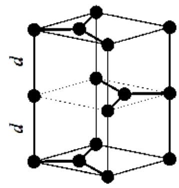
第８章　章末問題の詳細解答



グラファイトの単位格子

８．１　次の単位格子に含まれる原子またはイオンの数を表にまとめよ。

(a) セシウム（体心立方格子）
(b) 塩化セシウム（CsCl 型）
(c) アルゴン（面心立方格子）
(d) 塩化カリウム（NaCl 型）
(e) フッ化カルシウム（CaF_2 型）
(f) ダイヤモンド（ダイヤモンド型）
(g) マグネシウム（六方最密格子）
(h) グラファイト（グラファイト型）

【解答】単位格子中に含まれる原子・イオンの種類と数を表にまとめる。

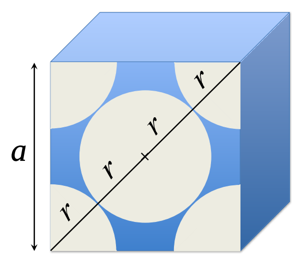
単位格子（略記号）	化合物名	化学式	原子・イオン１（個数）		原子・イオン２（個数）	
(a) 体心立方格子（bcc）	セシウム	Cs	Cs	2 個	−	
(b) CsCl 型	塩化セシウム	CsCl	Cs^+	1 個	Cl^-	1 個
(c) 面心立方格子（fcc）	アルゴン	Ar	Ar	4 個	−	
(d) NaCl 型	塩化カリウム	KCl	Cs^+	4 個	Cl^-	4 個
(e) CaF_2 型	フッ化カルシウム	CaF_2	Ca^{2+}	4 個	F^-	8 個
(f) ダイヤモンド型	ダイヤモンド	C	C	8 個	−	
(g) 六方最密格子（hcp）	マグネシウム	Mg	Mg	2 個	−	
(f) −	グラファイト	C	C	4 個	−	

８．２　3 種類の立方格子の充填率を計算によって確かめよ。

(a) 面心立方格子（立方最密充填）74%
(b) 体心立方格子 68%
(c) 単純立方格子 52%

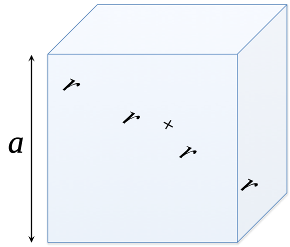
【解答】

(a) 面心立方格子（fcc）では，(100)面の対角線上で原子が接触しており，その長さが原子半径の 4 倍に相当する。格子定数（単位格子の立方体の一辺の長さ）をaとすると，(100)面の対角線の長さは$a\sqrt{2}$なので，原子半径は$r = a\sqrt{2}/4$である。単位格子中に 4 個の原子が含まれることを考慮し，充填率は単位格子の立方体の体積に対する原子 4 個分の体積の比で表される。



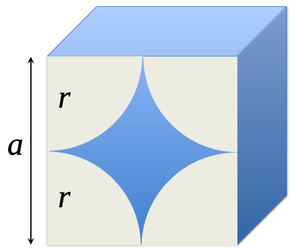
$$(\text{充填率}) = \frac{4\left(\frac{4\pi}{3}r^3\right)}{a^3} = \frac{\frac{16\pi}{3}\left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{2}}{6}\pi = \frac{1.414}{6}\times 3.14 = 0.740$$

(b) 体心立方格子（bcc）では，(110)面の対角線上で原子が接しており，その長さが原子半径の 4 倍に相当する。格子定数をaとすると，(110)面の対角線の長さは$a\sqrt{3}$なので，原子半径は$r = a\sqrt{3}/4$である。単位格子中に 2 個の原子が含まれるので，充填率は次の通り計算できる。



$$(\text{充填率}) = \frac{2\left(\frac{4\pi}{3}r^3\right)}{a^3} = \frac{\frac{8\pi}{3}\left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi = \frac{1.732}{8}\times 3.14 = 0.680$$

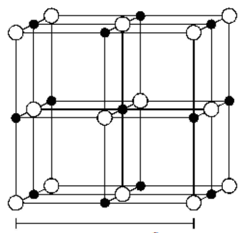
(c) 単純立方格子（bcc）では，単位格子の立方体の辺上で原子が接しており，格子定数aの 1/2 が原子半径に相当する$r = a/2$。単位格子中に 1 個の原子が含まれるので，充填率は次の通り。



$$(\text{充填率}) = \frac{\left(\frac{4\pi}{3}r^3\right)}{a^3} = \frac{\frac{4\pi}{3}\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = \frac{3.14}{6} = 0.523$$

答　(a) 74.0% (b) 68.0% (c) 52.3%

８.３　塩化ナトリウム NaCl の格子定数は$a = 5.63$ Åである。単位格子の質量と体積を求め，NaCl 結晶の密度を計算せよ。



【解答】NaCl 結晶の単位格子には，Na^+が 4 個と Cl^-が 4 個含まれる。原子量は Na=23.0 および Cl=35.5 なので単位格子の質量wを計算すると，

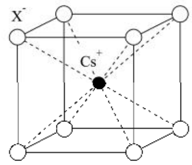
$$w = \frac{23.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}\times 4 + 35.5\ \mathrm{g\,mol^{-1}}\times 4}{6.02\times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}} = 3.89\times 10^{-22}\ \mathrm{g}$$

となる。この質量が単位格子の立方体の体積a^3の中にあるので，密度ρは，

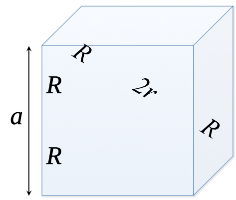
$$\rho = \frac{w}{a^3} = \frac{38.9 \times 10^{-22}\ \mathrm{g}}{(5.63 \times 10^{-8}\ \mathrm{cm})^3} = 2.18\ \mathrm{g\ cm^{-3}}$$

と計算できる。

答　2.18 g cm^{-3}



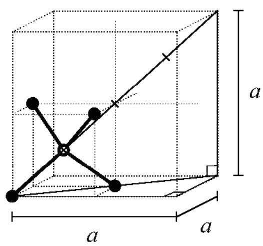
８．４　CsCl 型の結晶格子でアニオン同士が接する場合のイオン半径比が$r/R = 0.732$となることを説明せよ。



【解答】CsCl 型の単位格子で，立方体の隅に位置するアニオンと立方体の中心に位置するカチオンが互いに接しながら，格子定数aを変えずに中心のカチオンが収縮していく状況を考えると，ある時点でアニオン同士が立方体の辺上で接することになる。アニオンの半径をR，カチオンの半径をrとすると，それらは立方体の対角線上で接しているので，$R + 2r + R = a\sqrt{3}$が成り立つ。アニオン同士が接したときは，$2R = a$となるので，これらを組み合せて，

$2r + 2R = 2\sqrt{3}R$.　したがって，　$\frac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$

と計算され，半径比は$r/R = 0.732$となる。



８．５　ダイヤモンドの格子定数は$a = 3.57$ Åである。C−C 結合の結合距離を計算せよ。C−C 単結合の共有結合半径はその半分の長さである。

【解答】ダイヤモンド格子では面心立方格子の頂点にある炭素原子が，その四面体サイトの中心にある炭素原子と結合している。その間の距離は，(110)面の対角線の 1/4 の長さである。したがって，C−C 結合の距離をdとすると，$4d = a\sqrt{3}$の関係がある。

$$d = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{1.73}{4} \times 3.57\ \text{Å} = 1.54\ \text{Å} = 0.154\ \mathrm{nm}$$

答　0.154 nm

８.６　グラファイトの面を 1 層だけ取り出した物質をグラフェンと呼んでいる。厚さ 1 mm のグラファイトの単結晶から 1 秒間に 1 枚ずつグラフェンをはがしていくと，全て剥がし終わるまでにどのくらいの時間がかかるだろうか。

【解答】グラファイトの結晶で *c* 軸方向に積層した格子面の面間隔は 0.335 nm である。厚さ 1 mm のグラファイトに含まれるグラフェンシートの枚数nは，

$$n = \frac{10^{-3}\ \mathrm{m}}{0.335 \times 10^{-9}\ \mathrm{m}} = 2.99 \times 10^{6}$$

と計算できる（300 万枚）。これを 1 秒間に 1 枚ずつ剥がしていくと，

$$\frac{2.99 \times 10^{6}\ \mathrm{s^{-1}}}{(60 \times 60 \times 24)\ \mathrm{s\ day^{-1}}} = 34.6\ \mathrm{days}$$

となり，ひと月以上かかることがわかる。

答　34.6 日

８.７　白金 Pt の(100)面に露出したすべての Pt 原子に一酸化炭素 CO が 1 分子ずつ吸着したとすると, 1 cm^2 の Pt 表面に標準状態で何 L の CO 気体が固定されたことになるか。1 cm^3 の Pt 固体内部のすべての Pt 原子に水素 H_2 が 1 分子ずつ吸着した場合と比較するとどうか。

【解答】白金の金属結合半径は表 8.2 より$r = 1.39\ \mathrm{\AA}$である。(100)面には原子が半径の 2 倍の間隔で正方形の格子にならんでいるので, $S = 1\ \mathrm{cm^2}$の面積に露出している原子の数Nは，それを一辺$2r$の正方形の面積で割って，

$$N = \frac{S}{(2r)^2} = \frac{1\ \mathrm{cm^2}}{(2 \times 1.39 \times 10^{-8}\ \mathrm{cm})^2} = 1.29 \times 10^{15}$$

とわかる。理想気体の状態方程式から標準状態（25℃，1 bar）における CO 分子の数$N = 1.29 \times 10^{15}$の気体の体積Vは次の通り計算される。

$$V=\frac{Nk_BT}{P}=\frac{1.29\times10^{15}\times1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}\times298.15\ \mathrm{K}}{10^{5}\ \mathrm{Pa}}=5.31\times10^{-11}\ \mathrm{m^3}=5.3\times10^{-8}\ \mathrm{L}$$

一方，体積$V=1\ \mathrm{cm^3}$中の Pt 原子数Nは，面心立方格子の格子定数aと金属結合半径rの関係$a=4r/\sqrt{2}$, および単位格子中に 4 個の原子があることを考慮して，

$$N=\frac{4V}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3}=\frac{4\times1\ \mathrm{cm^2}}{\left(\frac{4\times1.39\times10^{-8}\ \mathrm{cm}}{1.41}\right)^3}=6.52\times10^{22}$$

である。同様に，標準状態（25℃，1 bar）における H_2 分子の数$N=6.52\times10^{22}$の気体の体積Vを求めると，

$$V=\frac{Nk_BT}{P}=\frac{6.52\times10^{22}\times1.381\times10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}\times298.15\ \mathrm{K}}{10^{5}\ \mathrm{Pa}}=2.68\times10^{-3}\ \mathrm{m^3}$$

$$=2.7\ \mathrm{L}$$

となり，目に見える量の気体が吸蔵される計算となる。

答　表面吸着 5.3×10^{-8} L，固体吸蔵 2.7 L

白金の密度ρ=21.45 g cm^{-3}と原子量M=195.1 g mol^{-1}から 1 cm^3 の体積に含まれる原子の数を

$$N=\frac{\rho}{M}N_A$$

$$=\frac{21.45}{195.1}\times6.022\times10^{23}$$

８.８　次の単体および化合物の電気抵抗率を調べ，値の低い順にならべて分類せよ。Cu, Ag, Au, Na, K, Al, Fe, Mg, Zn, W, Pt, Hg, Bi, Si, Ge, P, C（グラファイト）, SiO_2（石英）

【解答】電気抵抗率の桁によって金属（導体），半導体，絶縁体に分類できる。

金属		電気抵抗率（Ωm）
Ag	銀	1.59×10^{-8}
Cu	銅	1.68×10^{-8}
Au	金	2.21×10^{-8}
Al	アルミニウム	2.65×10^{-8}
Mg	マグネシウム	4.42×10^{-8}
W	タングステン	5.29×10^{-8}
Zn	亜鉛	6.02×10^{-8}
K	カリウム	7.19×10^{-8}
Fe	鉄	1.00×10^{-7}
Pt	白金	1.04×10^{-7}
Na	ナトリウム	4.77×10^{-7}
Hg	水銀	9.62×10^{-7}
Bi	ビスマス	1.29×10^{-6}
C	グラファイト	1.64×10^{-5}
Ge	ゲルマニウム	6.90×10^{-1}
Si	ケイ素	3.97×10^{3}
P	リン	~10^{9}
SiO_2	石英	~10^{17}