，Ⅱどちらのすき間にどれだけの割合で陽イオンを収容した構造と見なせるか。

(8)　クロム鉄鉱という鉱物においては，酸化物イオンが面心立方格子をなし，そのすき間Ⅰのうち２個に１個の割合でクロムイオンが，すき間Ⅱのうち８個に１個の割合で鉄イオンが収容されている。クロム鉄鉱の組成式を記せ。

☆ 面心立方格子とすき間

	面心立方格子	正八面体すき間	正四面体すき間
位置			
単位格子内の個数	4	4	8
半径	r	$(\sqrt{2}-1)r$	$\left(\frac{\sqrt{6}}{2}-1\right)r$

・上図を覚えるくらいまで練習 ← 単に覚える，は NG!

(1)：すき間Ⅰ：正八面体すき間 より，単位格子内に 4個

すき間Ⅱ：正四面体すき間 より，単位格子内に 8個

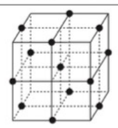
導出 ← ひねった問題にも対応できるよう，導出もしっかり!

☆ 単位格子内の原子の数の計算：原子の重心に注目!

原子の重心が 内部 … 1個，面上 … $\frac{1}{2}$個

辺上 … $\frac{1}{4}$個，頂点 … $\frac{1}{8}$個

正八面体すき間



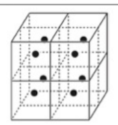
辺上：$\frac{1}{4} \times 12 = 3$

立方体の辺の数

内部：$1 \times 1 = 1$

total：4個

正四面体すき間

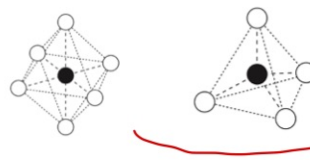


内部：$1 \times 8 = 8$

total：8個

(2)：すき間Ⅰ：正八面体すき間 より，取り囲む原子数：6個

すき間Ⅱ：正四面体すき間 より，取り囲む原子数：4個



正八面体の八は面の数です!

(4) ☆ イオン結晶の限界半径比

R > r としている

配位数	$\frac{r}{R}$	0	……	$\frac{\sqrt{6}}{2}-1$	……	$\sqrt{2}-1$	……	$\sqrt{3}-1$	……	1
8	CsCl 型				×				○	
6	NaCl 型			×				○		
4	ZnS 型		×				○			

より多く配位したい

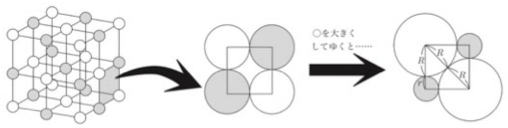
本問では，NaCl型に限定して，"接しない条件"を聞いている

"R と r の大小を仮定しない" に留意して，

$\sqrt{2}-1 \leqq \frac{r}{R} \leqq \frac{1}{\sqrt{2}-1} \ (=\sqrt{2}+1)$

実際に解いてみると…？

☆ 立体の切断：有名点をたくさん通るように!



R > r とすると，$(R+r) \times \sqrt{2} = 2R$ が限界.

$\therefore \frac{r}{R} = \sqrt{2}-1$

(3)・(5)～(7)

☆ イオン結晶の3大有名結晶格子

NaCl型　CsCl型　ZnS型

	NaCl 型	CsCl 型	ZnS 型
単位格子内に含まれるイオンの数	Na^+ 4 Cl^- 4	Cs^+ 1 Cl^- 1	Zn^{2+} 4 S^{2-} 4
配位数	Na^+ 6 Cl^- 6	Cs^+ 8 Cl^- 8	Zn^{2+} 4 S^{2-} 4

(3)：上図より，正八面体すき間：すき間Ⅰ

別解：今回は，すき間Ⅰ or Ⅱ の 2択（問題文より）

Cl^-… 面心型配置（4つ）→ Na^+ も 4つ：すき間Ⅰ

組 NaCl

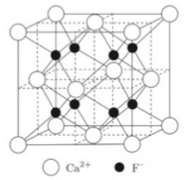
(5)：☆ 未知の格子：問題文の条件をていねいに処理

今回は，すき間Ⅰ or Ⅱ の 2択（問題文より）

Ca^{2+}… 面心型配置（4つ）→ F^- は 8つ：すき間Ⅱ

組 CaF_2　Ca^{2+}の倍!

とは言え，CaF_2 は有名なので覚えてしまいたい!



Ca^{2+}… 面心

F^-… 正四面体すき間

陽イオンと陰イオンは入れ換え不可（価数異!）

(6)：☆ 未知の格子：問題文の条件をていねいに処理

Bi^{3+}… 面心型配置（4つ）→ F^- は 12個：すき間Ⅰ＋Ⅱ

組 BiF_3　Bi の 3倍

(7)：これは知識ないと無理

上図より，すき間Ⅱ，半分

(8)：☆ 未知の格子：問題文の条件をていねいに処理

O^{2-}… 面心：4個

Cr イオン … すき間Ⅰに半分：$4 \times \frac{1}{2} = 2$個

Fe イオン … すき間Ⅱに $\frac{1}{8}$：$8 \times \frac{1}{8} = 1$個

価数与えるとヒントになっちゃうので，"イオン"とぼかしている

⇒ $FeCr_2O_4$

☆ イオン結晶の記法

・陽イオン → 陰イオン の順

・同種のイオン：価数小さい順

・同種/価数同じイオン：アルファベット順

発展例題５－２

【問題文】

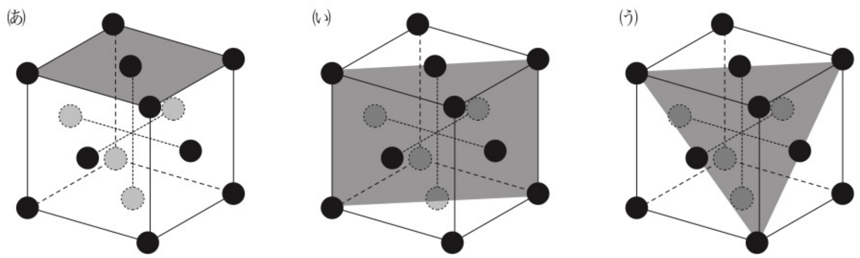
アルミニウム結晶において，その単位格子は面心立方格子をなす。家庭用品として使われるアルミニウム箔は，高純度のアルミニウム金属を，ローラーで圧延して作られる。アルミニウム箔に関して，以下の問いに答えよ。必要に応じて以下の数値を用いよ。

Al の原子量 $= 27.0$　　金属アルミニウムの密度 $= 2.70\,\mathrm{g/cm^3}$
Al の原子半径 $= 1.43 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}$　　アボガドロ定数 $= 6.02 \times 10^{23}\,/\mathrm{mol}$
$\sqrt{2} = 1.41$　　$\sqrt{3} = 1.73$

(1)　市販アルミニウム箔の外箱には，厚さ 17 ミクロンと表示してあった。ミクロンとは $1\,\mu\mathrm{m} = 10^{-6}\,\mathrm{m}$ のことである。このアルミニウム箔が，アルミニウム原子の最密充填層が重なってできたものであると考えた場合，このアルミニウム箔は最密充填層何層分に相当するか。有効数字３桁で答えよ。

(2)　実際には，アルミニウム箔の表面は，最密充填層の層方向に沿って結晶が切断されたものとは限らない。アルミニウム箔の表面には，面心立方格子をなす結晶構造を，何らかの平面で切断した断面が露出している。アルミニウム箔の表面が，次の(あ)～(う)のそれぞれの平面（図中で灰色で示された面）で切断されたものであるとするとき，その表面原子の配位数（周囲の接している原子数）をそれぞれ求めよ。

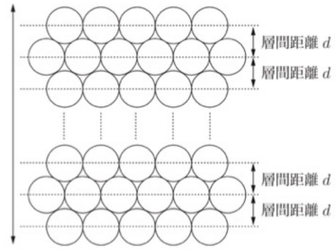
補足されなくても分かるように



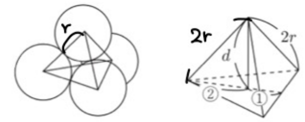
(1, 0, 0) 面　　(1, 1, 0) 面　　(1, 1, 1) 面

［注］図中の数字は切断面の法線ベクトルの成分を表す。

(1)



ここの d を求めたい。それぞれは最密充填層である。



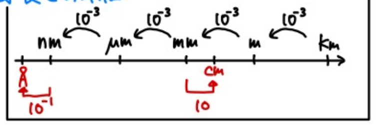
Al 原子の半径を r とする。上の右図より，

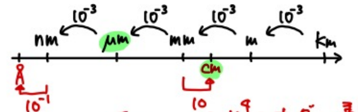
$$d = 2r \cdot \frac{\sqrt{6}}{3} = \frac{2}{3}\sqrt{6}\,r = \frac{2}{3}\sqrt{6} \times (1.43 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm})$$

☆正四面体の数値

1辺の長さ a として，垂線：$\sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{\sqrt{6}}{3}$
頂点－重心：$\sqrt{\frac{3}{8}} = \frac{\sqrt{6}}{4}$

☆長さの単位





よって，

$$\frac{17\,\mu\mathrm{m}}{\frac{2}{3}\sqrt{6} \times 1.43 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}} = \frac{17 \times 10^{-4}\,\mathrm{cm}}{\frac{2}{3}\sqrt{6} \times 1.43 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}}$$

$$= \frac{\sqrt{6}}{4} \cdot \frac{17}{1.43} \cdot 10^{-4} \fallingdotseq 7.25 \times 10^{4}\ \text{層}$$

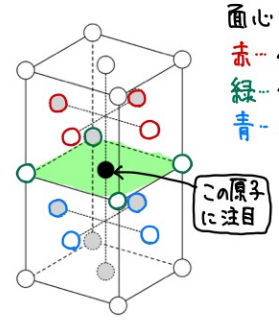
有理化すること!
（もちろん，答案には計算変形は書かないこと）

(2) ☆金属の単位格子の見方　　補って大きめのスケールで見ると楽

体心 … 立方体
六方最密 … A→B→… の最密充填
面心 … 立方体 or A→B→C→… の最密充填

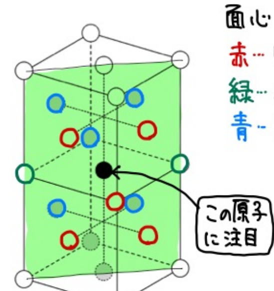
最難です..!

(あ)：立方体で見る



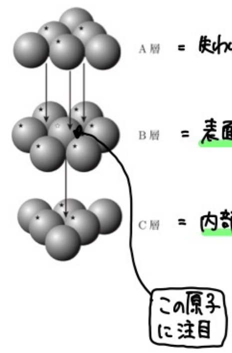
面心の配位数12のうち，
赤… 4つ＝失われた
緑… 4つ＝表面
青… 4つ＝内部
より，8

(い)：立方体で見る



面心の配位数12のうち，
赤… 5つ＝失われた
緑… 2つ＝表面
青… 5つ＝内部
より，7

(う) 明らかに最密充填層の切り方
最密充填層で見る，左をイメージ



A層 ＝ 失われた：3つ
B層 ＝ 表面：6つ
C層 ＝ 内部：3つ
より，9