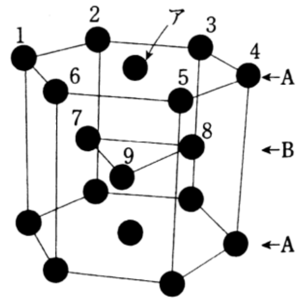
高 3 化学総合 S～前期第 2 回～ ＜解答＞

◆結合と結晶②◆

＜予習用問題＞

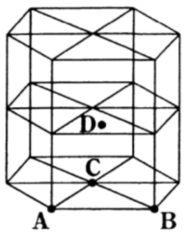
【１】（１）六方最密構造では，右図の B 層の上下に A 層があり，この配列が繰り返される。図のアの粒子に注目すると同じ A 層内に 6 個の最近接粒子があり，さらに下の B 層の 3 個だけでなく，上の B 層にも同じように 3 個最近接粒子が存在するので，合計 12 個である。

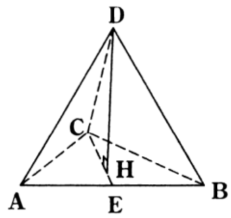


（２）右上図の六角柱内で上下の A 層には O 原子の$\frac{1}{6}$ が 12 個と$\frac{1}{2}$ が 2 個含まれ，B 層には合計 3 個存在するので，合計 6 個の O 原子が存在する。

Al_2O_3 の組成式から Al 原子は 4 個含まれる。

（３）右図の A，B，C，D の 4 個の粒子に注目すると，A，B，C，D を頂点とする一辺の長さ a の正四面体となっている。この正四面体の高さは $\frac{c}{2}$ に相当する。





図で△ABC に D から下ろした垂線の足を H とすると，H は△ABC の重心であるため，CH：HE = 2：1 となり AE = EB である。

よって，CE = $\sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ ，CH = $\frac{\sqrt{3}}{2}a \times \frac{2}{3} = \frac{\sqrt{3}}{3}a$

△DCH において DH = $\sqrt{a^2 - \left(\frac{\sqrt{3}}{3}a\right)^2} = \frac{\sqrt{6}}{3}a$ $\therefore c = \text{DH} \times 2 = \frac{2\sqrt{6}}{3}a$

（４）六角柱の体積は，$a \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \times \frac{1}{2} \times 6 \times \frac{2\sqrt{6}}{3}a = 3\sqrt{2}a^3$

また，六角柱内に Al_2O_3 が 2 組あるので，密度を d [g/cm^3]とすると

$d = \frac{102 \times 2}{6.0 \times 10^{23} \times 3\sqrt{2}a^3}$ $a = 2.7 \times 10^{-8}$cm を代入すると d ≒ 4.0g/cm^3

【２】

（１）ア　13　　イ　メンデレーエフ　　　ウ　体心立方格子

　エ　2　　　オ　8

（２）$4Ga + 3O_2 \longrightarrow 2Ga_2O_3$

（３）希硫酸　$2Ga + 3H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3H_2$

　水酸化ナトリウム　$2Ga + 2NaOH + 6H_2O \longrightarrow 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2$

（４）ガリウム原子の半径を r とすると，$r = \dfrac{0.250}{2}$ [nm]

ガリウム原子 1 個の体積は，$\dfrac{4}{3}\pi r^3$ であり，単位格子中のガリウム原子の数は 8 個

なので，単位格子中に占めるガリウム原子の総体積は，$\dfrac{4}{3}\pi r^3 \times 8$ である。

$r = \dfrac{0.250}{2}$ [nm]，単位格子の体積 0.157[nm^3]より，

$$\text{充てん率} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 8}{0.157} \times 100 \fallingdotseq 42\%$$

（５）水銀

（６）結晶格子を支える 2 つのガリウム原子対どうしの結合はかなり弱く，熱運動が小さい低温でも容易に切れてしまうため。

【３】

＜解答＞

(1)　$M_AM_BX_3$　　(2)　M_A：12　　M_B：6　　(3)　面心立方格子

(4)　組成式：M_BZ　　物質：塩化ナトリウム

(5)　Sr^{2+}：0.136 nm (または 0.137 nm)

　Ti^{4+}：0.056 nm

(6)　(M_A，M_B)＝(Ca^{2+}，Zr^{4+})，(Cs^{+}，Ta^{5+})，(La^{3+}，Fe^{3+})

(7)　最も安定な組み合わせ：(La^{3+}，Fe^{3+})

　理由：M_A と X，M_B と X が接触しているとき，

$$u = \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} = \sqrt{2}$$

　(6)で答えた 3 組の u の値は下記の通りである。

(M_A，M_B)	(Ca^{2+}，Zr^{4+})	(Cs^{+}，Ta^{5+})	(La^{3+}，Fe^{3+})
u	1.29	1.61	1.35

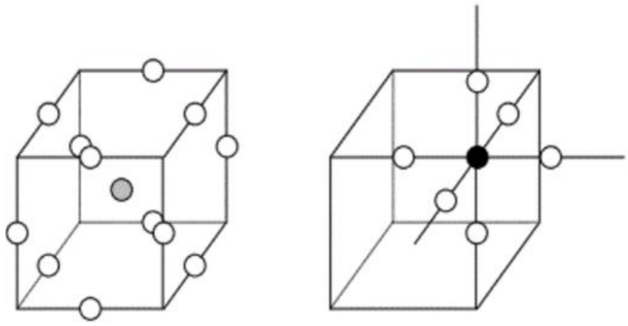
　u の値が$\sqrt{2}$に最も近いのは，(La^{3+}，Fe^{3+})である。

＜解説＞

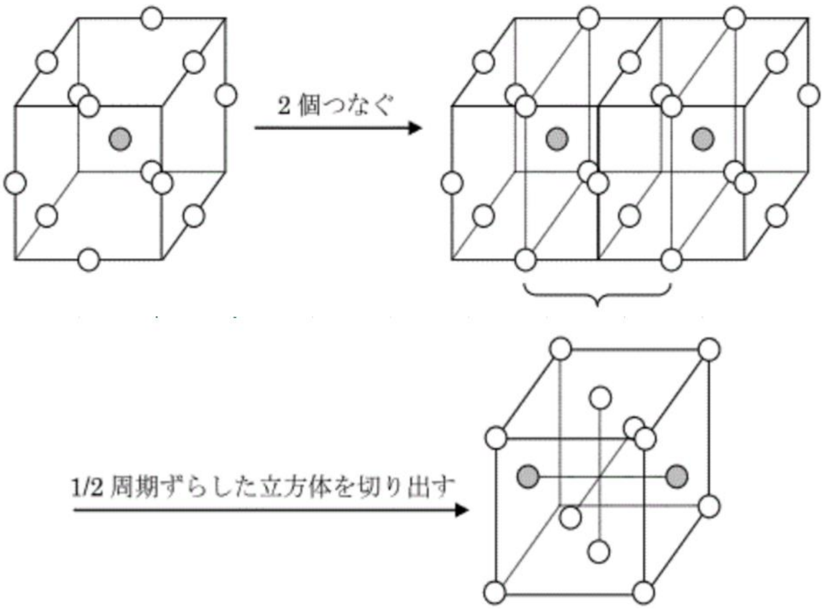
(1)　格子内イオンの数の比は，$M_A : M_B : X = 1 : \frac{1}{8}\times 8 : \frac{1}{2}\times 6 = 1 : 1 : 3$

　　したがって，組成式は $M_AM_BX_3$

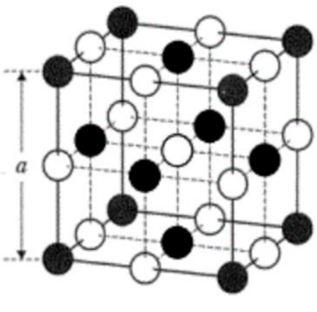
(2)　◎(M_A)は 12 個の○(X)に囲まれている。●(M_B)は 6 個の○に囲まれている。



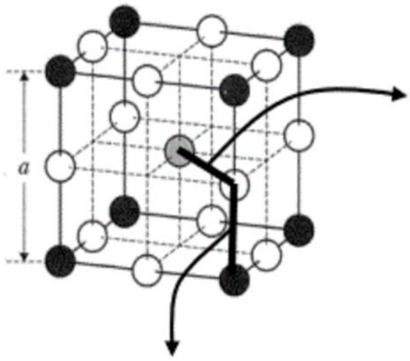
(3)　次のような配列になる。これは「立方最密充填」＝「面心立方格子」である。



(4)　次のような構造のイオン結晶ができる。これは NaCl 型の単位格子である。



(5)



$$r_A + r_X = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

$$r_A = \frac{\sqrt{2}}{2}a - r_X$$

$$= \frac{1.41}{2} \times 0.391 - 0.140$$

$$= 0.1356\ (\mathrm{nm})$$

$$r_B + r_X = \frac{1}{2}a$$

$$r_B = \frac{1}{2}a - r_X = \frac{1}{2} \times 0.391 - 0.140 = 0.0555\ (\mathrm{nm})$$

(6) M_Aのイオン価数を$+a$，M_Bのイオン価数を$+b$とすると，

$$(+a) \times 1 + (+b) \times 1 + (-2) \times 3 = 0$$

$$a + b = 6$$

よって，次の3組が考えられる。

$(M_A,\ M_B)$: $(Ca^{2+},\ Zr^{4+})$，$(Cs^{+},\ Ta^{5+})$，$(La^{3+},\ Fe^{3+})$

(7) M_AとO^{2-}が接触しているならば,

$$r_A + r_X = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

M_BとO^{2-}が接触しているならば,

$$r_B + r_X = \frac{1}{2}a$$

よって， $$u = \frac{r_A + r_X}{r_B + r_X} = \frac{\frac{\sqrt{2}}{2}a}{\frac{1}{2}a} = \sqrt{2}$$

＜演習問題＞

【１】

＜解答＞

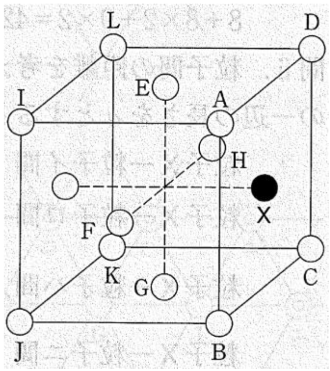
問 1　面心立方格子：42 個　，六方最密構造：44 個

問 2　面心立方格子：3 種類　，六方最密構造：5 種類

問 3　面心立方格子：$\sqrt{2}$ 倍　，六方最密構造：$\sqrt{2}$ 倍

＜解説＞

面心立方格子について



問 1　塗りつぶした粒子を粒子 X とすると，粒子 X の最近接粒子は，粒子 A，B，C，D，E，F，G，H（およびこの単位格子の“右隣り”の単位格子の E，F，G，H に相当する粒子）である。

平面 ABCD 内にある粒子を考えると，図 2 のようになる。この面内にある，粒子 X の最近接粒子（A，B，C，D）に接する粒子（粒子 X および粒子 X の最近接粒子を除く。以下，同様）は，⊗印の 8 つの粒子である。

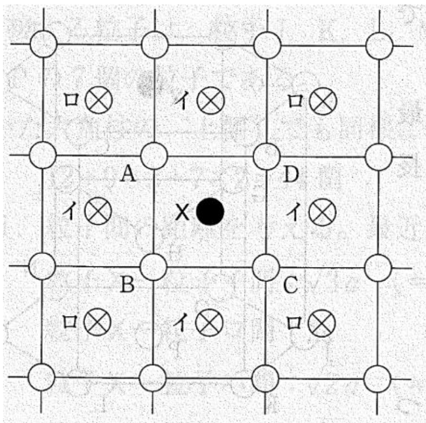


図 2

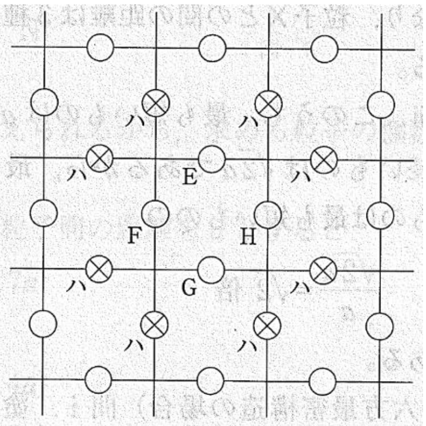


図 3

次に，平面 EFGH 内にある粒子を考えると，図 3 のようになる。この面内に存在する，粒子 X の最近接粒子（E，F，G，H）に接する粒子は，⊗印の 8 つの粒子である。

また，平面 IJKL 内にある粒子を考えると，図 4 のようになる。

この面内にある，粒子 X の最近接粒子（E，F，G，H）に接する粒子は，⊗印の 9 つの粒子である。

はじめに描いた単位格子の“右側”でも同様に考えられるから，求める粒子の個数は

$8+8\times2+9\times2=42$ 個

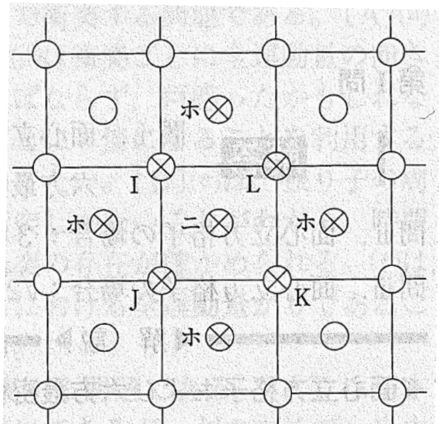


図 4

問 2　粒子間の距離を考える。単位格子の一辺の長さを a とすると

粒子 X－粒子イ間：a　　粒子 X－粒子ロ間：$\sqrt{2}a$（≒ $1.4a$）

粒子 X－粒子ハ間：$\dfrac{\sqrt{6}}{2}a$（≒ $1.2a$）　　粒子 X－粒子ニ間：a

粒子 X－粒子ホ間：$\sqrt{2}a$（≒ $1.4a$）　　粒子 X－粒子ロ間：$\sqrt{2}a$（≒ $1.4a$）

粒子 X－粒子 I 間：$\dfrac{\sqrt{6}}{2}a$（≒ $1.2a$）　　となり，粒子 X との間の距離は 3 種類である。

問 3　このうち，最も短いものは a ，最も長いものは $\sqrt{2}a$ であるから，最も長いものは最も短いものの $\dfrac{\sqrt{2}a}{a} = \sqrt{2}$ 倍である。

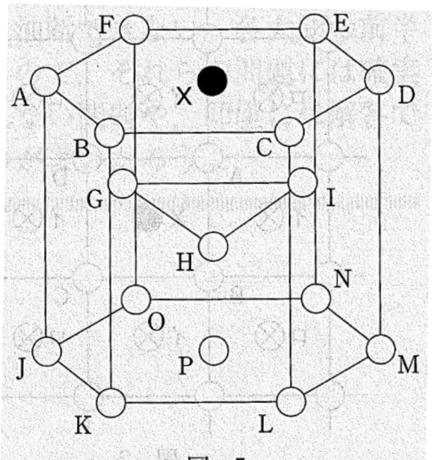


図 5

六方最密構造について

問 1　塗りつぶした粒子を粒子 X とすると，粒子 X の最近接粒子は，粒子 A，B，C，D，E，F，G，H，I の“上”の六角柱の G，H，I に相当する粒子）である。平面 ABCDEF 内にある粒子を考えると，図 6 のようになる。

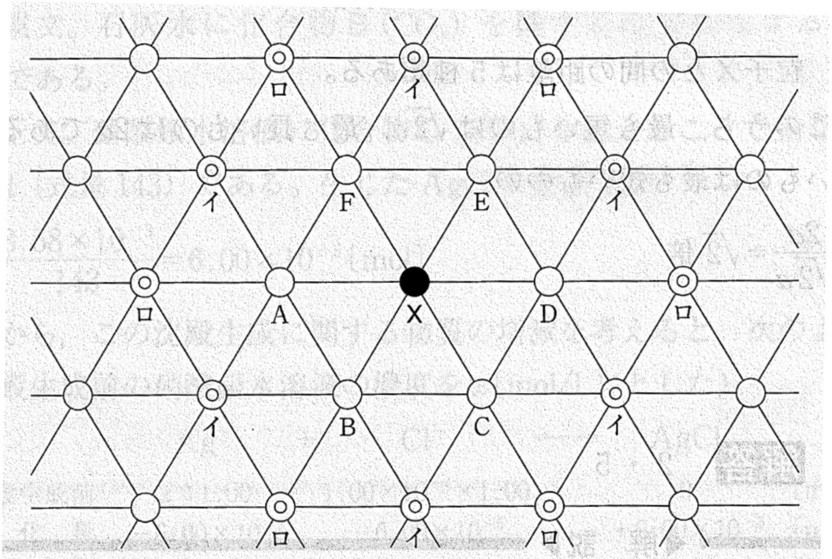


図 6

この平面内にあり，粒子 X の最近接粒子（A，B，C，D，E，F）に接する粒子は，◎印の 12 個の粒子である。次に，平面 GHI 内にある粒子を考えると，図 7 のようになる。

この平面内にあり，粒子 X の最近接粒子に接する粒子は，◎印の 9 個の粒子である。また，面 JKLMNO 内にあり，粒子 G，H，I に接する粒子は，粒子 J，K，L，M，N，O，P の 7 個の粒子である。描いた六角柱の“上側”でも同様に考えられるから，求める粒子の個数は $12 + 9 \times 2 + 7 \times 2 = 44$ 個

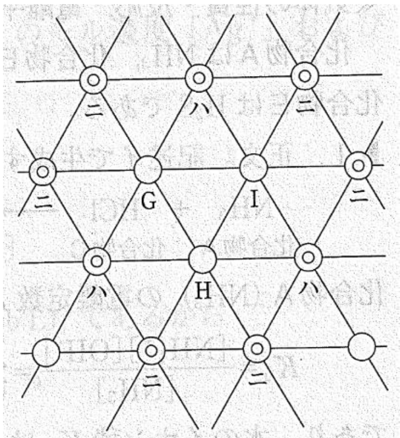


図 7

問 2　粒子間の距離を考える。最近接粒子間の距離を a とすると，

粒子 X－粒子イ間：$\sqrt{3}a$（≒ 1.7a）　　粒子 X－粒子ロ間：$2a$

粒子 X－粒子ハ間：$\sqrt{2}a$（≒ 1.4a）　　粒子 X－粒子ニ間：$\sqrt{3}a$（≒ 1.7a）

粒子 X－粒子 P 間：$\dfrac{2\sqrt{6}}{3}a$（≒ 1.6a）　　粒子 X－粒子 J 間：$\dfrac{\sqrt{33}}{3}a$（≒ 1.9a）

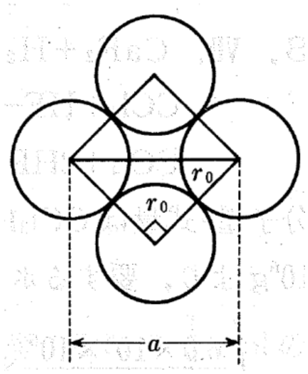
となり，粒子 X との間の距離は 5 種類ある。

問 3　このうち，最も短いものは$\sqrt{2}a$，最も長いものは $2a$ であるから，最も長いものは最も短いものの$\dfrac{2a}{\sqrt{2}a} = \sqrt{2}$ 倍である。

【2】

＜解答＞

〔Ⅰ〕隣接する酸化物イオンは互いに接しているものと仮定されているので，右図のような平面図が描ける。



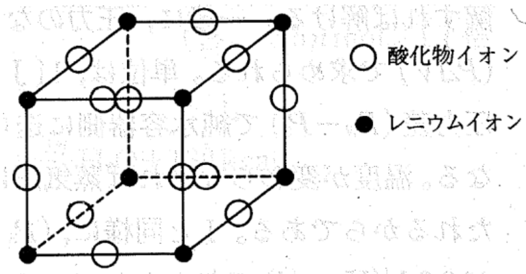
$(2r_O)^2 + (2r_O)^2 = a^2$　　$\therefore a = 2\sqrt{2}\, r_O$ [nm]

〔Ⅱ〕酸化レニウムの単位格子の中に，レニウムイオンは 1 個含まれており，面心に位置する酸化物イオンは，

$6 \times \dfrac{1}{2} = 3$ 個含まれている $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-7}\text{cm}$ より

$$\text{密度は，}\ \frac{\dfrac{W_O}{N_A}\times 3 + \dfrac{W_b}{N_A}}{(a\times 10^{-7})^3} = \frac{3W_O + W_b}{(2\sqrt{2}\, r_O \times 10^{-7})^3 N_A} = \frac{\sqrt{2}(3W_O + W_b)}{32 N_A r_O^3}\times 10^{21}\ [\text{g/cm}^3]$$

〔Ⅲ〕（図）右図

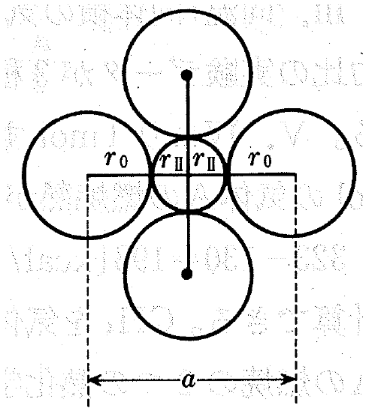


（文）立方体単位格子の 8 つの頂点にレニウムイオン，12 の辺の中点に酸化物イオンが位置している。

〔Ⅳ〕$Z_A + Z_B = 6$

〔Ⅴ〕$SrCO_3 + TiO_2 \rightarrow SrTiO_3 + CO_2$

〔Ⅵ〕右図のようにレニウムイオンに替わってすき間Ⅱに入ったイオンの半径を $r_{\text{Ⅱ}}$ とすると，



$2r_O + 2r_{\text{Ⅱ}} = a$ より $2\times 0.135 + 2r_{\text{Ⅱ}} = a$ より

$2\times 0.135 + 2r_{\text{Ⅱ}} = 0.391$　　$\therefore r_{\text{Ⅱ}} = 0.0605 ≒ 0.061$[nm]

これはチタンイオン半径に等しいから，すき間Ⅰを占めるのは，ストロンチウムイオンである。

＜解説＞

〔Ⅲ〕図 1 から●のレニウムイオンの上下，前後，
左右に○の酸化物イオンが存在することを手だてに，
●を頂点とする立方体を描けばよい。○は各辺の中点に位置することになる。

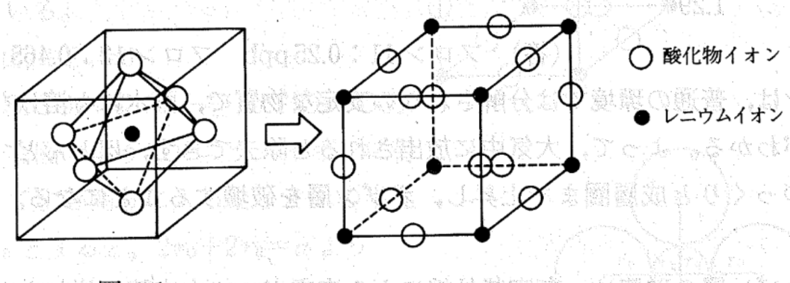


図 1

〔Ⅳ〕Ⅲであらたに描いた単位格子の中心に，12 個の○（酸化物イオン）に
取り囲まれたすき間 I ができているので，陽イオン A は単位格子中に 1 個の
割当てがある（図 1 でいえば，8 つの頂点に $\frac{1}{8}$ の割当てがあることになる）。

よって，陽イオン A および B の複合酸化物の組成は，A : B : O^{2-} ＝1 : 1 : 3 となり，
組成式は ABO_3 で表されるから，価数について

$Z_A + Z_B + (-2)\times 3 = 0$　が成り立つ。　　$\therefore Z_A + Z_B = 6$