

化学Ⅱ

2013年10月～2014年2月

水曜日1時間目121M講義室

第3回 10月16日

イオン結晶, 分子結晶

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: 乾ら, 「化学, 物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

化学Ⅰの内容に引き続き, 以下項目を講義し, 第8回目に中間テスト, 第16回目に期末テストを実施する。

担当教員: 前田史郎

第1回 単位格子, 金属結晶

第2回 共有結晶, 分子結晶

第3回 格子欠陥, 半導体

第4回 気体(気体分子運動論, 気体の液化)

第5回 液体, 固体—気体平衡と状態変化

第6回 自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー

第7回 溶液(非電解質溶液, 電解質溶液)

第8回 中間テスト

担当教員: 久田研次

第9回 化学平衡(1)—平衡状態—

第10回 化学平衡(2)—酸と塩基—

第11回 酸化と還元(1)—可逆電池と可逆電極—

第12回 酸化と還元(2)—電池の起電力と平衡定数—

第13回 化学反応(1)—化学反応の種類—

第14回 化学反応(2)—反応速度と温度—

第15回 化学反応(3)—連鎖反応—

第16回 期末テスト

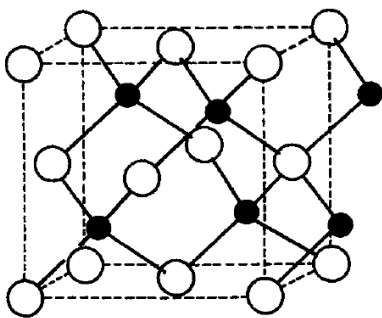
10月9日, 学生番号, 氏名 (用紙は縦に使って下さい)

(1) 硫化亜鉛(ZnS)の閃亜鉛鉱型構造とウルツ型構造の違いを, 図を示して説明せよ.

(2) 章末問題[3]食塩(NaCl)とショ糖(C₁₂H₂₂O₁₁)とを同じように加熱すると, どのような差異が見られるか。また, この差異をどう解釈すれば良いか。

3

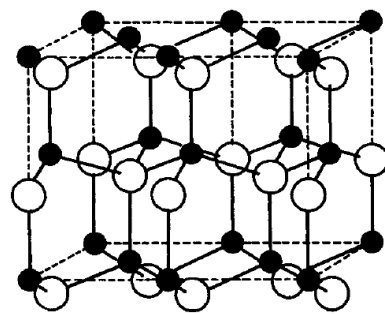
(1) 硫化亜鉛(ZnS)の閃亜鉛鉱型構造とウルツ型構造の違いを, 図を示して説明せよ.



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている. Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている. 原子をすべてに代えるとダイヤモンド構造になる.

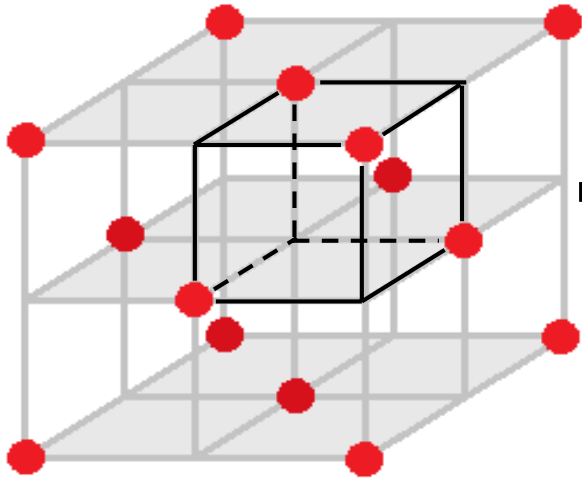


ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

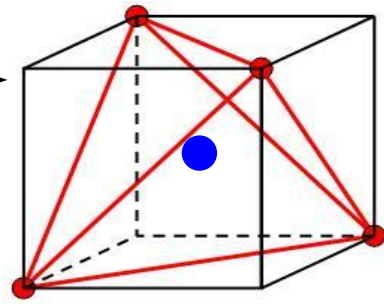
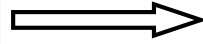
● : Zn ○ : S

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている. Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている.

4

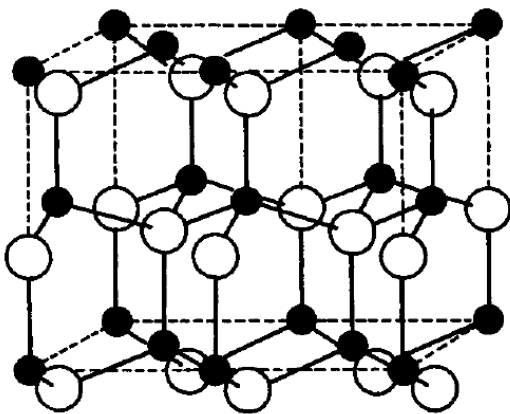


面心立方格子



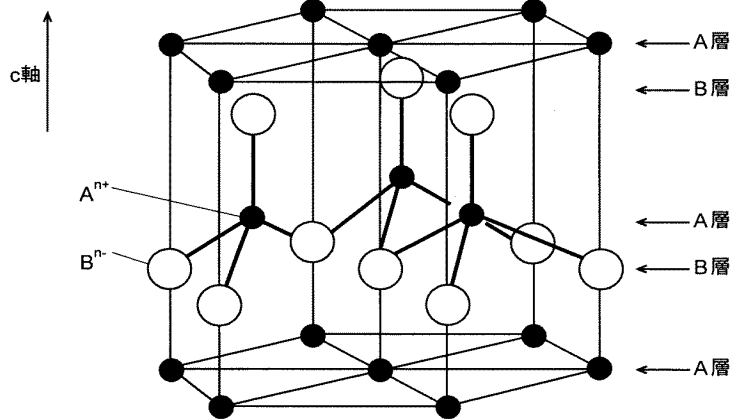
立方体の中の正四面体

面心立方格子の単位格子は8個の立方体に分けることができる。それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している。この正四面体の中心に別の原子が入ると、四面体4配位となる。



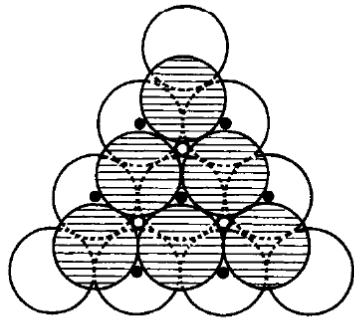
ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

● : Zn ○ : S



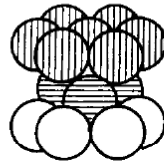
A層とB層はz方向に3/8ずれている

ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている。



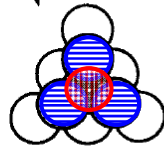
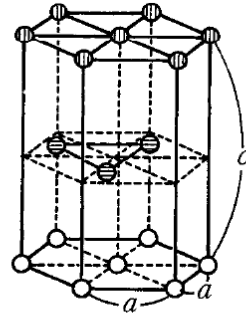
(a)
2段目までは同じ

- C ○ : 1段目
- B ● (horizontal lines) : 2段目
- A ● (vertical lines) : 3段目



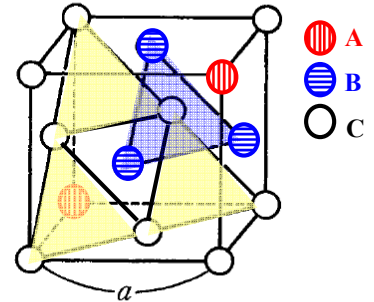
(b) 六方最密充填(3段目が●の上きた場合) (A,B,A,B,...)
(3段目の位置は1段目の真上である)

どちらの場合も充填率74.1%



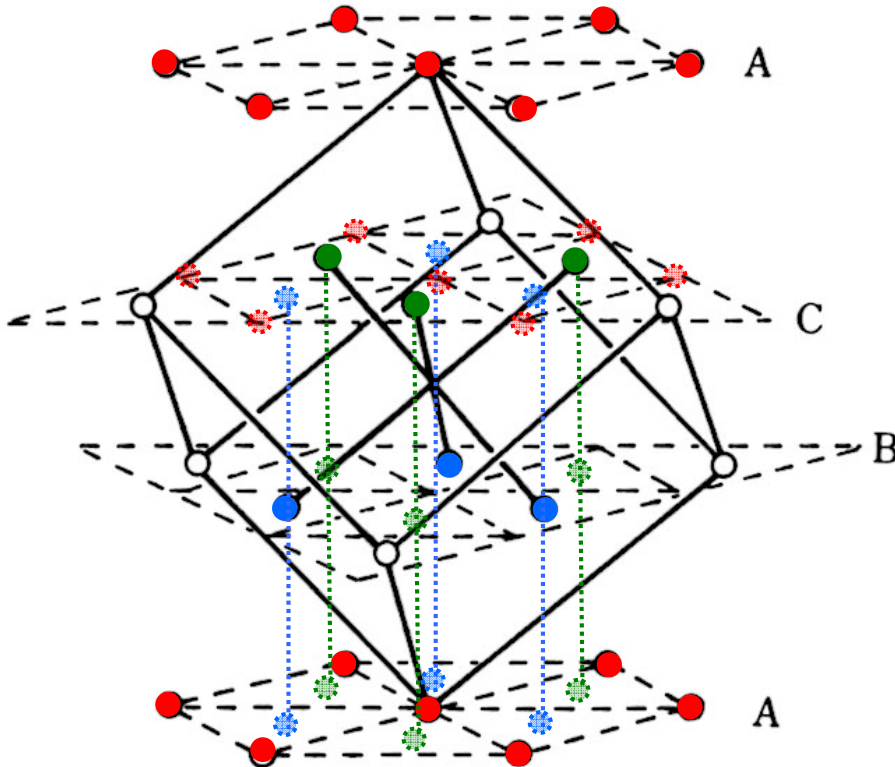
(c) 立方最密充填(3段目が○の上きた場合)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)



(A,B,C,A,B,C,...)

(3段目の真下には原子がない)



A層の●と●の位置に2段目と、3段目の原子を積むと、ABCABC...の繰り返しである立方最密充填となる。

六方最密充填では、3段目の原子をA層の●と同じ●の位置に置くのでABAB...の繰り返しとなる。

立方最密充填構造と面心立方格子

(2) 章末問題[3] 食塩(NaCl)とショ糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)とを同じように加熱すると、どのような差異が見られるか。また、この差異をどう解釈すれば良いか。

三脚の上にセラミック付き金網を置き、食塩またはショ糖を入れたビーカーを金網の上に乗せます。金網の下から小さな炎にしてガスバーナーで穏やかに加熱します。

食塩は、融点 $801^{\circ}C$ なので、穏やかに熱して数 $100^{\circ}C$ になっても、変化ありません。

ショ糖(スクロース)は、融点 $160\sim 186^{\circ}C$ (分解)ですので、加熱すると融解します。さらに加熱を続け $190^{\circ}C$ 程度になると分解し、水蒸気が発生し、ビーカーには黒い物質が残る。水を加えて加熱するとカラメルソースができあがる。

共有結合の結合エネルギーは、イオン結合に比べると小さいので、加熱すると分解しやすいのが原因である。

○二糖類

代表的な二糖にショ糖、麦芽糖、乳糖などがある。

ショ糖(スクロース)

ブドウ糖と果糖の脱水縮合により生成する。ショ糖は甘味料、また防腐剤として広く使われており、サトウキビやテンサイからつくられる。

麦芽糖(マルトース)

α -グルコースが2分子縮合した二糖類であり、デンプンを β -アミラーゼで加水分解すると得られる。

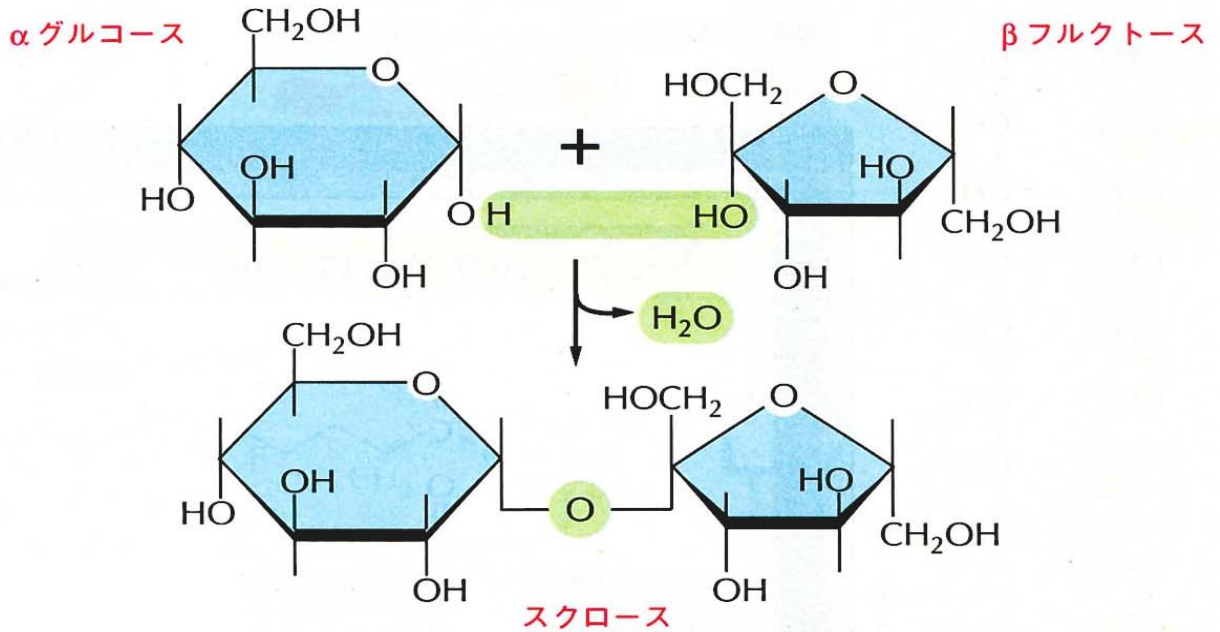
乳糖(ラクトース)

哺乳動物の乳に含まれている糖である。

二糖

アルデヒド基やケトン基の炭素についてのヒドロキシル基は、別の糖分子のどのヒドロキシル基とも反応することができ、**二糖**をつくるよく見られる二糖は、

マルトース (グルコース+グルコース)
ラクトース (ガラクトース+グルコース)
スクロース (グルコース+フルクトース)
である。ここでは、スクロース (ショ糖) の生成反応をあげた。



○授業中に出す演習を宿題にしてほしい。時間が足りない。

○小テストを解く時間が少ないので、もうちょっと時間をとってほしい。

1回目に、簡単に解答できる問題にすると、途中から騒がしくなったので問題を難しく、また分量を増やしました。また、採点をして成績に反映させることにしました。

授業中に演習をすると、解答するためには、授業を聞く必要があります。また、授業中に寝ていられなくなります。宿題にすると、誰が問題を解いたのか分からなくなります.....。

○模型は1人1人組み立てるのではなく、前で立体的なものを示した方が分かりやすいのでは？(絵ではなく)

模型のあるものは利用するようにします。

○塩化セシウム型のイオン結晶のセシウムの方がなぜ8配位になるのか分からなかった。

塩化物イオン Cl^- の方も8配位です。

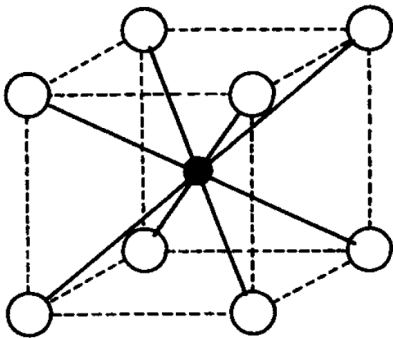


図5.5 塩化セシウム(CsCl)型

●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

Cs^+ と Cl^- はそれぞれ8配位をとり、
単純立方格子を形成する。

○閃亜鉛鉱やウルツ鉱のように格子構造が異なると、化学的性質も変わるのですか。

共立出版、「化学大辞典」によると、

天然には閃亜鉛鉱として、またまれにウルツ鉱として産出する。

構造 結晶には α 、 β の2型がある。 α 型は高温で安定。六方晶系。ウルツ鉱型構造。 β 型は室温で安定。立方晶系。 α 、 β 間の転移温度 1020°C 。室温でウルツ鉱を摩砕すれば閃亜鉛鉱に変化する。

性質 白色。無定型粉末または結晶。加熱昇華温度 1180°C 。融点 1850°C (150 気圧下)。d 4.06。

化学的性質は載っていなかったので、調べて後日回答します。

○小テストの答えは次の時間に教えてもらえないのですか。あっているかどうか分からないので困ります。

○提出した小テストは返ってきますか？

次の授業で解答を説明します。また、できるだけ返却したいと思います。

○授業の開始が騒がしい！

福井大学は、大学生だった神戸大学から、大学院生だった京都大学、非常勤講師時代の徳島大学と夜間の工業短大を含めると、5つめの大学ですが、学部の授業中の騒がしさでは福井大学が一番でしょうか。

○単純立方格子と体心立方格子の違いが分かりません

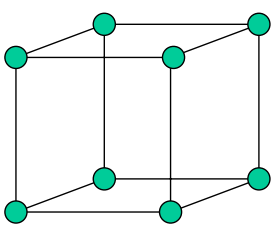
4つの単位胞

単純単位胞(P)は頂点にだけ格子点を持つ。

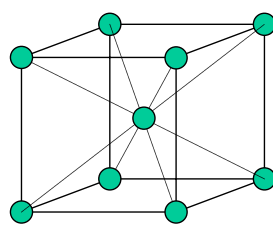
体心単位胞(I)は、その中心にも格子点を持つ。

面心単位胞(F)は、頂点と六つの面の中心に格子点を持つ。

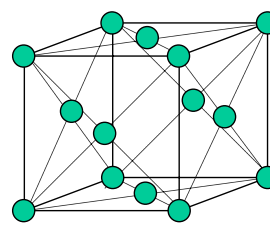
底面心単位胞(A, BまたはC)は頂点と二つの相対する面の中心に格子点を持つ。



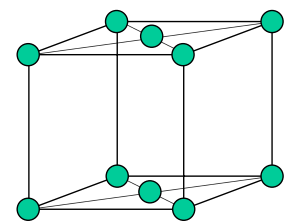
単純単位胞



体心単位胞



面心単位胞



底面単位胞

補講のお知らせ

日時: 10月18日(金)3時間目

場所: 115M講義室

備考: 10月30日休講分

日時: 11月22日(金)3時間目

場所: 118M講義室

備考: 11月13日休講分

5.3 イオン結晶

イオン結晶では、イオン間の静電相互作用(クーロン力)によって、結びつけられている。結晶構造はイオンの電荷、半径比(陽イオン半径/陰イオン半径)、イオン結合の共有性などできる。半径比によって、配位数が限定されるので、取り得る結晶構造が異なる。

陽イオンは陰イオンに、また陰イオンは陽イオンに取り囲まれるような配置をとり、かつ最も密に詰まろうとする傾向にある。一般に陰イオンのイオン半径は陽イオンの半径よりも大きい。このためイオン結晶の構造は密に詰まった陰イオンの間隙に陽イオンが入りこんだような構造をしていることが多い。

イオン結晶構造の配位数と最小(限界)半径比

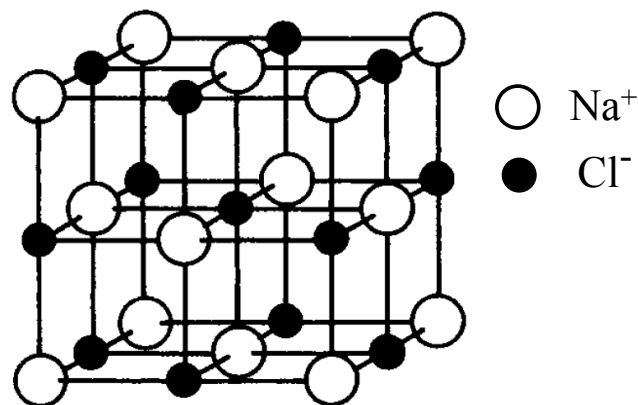
ある結晶構造をとるのに必要な最小のイオン半径比があり、下の表に示した値を持っている。イオン半径比と相互の配位数の関係は、次のようにまとめられる。

配位数	4配位	6配位	8配位
結晶構造例	閃亜鉛鉱型	NaCl型	CsCl型
最小半径比	0.225	0.414	0.732

ZnSは半径比0.40, NaClは0.56, CsClは0.93である。陽イオンの半径が大きくなると、半径比の値は大きくなる。

クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という。

Na^+ と Cl^- は、それぞれ**6配位**をとり、面心立方格子を形成する。



NaCl: **塩化ナトリウム型構造**

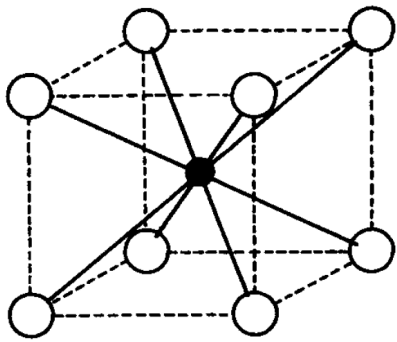


図5・5 塩化セシウム(CsCl)型

●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

CsとClはそれぞれ**8配位**をとり、**単純立方格子**を形成する。

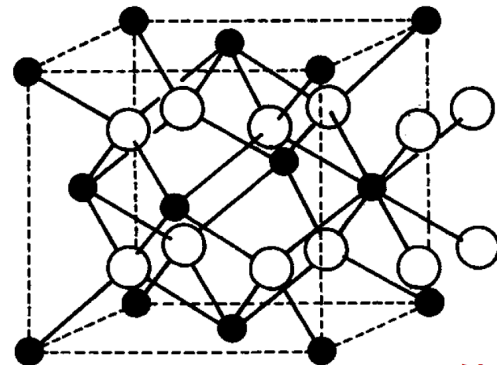
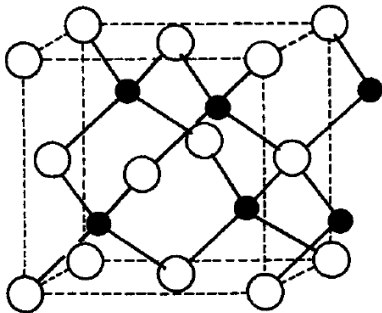


図5・7 フッ化カルシウム(CaF₂)型

●:Ca(8配位) ○:F(4配位)

Caは**8配位**であり面心立方格子を形成する。Fは、その中にできる8個の立方体の中心にあり**正四面体4配位**である。

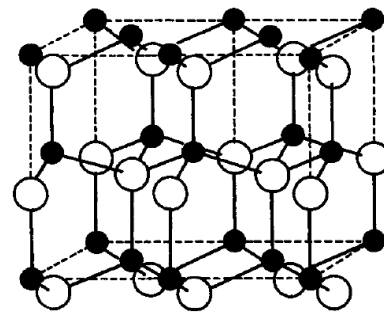
21



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

●:Zn(4配位) ○:S(4配位)

ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。原子をすべてに代えるとダイヤモンド構造になる。



ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

●:Zn(4配位) ○:S(4配位)

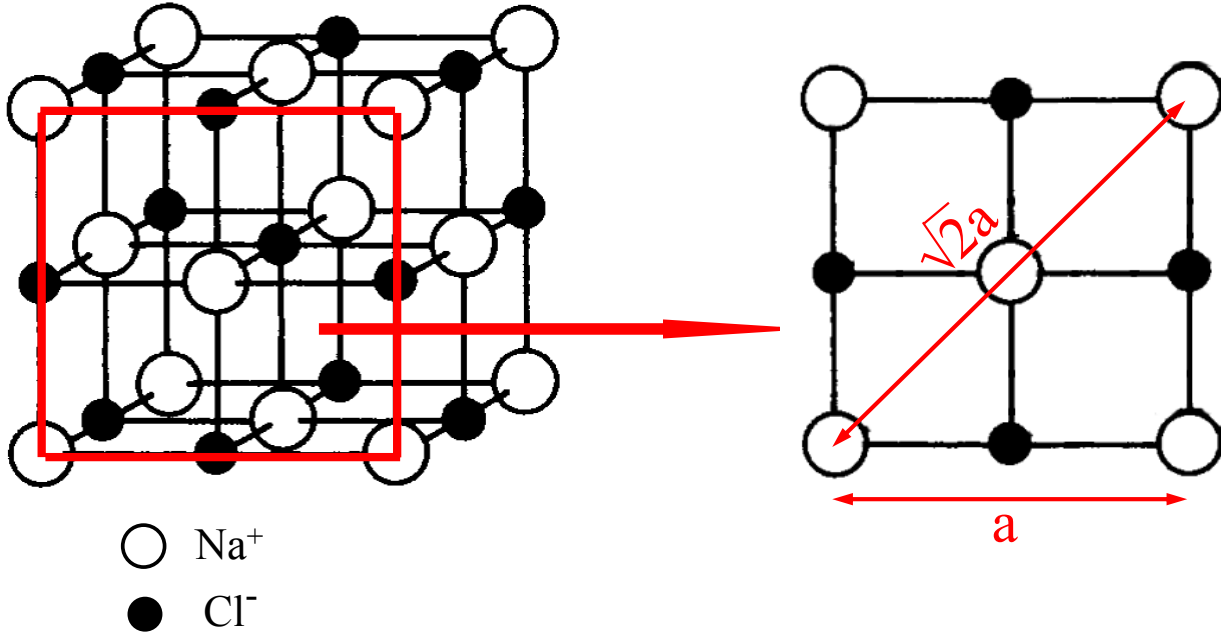
ZnとSがそれぞれ六方最密格子をとっている。Znが作る六方最密格子のz方向に3/8ずれた位置にSが入っている。

22

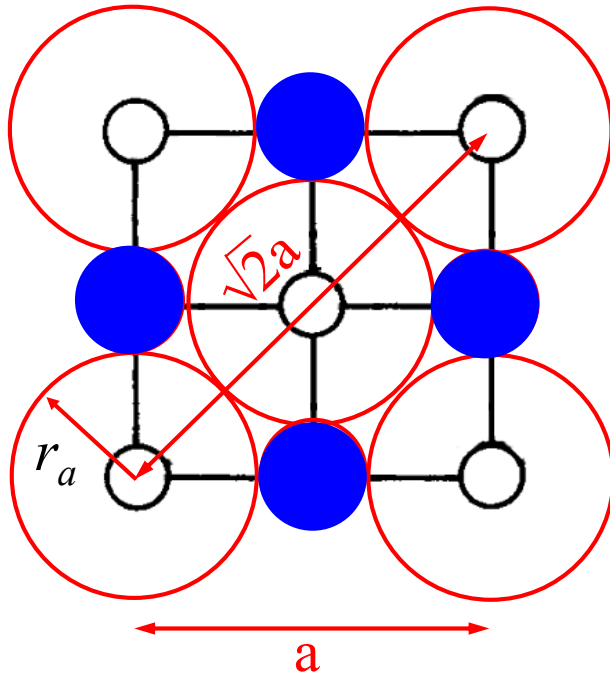
6配位の場合

NaCl: 塩化ナトリウム型構造

Na⁺とCl⁻は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。



23

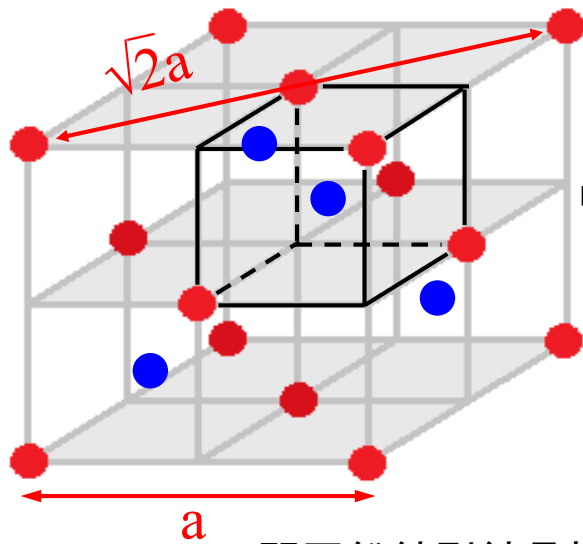


$$\begin{cases} 4r_a = \sqrt{2}a \\ 2r_a + 2r_c = a \end{cases}$$

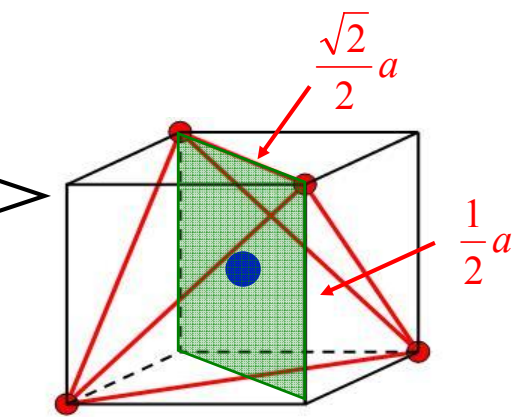
$$\frac{r_c}{r_a} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

6配位のNaCl型結晶構造の場合、陰イオン半径 r_a が最大のときの最小半径比は0.414である。陽イオン半径 r_c が大きくなると陰イオンは接触しなくなるが、陽イオンと陰イオンどうしは接触している。

4配位の場合

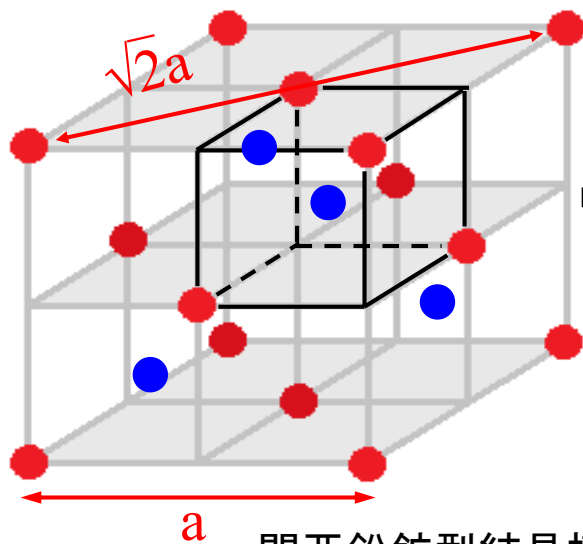


閃亜鉛鉱型結晶構造

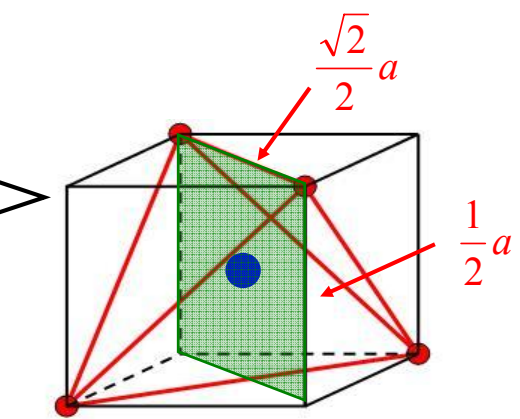


立方体の中の正四面体

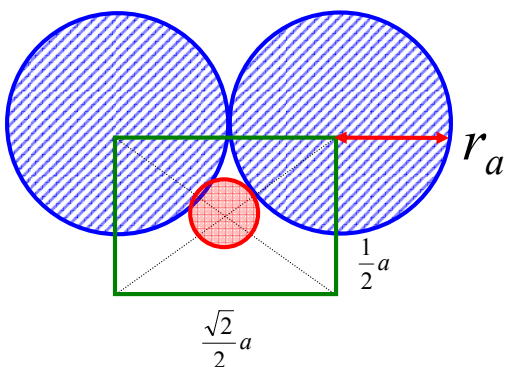
閃亜鉛鉱型結晶構造では、陰イオンは面心立方格子であり、8個の立方体に分けることができる。それぞれの立方体の4つの頂点にある格子点は正四面体を形成している。この正四面体の中心に陽イオンが入っているため、四面体4配位となる。



閃亜鉛鉱型結晶構造



立方体の中の正四面体



$$\begin{cases} 2r_a = \frac{\sqrt{2}}{2} a \\ r_a + r_c = \frac{\sqrt{3}}{4} a \end{cases} \quad \begin{cases} \frac{r_c}{r_a} = \frac{\sqrt{6}}{2} - 1 \\ = 0.225 \end{cases}$$

5.6 分子結晶

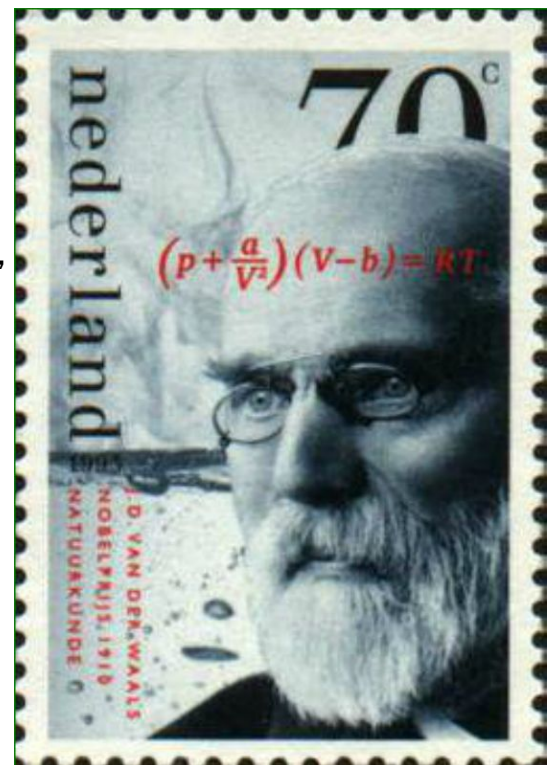
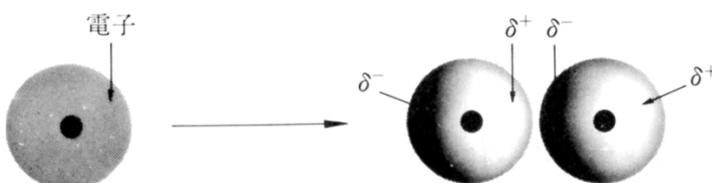
分子が一つの単位となって格子点を占めているものを分子結晶という。結晶構造は水素結合，双極子－双極子相互作用，あるいは分子間力(ファンデルワールス力)によって保たれている。

双極子モーメントを持つ分子同士なら，双極子－双極子相互作用が分子間力として働く。

双極子モーメントを持たない分子，He, Ne, H₂, CH₄, CO₂などの分子では分子間力として働くのは何か？

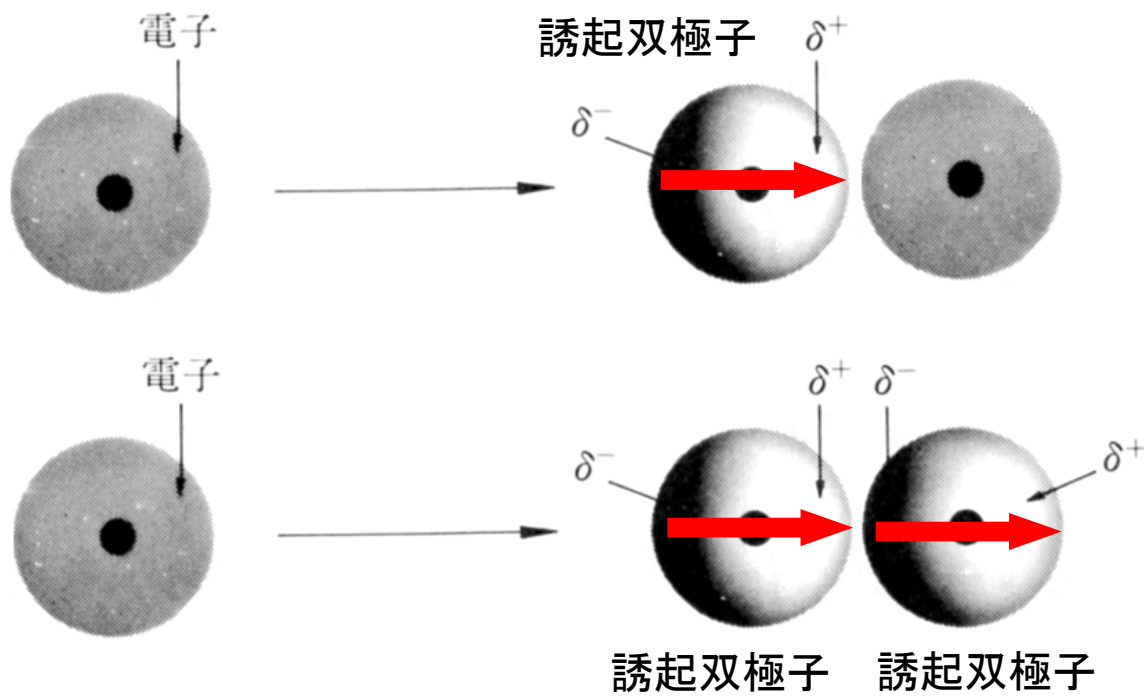
ファンデアワールス力 (van der Waals force)

通常，原子核の周りの電子分布は球対称であるが，電子は絶えず動き回っているので，ある瞬間の電子分布は球対称ではなく，いずれかに偏って双極子を生じる。これを誘起双極子という。さらに，この誘起双極子が，近くの分子に誘起双極子を誘起し，誘起双極子どうしで静電的に引き合う。これがファンデアワールス力である。



1837年－1923年

1910年 ノーベル物理学賞



無極性分子どうしても、誘起双極子—誘起双極子相互作用に基づく分子間力(ファンデアワールス力)が働く。

水素結合

水素結合は、共有結合の1種と考えることができる。水素と電気陰性度の大きな原子との間に形成される。通常の共有結合に比べてはるかに弱い、水が分子量に比べて異常に高い融点や沸点を持つことや、タンパク質の構造形成に重要な役割を果たしている。

多くの場合、電気陰性度の高い原子に結合している水素原子が δ^+ となるので、電気陰性度の高い2個の原子が水素原子を介して結びつくことが多い。

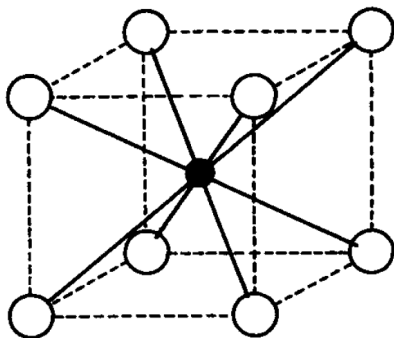


分子結晶の特徴

- (i)密度が低いので柔らかい。
- (ii)結合力が弱いので融点, 沸点ともに低い。
- (ii)電子が共有結合で分子内にとどまっているので電気伝導性を示さない。

10月16日, 学生番号, 氏名 (用紙は縦に使って下さい)

(1) [章末問題8] 8配位の塩化セシウム型結晶構造における, 陽イオンと陰イオンの最小半径比が0.732であることを説明しなさい。



塩化セシウム(CsCl)型

CsとClはそれぞれ8配位をとり, 単
純立方格子を形成する.

●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

(2) 章末問題[6] 金属銅は面心立方型の構造をとっている。銅原子を球とみなして, その金属結合半径を求めよ。銅の密度を 8.93g/cm^3 とする。(銅の原子量は63.6である)。(3) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。