

# 固体化学 小テスト No. 2-6(H28.12.20)解答例

$n$  値=5(He 殻), 7(Ne 殻), 9(Ar 殻),  $N_A=6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  
 $e=1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$ ,  $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$

1. 次の問に答えよ.

(1) ZnS (Zinc Blend 型) 結晶における Zn-S 距離を格子定数  $a$  の関数として求めよ.

$$a\sqrt{3}/4$$

(2) ZnS 結晶 (Zinc Blend 型) の格子定数を 5.411 Å とする. ポーリングのイオン半径の考え方 (比例定数はどのイオンについても同じと仮定する) を用いて同じ構造の GaP 結晶の格子定数を推定せよ.

$\text{Zn}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ,  $\text{S}^{2-} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  より

$$Z_{\text{Zn}^{2+}}^* = 30 - (17 \cdot 0.35 + 10 \cdot 1.0) = 14.05$$

$$Z_{\text{S}^{2-}}^* = 16 - (7 \cdot 0.35 + 8 \cdot 0.85 + 2 \cdot 1.0) = 4.75$$

ZnS から,  $C(1/14.05 + 1/4.85) = 5.411\sqrt{3}/4$  より,  $C=8.317$

$\text{Ga}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ,  $\text{P}^{3-} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$  より

$$Z_{\text{Ga}^{3+}}^* = 31 - (17 \cdot 0.35 + 10 \cdot 1.0) = 15.05$$

$$Z_{\text{P}^{3-}}^* = 15 - (7 \cdot 0.35 + 8 \cdot 0.85 + 2 \cdot 1.0) = 3.75$$

同じ  $C$  を用いて,  $8.317(1/15.05 + 1/3.75) = a\sqrt{3}/4$  より,  
 $a=6.40 \text{ \AA}$

(3) GaP の格子定数の実測値は 5.446 Å である. (2) 求めた値と比較してどのようなことが導かれるか.

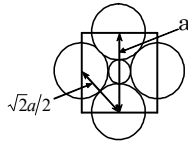
実測値と計算値は大きくかけ離れている. これは Ga と P の結合は GaP 中では電気陰性度の差が小さく共有結合を強く帯びているからである.

2. 次の問に答えよ.

(1) 正八面体六配位のイオン半径比の下限值を求めよ.

右図より,  $2r_- = \sqrt{2}a/2$ ,  $2(r_+ + r_-) = a$

これらより,  $r_+/r_- = \sqrt{2} - 1 = 0.414$

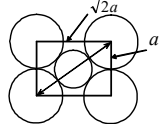


(2) 正八面体六配位のイオン半径比の下限值を求めよ.

右図より,  $2r_- = a$ ,  $2(r_+ + r_-) = \sqrt{3}a$

これらより

$$r_+/r_- = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$



(3)  $\text{MX}_2$  型の構造を 2 つ挙げ, それぞれの陰イオンの配位数を答えよ.

ルチル構造, 三配位

螢石構造, 四配位

(4) 下記の表を参考にして(3)の 2 つの構造を有すると思われるイオン結晶を推定せよ.

イオン半径	III 配位	IV 配位	VI 配位	VIII 配位
Cl <sup>-</sup>	1.16	1.67		
O <sup>2-</sup>	1.22	1.24		
Be <sup>2+</sup>			0.41	0.59
Sr <sup>2+</sup>			1.32	1.40
Mn <sup>4+</sup>			0.67	0.80

イオン半径比を求めると

	ルチル	螢石
BeCl <sub>2</sub>	0.25	0.353293
SrCl <sub>2</sub>	0.804878	0.838323
MnO <sub>2</sub>	0.54918	0.645161

ルチル構造は,  $r_{\text{M(VI)}}/r_{\text{X(III)}} = 0.549$  をもつ MnO<sub>2</sub> である.

螢石構造は,  $r_{\text{M(VI)}}/r_{\text{X(IV)}} = 0.838$  をもつ SrCl<sub>2</sub> である.

学籍番号 \_\_\_\_\_ 氏名 \_\_\_\_\_

3. CsCl 結晶について書きの問に答えよ.

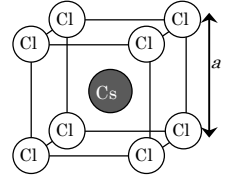
(1) CsCl 構造の静電ポテンシャルについて最初の 4 つの項までを級数の形で示せ.

Cl-Cl 対,

個数	6	12
距離	$a$	$a\sqrt{2}$

Cl-Cs 対,

個数	8	24
距離	$a\sqrt{3}/2$	$a\sqrt{11}/2$

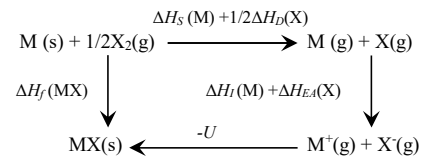


よって

$$M = -\frac{6}{1} + \frac{8}{\sqrt{3}/2} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{24}{\sqrt{11}/2}$$

$$E_{\text{Coulomb}} = -\frac{N_A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left( -\frac{6}{1} + \frac{8}{\sqrt{3}/2} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{24}{\sqrt{11}/2} + \dots \right)$$

4. アルカリ金属フッ化物において生成エンタルピーはリチウムからセシウムに変化するにつれて大きくなる. ボルン-ハーバーサイクルを用いて合理的に説明せよ.



$$\Delta H_f = \Delta H_s + 1/2 \Delta H_D + \Delta H_I + \Delta H_{EA} - U$$

ここで Li から Cs へと変化するにつれて,  $1/2 \Delta H_D + \Delta H_{EA}$  はフッ化物系では一定,  $\Delta H_s + \Delta H_I$  は減少し,  $\Delta H$  の減少方向に寄与する. 一方  $U$  は M-F 原子間距離に反比例するから  $\Delta H$  の増加方向に寄与する.  $U$  の寄与が大きいので CsF において最大の  $\Delta H$  を示す.

5. LiTiS<sub>2</sub> は六方晶系の構造 (表) をもつ.

(1) 結晶構造を書け.

	座標
Li	(0,0,0.5)
Ti	(0,0,0)
S	(1/3, 2/3, z)
	(2/3, 1/3, -z)
	$z \approx 0.235$

(2) Ti と Li の配位数はいくらか.

いずれも 6 配位

(3) 最近接 Ti-S 距離を格子定数 ( $a, c$ ) を用いて表せ.

$(x_1, y_1, z_1) = (0, 0, 0)$ ,  $(x_2, y_2, z_2) = (2/3, 1/3, -0.235)$  と置くと,

$$\begin{aligned}
 d = & \{ (x_2 - x_1)^2 a^2 + (y_2 - y_1)^2 b^2 + (z_2 - z_1)^2 c^2 \\
 & + 2(y_2 - y_1)(z_2 - z_1)bc \cos \alpha + 2(z_2 - z_1)(x_2 - x_1)ca \cos \beta \\
 & + 2(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)ab \cos \gamma \}^{1/2}
 \end{aligned}$$

$$= \{ 4a^2/9 + a^2/9 + c^2(0.235)^2 - 2a^2/9 = \sqrt{\frac{a^2}{3} + (0.235)^2 c^2}$$

4. NaF ( $a=4.614 \text{ \AA}$ ) と MgO ( $a=4.216 \text{ \AA}$ ) はともに NaCl 構造を持つ. MgO の格子エネルギーは NaF のその何倍か.

$U = N_A Z_+ Z_- M / 4\pi\epsilon_0 r \times (1-1/n)$  より,

$n$  については NaF および MgO とともに  $n=7$  (Ne 殻)

$r$  については,  $r_{\text{NaF}} = 4.614/2$ ,  $r_{\text{MgO}} = 4.216/2$

$Z_+ Z_-$  については, NaF が 1, MgO が 4.

その他はすべて同じ値.

$$U_{\text{MgO}}/U_{\text{NaF}} = 4(4.614/2)/(4.216/2) = 4.38 \text{ 倍}$$