第１問

【問題文】

結晶構造についての以下の文章を読み，後の問いに答えよ。

結晶においては，球状の原子同士が互いに接しあって規則正しく積み重なることによって結晶構造が形成されている。結晶全体の体積に占める原子の体積の割合を充填率という。充填率が理論上の最大値 [ア] をとるような構造は最密充填構造と呼ばれ，面心立方格子（図１）や [イ] がその例として知られている。

最密充填構造である面心立方格子の構造について，さらに考察を進めてみよう。面心立方格子の単位格子を，図１の３点 A，B，C を含む平面で切断すると，図２のような断面図が得られる。この断面は，球を平面状に最も密に充填した構造になっており，最密充填層と呼ばれる。図１の単位格子の一辺の長さを a，最密充填層の層間距離を L とすると，$L=$ [ウ] a が成り立つ。

面心立方格子において，１つの原子は，最も近い位置にある原子 [エ] 個と接している。その中心間距離は，原子半径を r とすると $2r$ と表される。また，１つの原子に２番目に近い原子は [オ] 個存在し，その中心間距離は [カ] r と表される。

最密充填構造であっても，全ての空間が球で充填されているわけではなく，その結晶構造にはすき間が存在する。面心立方格子の場合，図３に示した２種類のすき間Ⅰ，Ⅱが存在する。単位格子１個あたりに含まれるすき間の個数は，すき間Ⅰが [キ] 個，すき間Ⅱが [ク] 個と，すき間Ⅰの方が多い。

すき間を取り囲む原子の数は，すき間Ⅰは [ケ] 個，すき間Ⅱは [コ] 個である。また，面心立方格子を構成する原子の半径を r とすると，各すき間に収容できる球の半径の最大値は，すき間Ⅰについては [サ] r，すき間Ⅱについては [シ] r と表される。

さらに，面心立方格子についての上記の考察は，イオン結晶の構造の理解にも応用することができる。例えば，NaCl の結晶（図４）は，Cl^- がなす面心立方格子の [i] の位置に Na^+ が収容されたものと理解することができる。

ただし，イオン結晶においては，同符号のイオン同士が接すると，電気的に反発し合い結晶が不安定になってしまう。そのため，NaCl 型イオン結晶においては，陽イオン・陰イオンのうち大きい方のイオン半径を R，小さい方のイオン半径を r とすると，$\dfrac{r}{R}>$ [ス] が成り立たなければならない。CsCl 型イオン結晶（図５）の場合は，その条件は $\dfrac{r}{R}>$ [セ] となる。

なお，面心立方格子のすき間の考え方によって構造が理解できるイオン結晶の構造は，NaCl 型だけではない。例えばフッ化カルシウム CaF_2 の結晶構造は，Ca^{2+} がなす面心立方格子の [ii] の位置に F^- が収容されたものと理解することができる。同様に，フッ化ビスマス(Ⅲ) BiF_3 の結晶構造は，Bi^{3+} がなす面心立方格子の [iii] の位置に F^- が収容されたものと理解することができる。また，ダイヤモンドと似た結晶構造を持つセン亜鉛鉱（ZnS，図６参照）の場合，S^{2-} がなす面心立方格子の [iv] の位置に Zn^{2+} が収容されたものと理解することができる。

さらに，クロム鉄鉱の結晶においては，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８個に１個の割合で鉄イオンが，すき間Ⅱのうち２個に１個の割合でクロムイオンが収容されている。このことから，クロム鉄鉱の組成式は [ソ] と表されることが分かる。

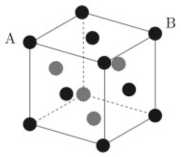


図１

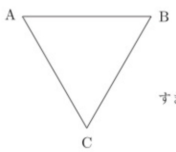


図２

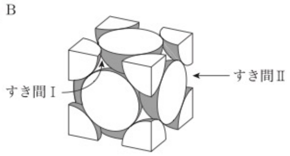


図３

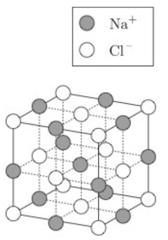


図４

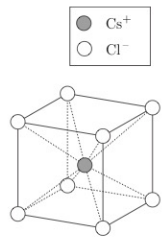


図５

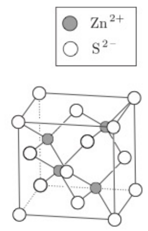


図６

問１　[ア] ～ [ソ] に適切な数値・式・語句を記せ。ただし，分数や根号を小数に直す必要はない。また，円周率は π で表し，充填率は０と１の間の値の割合で表示せよ（百分率表示しないこと）。

問２　[i] ～ [iv] に適切な語句を，それぞれ次の中から選び，記号で答えよ。

(a)　すき間Ⅰの全て　　(b)　すき間Ⅱの全て　　(c)　すき間Ⅰの半分
(d)　すき間Ⅱの半分　　(e)　すき間Ⅰの全てとすき間Ⅱの半分　　(f)　すき間Ⅰとすき間Ⅱの全て

問３　図２に適切な断面図を記せ。三角形 ABC の内部のみ記せばよい。ただし，原子の断面は半径に応じた円で記し，その円と円とが互いに接しているか否かが明確に分かるように記せ。

問1・2：[ア]：$\frac{\sqrt{2}}{6}\pi$（これは覚えておくべき）

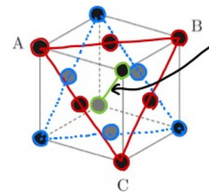
[イ]：六方最密構造

[ウ]：☆金属の単位格子の見方

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

・今回は面心の"立方体の格子定数 a"と"層間距離 L"
⇒立方体で見るのが自然

解法①：立方体で見る方法

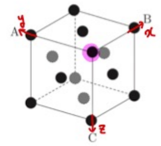


ここが３層分：$3L$
格子定数で表すと，
$a\times\sqrt{3}=\sqrt{3}a$
体対角線
よって　$3L=\sqrt{3}a$
$\therefore L=\frac{\sqrt{3}}{3}a$

解法②：最密充填から見る（面倒）⇒解答参照

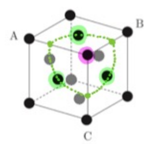
[エ]：12（これも覚えておくべき）

[オ][カ]：未知のもの⇒自分で考える。立体を把握するには直交座標を活用したい！：立方体で考えると楽

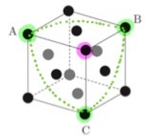


左図のピンクの球について考察。
対称性より，左図のみ考えれば十分。
（左図のピンク球を原点とする直交座標で，$x>0$，$y>0$，$z>0$ をカバーできているため）

(i)・最も近い球



(ii) その次に近い球

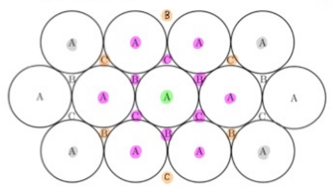


よって，(ii) の距離は $2\sqrt{2}r$ …[カ]

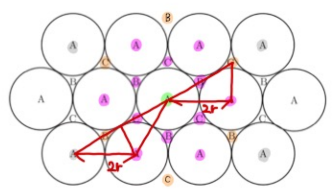
☆個数カウント：モレなくダブりなく

x軸，y軸，z軸にそれぞれ２つずつ … 6個…[オ]

[別解] 最密充填層で見る（B，C は高さ $\left|\frac{2}{3}\sqrt{6}r\right|$



（全て描けてはいないが）
候補は 橙，灰の球



⇒２つの距離は…？
灰：$2\sqrt{3}r$
橙：$\sqrt{\left(\frac{4}{3}\sqrt{3}r\right)^2+\left(\frac{2}{3}\sqrt{6}r\right)^2}$
$=2\sqrt{2}r$ ←こっち

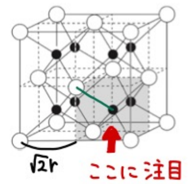
より，6個…[オ]，
$2\sqrt{2}r$…[カ]

[キ][ク]：面心のすき間の個数。図より，
Ⅰ：正四面体すき間，Ⅱ：正八面体すき間。
※導出方法は発例を復習！
すき間Ⅰ（正四面体すき間）：単位格子内に 8個…[キ]
すき間Ⅱ（正八面体すき間）：単位格子内に 4個…[ク]

[ケ][コ]：すき間を囲む原子数
すき間Ⅰ（正四面体すき間）：4個…[ケ]
すき間Ⅱ（正八面体すき間）：6個…[コ]

[サ]・[シ] すき間のサイズ
☆断面図：有名点（重心・接点など）を通るように切断
☆正四面体は立方体に埋めこむと考えやすい

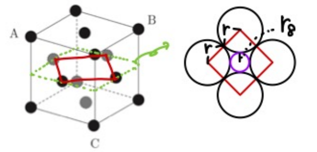
・正四面体すき間：半径を r_4 とする。



・（緑）$r+r_4=\sqrt{2}r\times\frac{\sqrt{3}}{2}$
小立方体の一辺の長さ
小立方体の体対角線の半分

$\therefore r_4=\left(\frac{\sqrt{6}}{2}-1\right)r$…[サ]

・正八面体すき間：半径を r_8 とする。



$(r+r_8)\cdot\sqrt{2}=2r$
$\therefore r_8=(\sqrt{2}-1)r$…[シ]

[i]・[ス][セ] これは知識
NaCl 型：片方面心，もう片方正八面体すき間全て
CsCl 型：（体心立方格子の）片方頂点，片方体心
(b)…[i]，$\sqrt{2}-1$…[ス]，$\sqrt{3}-1$…[セ]

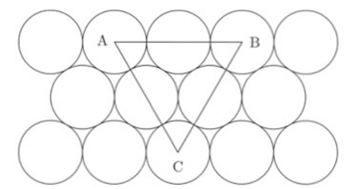
[ii] これも（ほぼ）知識 (a) ← NaCl / CsCl / ZnS と CaF_2 は覚

[iii] これは未知…数で考える Bi^{3+} は面心型（4個）→ F^- は12個
両方のすき間全て (f)

[iv] これは知識 (c)

[ソ] これも未知
O^{2-}…　面心：4個
Cr イオン…　すき間Ⅱに半分：$4\times\frac{1}{2}=2$個
Fe イオン…　すき間Ⅰに $\frac{1}{8}$：$8\times\frac{1}{8}=1$個 ⇒ $FeCr_2O_4$

問3．最密充填の１層分を切断している



第２問

【問題文】

次の文章を読んで，問１〜２に答えよ。ただし，原子量は C = 12.0，アボガドロ定数を 6.02×10^{23} /mol とする。

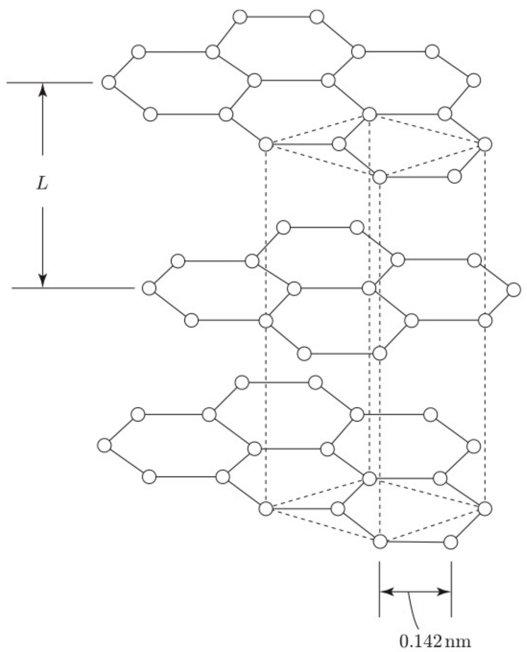


図１

黒鉛は図１に示すような層状の結晶構造を持つ（破線で囲んだひし形柱は単位格子である）。この結晶の層内の最近接炭素原子間距離は 0.142 nm で，炭素原子同士は強い力で結ばれており，この結合を［(イ)］結合という。また，層と層は弱い力で結ばれており，この力を［(ロ)］という。

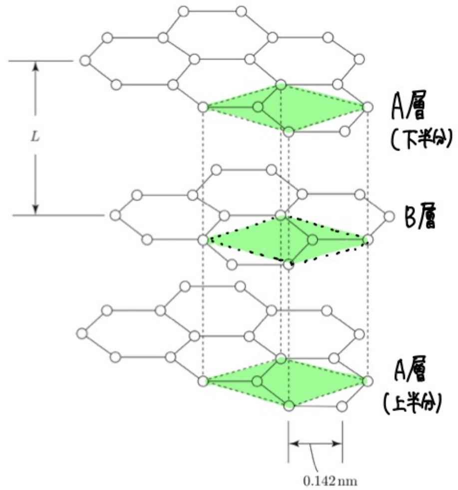
問１　［(イ)］，［(ロ)］に適切な語句を入れよ。

問２　黒鉛の密度を 2.0 g/cm^3 として，図１の層間距離 L を有効数字２桁で求め，nm 単位で答えよ。答に至る過程も記せ。ただし，必要ならば以下の値を用いよ。$\sqrt{2}=1.41$　$\sqrt{3}=1.73$　$\sqrt{7}=2.64$

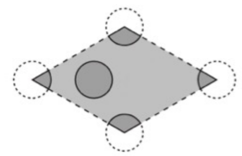
問１：(イ)：共有

(ロ)：ファンデルワールス力

問２：



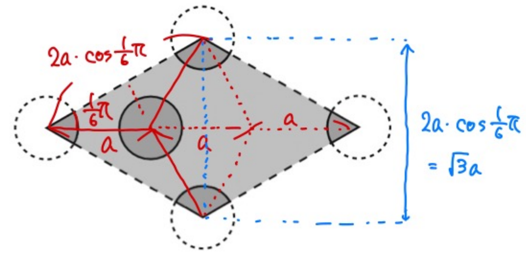
• A層, B層 （B層は左右逆）の原子数



内部 … 1個
頂点 … 計1個

より，一層に 2個

• 底面積 （a = 0.142 nm とする）



より，$\frac{1}{2}(3a\cdot\sqrt{3}a)=\frac{3}{2}\sqrt{3}a^2$

以上より，

$$2.0\ \mathrm{g/cm^3}=\frac{12.0\times\frac{4}{N_A}}{\frac{3}{2}\sqrt{3}\cdot a^2\times 2L}$$

$\therefore$ L = 0.380 ≒ 3.8×10^{-1} [nm]