

化学Ⅱ

2015年10月～2016年2月

水曜日1時間目121M講義室

第2回 10月14日

イオン結晶, 共有結晶

第8回目は中間試験ですが, 11月25日ではなく, 11月20日金曜日3時間目の補講枠を使ってK110教室で試験を行います。
したがって, 11月25日(水)1時間目は授業がありません。

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

前田史郎

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

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

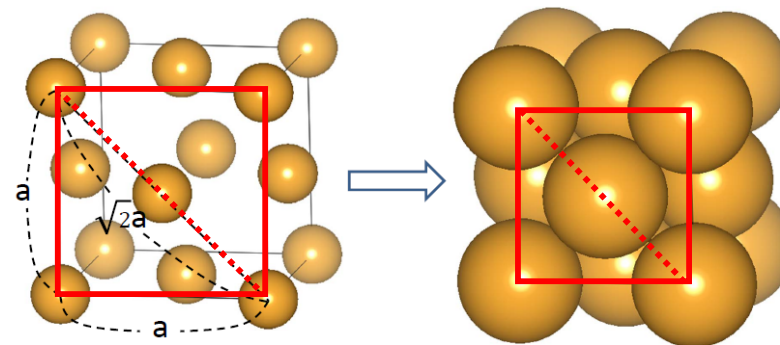
教科書: 乾ら, 「化学, 物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

充填率

面心立方格子

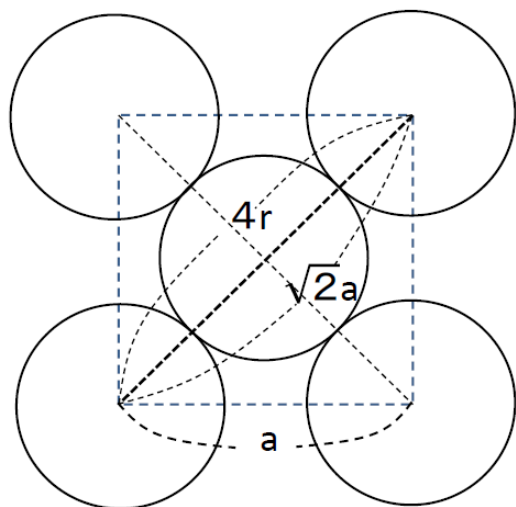


接するように描いた図
これが現実の構造

①配位数 12

②単位格子の中の原子数 $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$
(例) Al, Ag, Au, Cu, Ca など

768



③面心立方格子の a (格子定数)と r (原子半径)の関係

$$4r = \sqrt{2}a$$

充填率の計算に必要な情報は,

(1) 格子定数 a

(2) 単位格子中の原子の数

(3) 原子の体積 $\frac{4}{3}\pi r^3$ ← 原子半径 r

r と a の関係が分かれば良い

$$\text{充填率} = \frac{(\text{原子の体積}) \times (\text{単位格子中の原子の数})}{\text{単位格子の体積}}$$

$$= \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \times (\text{単位格子中の原子の数})}{a^3}$$

④ 充填率の計算 (面心立方格子)

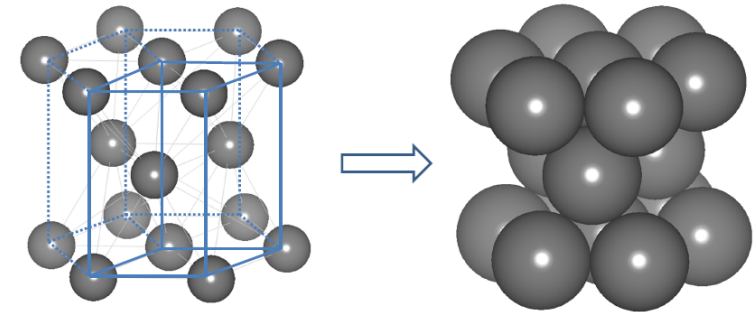
↑ 単位格子中の原子の数

$$\frac{\text{球の体積} \times 4}{\text{単位格子の体積}} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} \times 100 (\%)$$

$$4r = \sqrt{2}a \quad = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3 \times 4}{a^3} \times 100 (\%)$$

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a \quad \cong 74 \%$$

六方最密構造

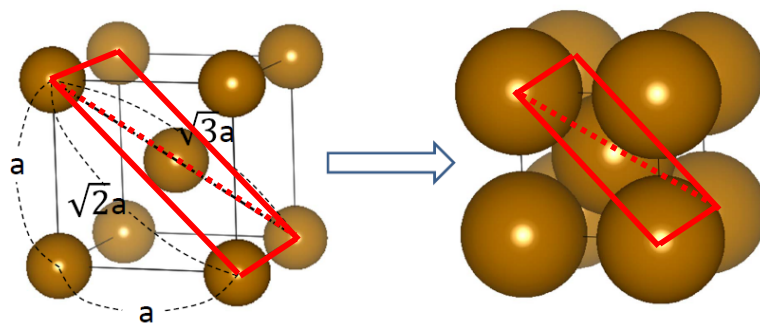


接するように描いた図
これが現実の構造

- ① 配位数 12
- ② 単位格子の中の原子数 $\left(\frac{1}{2} \times 2 + \frac{1}{6} \times 12 + 3\right) \div 3 = 2$
(例) Mg, Be, Zn, Cd など

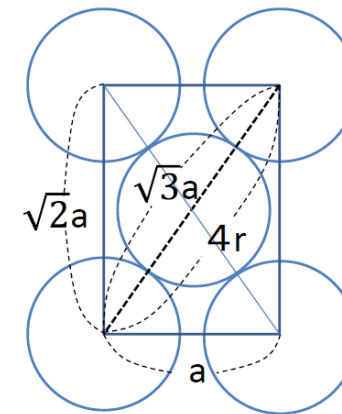
球の詰まり方は面心立方構造と同じなので、充填率も同じ74%である。

体心立方格子



接するように描いた図
これが現実の構造

- ① 配位数 8
- ② 単位格子の中の原子数 $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$
(例) Na, Ba, Cr, Fe(911°C以下)



体心立方格子の a (格子定数)と r (原子半径)の関係

$$4r = \sqrt{3}a$$

④ 充填率の計算

$$\frac{\text{球の体積} \times 2}{\text{単位格子の体積}} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} \times 100 (\%)$$

↑ 単位格子中の原子の数

$$4r = \sqrt{3}a$$

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 \times 2}{a^3} \times 100 (\%)$$

$$\approx 68 \%$$

主な金属結晶格子

格子	配位数	格子内原子の数	rとaの関係	充填率/%
体心立方格子	8	2	$4r = \sqrt{3}a$	68
面心立方格子	12	4	$4r = \sqrt{2}a$	74
六方最密構造	12	2	—	74

r: 原子半径, a: 格子定数

5.3 イオン結晶

原子の中には、イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいものがある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。イオン結晶の結晶格子において、反対符号のイオンに囲まれている数を**配位数**という。

○イオン結合の例: NaCl

Naのイオン化エネルギー(表3・1, p29)は496kJmol⁻¹と小さい。一方, Clの電子親和力(表3・3, p31)は348kJmol⁻¹と大きい。したがって, NaはNa⁺に, ClはCl⁻になりやすい傾向をもち, 両者がクーロン引力で結合を作ってNaClとなる。

ポーリングによる電気陰性度(表3・6, p40)と結合の部分的イオン性

EX

電気陰性度がそれぞれ χ_A, χ_B である原子AとB, その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる。

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1パーセント	1.8	55パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

3章では、双極子モーメントから、結合のイオン性を評価した(p38)。

ライナス・ポーリング
化学結合論入門
小泉正夫訳
共立出版(1968)

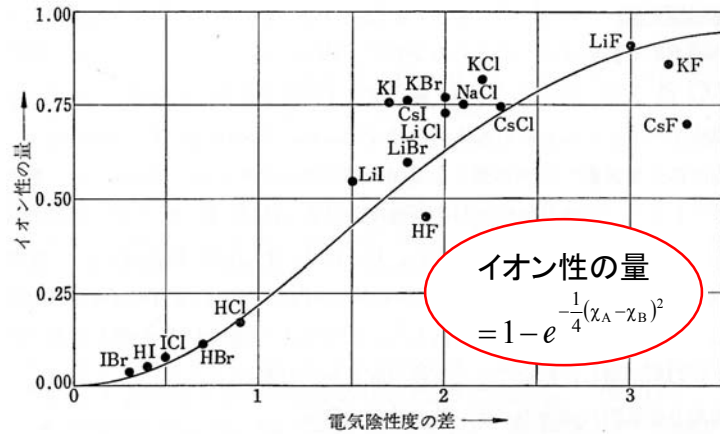
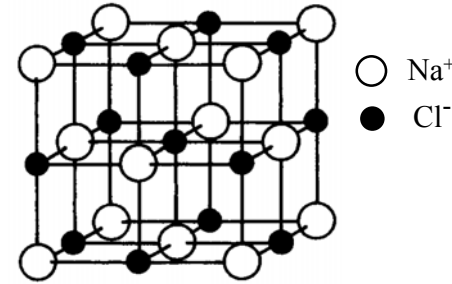


図 3-5 結合のイオン性の量と二つの原子の電気陰性度の差との関係を示す曲線。点は二原子分子の電気双極子モーメントの実測値から求めたもので、18 個の結合に対して書いてある。

2個の原子の電気陰性度の差が1.7のとき50%のイオン性を持つ。フッ素($\chi=4.0$)と金属($\chi<2.0$)、あるいはH($\chi=2.1$)、B($\chi=2.0$)、P($\chi=2.1$)など電気陰性度 χ が2近く元素との結合の性質は大部分イオン性である。

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。



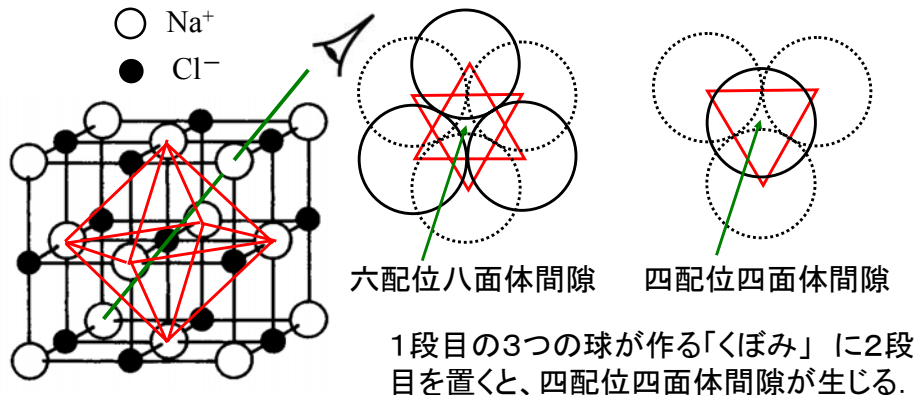
NaCl という分子は気体状態など特別な場合を除いて存在しない。 NaCl は分子式ではなく、**組成式**という。

NaCl : **塩化ナトリウム型構造**

Na と Cl はそれぞれ**面心立方格子**を形成する。

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。

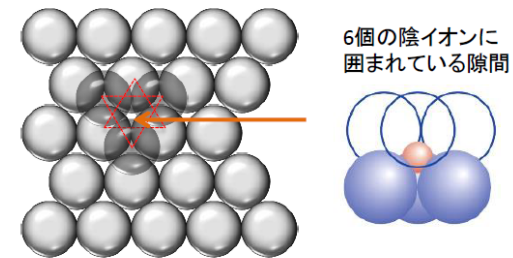
下図で、 Cl^- は正八面体を構成している Na^+ の中心に存在する。 Na^+ の位置は八面体空隙(間隙)、八面体サイトなどと呼ばれる。



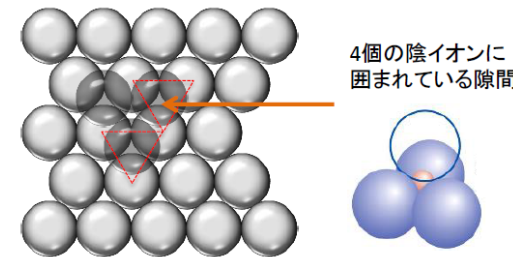
NaCl : **塩化ナトリウム型構造**

Na と Cl はそれぞれ**面心立方格子**を形成する。

隙間が2種類



八面体間隙 (6配位)

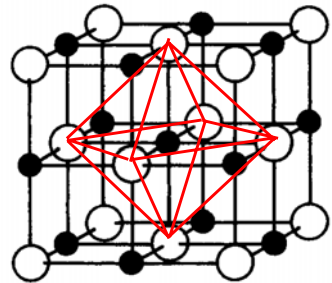


四面体間隙 (4配位)

四配位四面体間隙と六配位八面体間隙のどちらに、他方のイオンが入るかで構造が変わる。

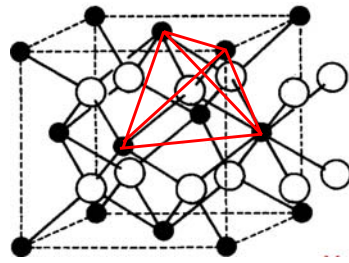
一方のイオンが作る立方最密格子(面心立方格子)の間隙に他方のイオンが入る場合。

(1) 六配位八面体間隙に入る
塩化ナトリウム型構造

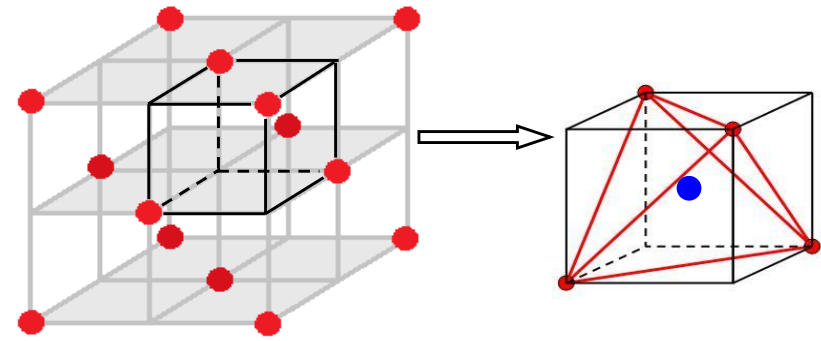


●:Na(6配位) ○:Cl(6配位)

(2) 四配位四面体間隙に入る
フッ化カルシウム(CaF₂)型構造



●:Ca(8配位) ○:F(4配位)



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。

この正四面体の中心にできる「すきま」を正四面体間隙という。

その他の主なイオン結晶とその結晶格子

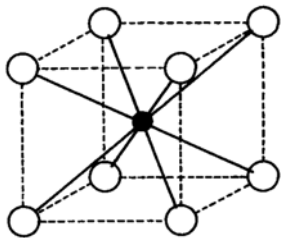


図5・5 塩化セシウム(CsCl)型
●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

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。

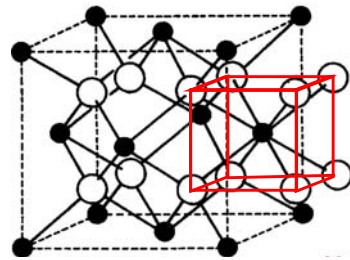
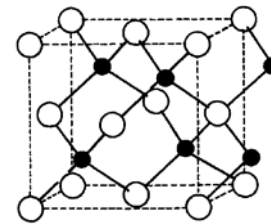


図5・7 フッ化カルシウム(CaF₂)型
●:Ca(8配位) ○:F(4配位)

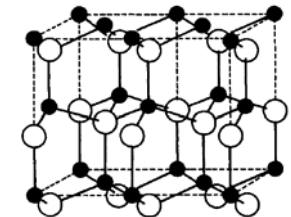
Caは**8配位**であり面心立方格子を形成する。Fは、その中にできる8個の立方体の中心にあり**正四面体4配位**である。



せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

●:Zn ○:S

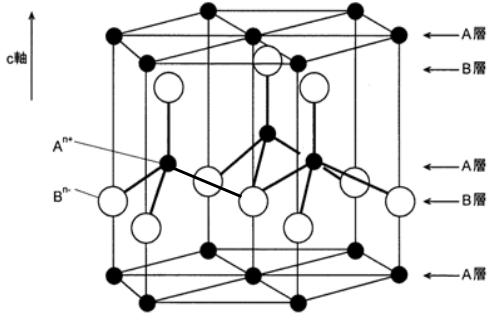
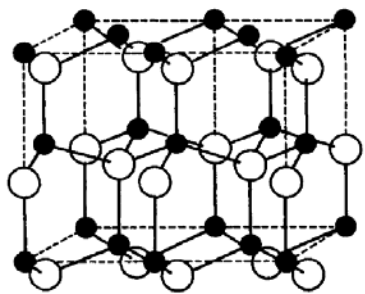
ZnとSがそれぞれ面心立方格子をとっている。Znが作る面心立方格子の中の8つの立方体のうち4つの中心にSが入っている。原子をすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。



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。

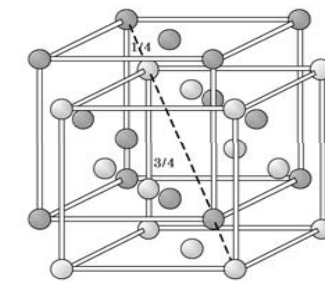


ウルツ砒(六方晶系ZnS)型

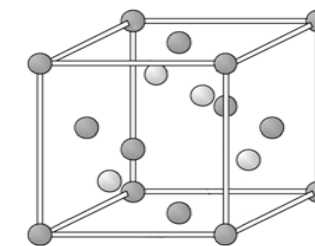
● : Zn ○ : S

A層(●)とB層(○)は、それぞれ六方最密充填構造をとっており、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。



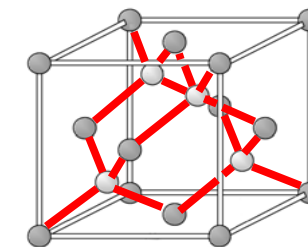
対角線上に1/4だけ移動した面心立方格子を付け加える



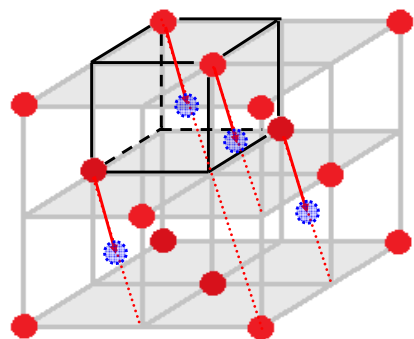
元の面心立方格子の中にある球だけ残し、外にある球を消去する。

せん亜鉛砒(立方晶系ZnS)型

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。ZnとSをすべてCに代えるとダイヤモンド構造になる。



線で結ぶと、...

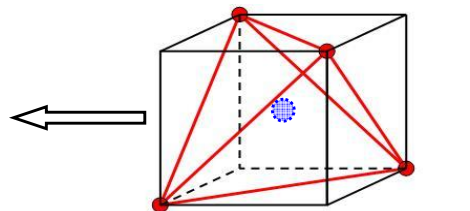


面心立方格子

「対角線上に1/4だけ移動した面心立方格子を付け加える」



「8個の立方体に分けた面心立方格子のうち、4つの立方体の中心に格子点を付け加えることになる。つまり、正四面体隙間の中央に別の原子(●)を入れることになる。」



立方体の中の正四面体隙間

イオン結晶は正、負のイオンが交互に規則正しく配列したもので、代表的なものとしてNaCl, Na₂SO₄, KCl, KNO₃, CsCl, CaCl₂などがある。結晶構造は格子点を占めるイオン間の静電引力(イオン結合)によって結びつけられているので、主として正、負のイオンの電荷や、半径比、それにイオン結合の共有性などで決まる。

イオン結晶の一般的性質

(i)硬くてろい。

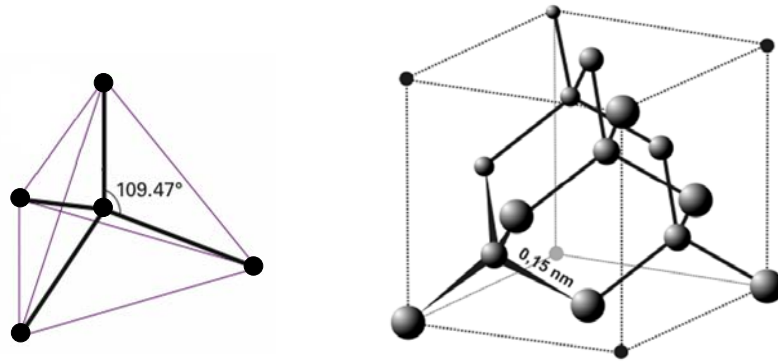
(ii)かなり高い融点を持つ。

(iii)純粋な結晶は動きうる電子を持たないので、電気的不良導体である。しかし、水に溶かすとイオンがばらばらになり、また、融解するとイオンが動きうるので、いずれの場合も電気を通すようになる。

5.3 共有結晶

ダイヤモンド型構造

ダイヤモンドでは、結合を4つ持ったテトラポッド型の炭素原子どうしが共有結合で結合し、立体的な網目構造を作っている。炭素原子は sp^3 混成状態を取っている。その他に、Si, Geもダイヤモンド型構造を取る。

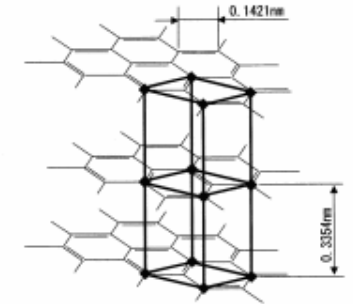


炭素原子の正四面体構造

図5・11 ダイヤモンド型構造

グラファイト(黒鉛)

グラファイトは、ダイヤモンドと同じく炭素原子だけからできているが、炭素原子が平板状につながった六角形の網目構造を持っている。網目どうし間の結合は共有結合ではなく、非常に弱い分子間力(ファンデアワールス力)だから、分子結晶の一種である。炭素原子は sp^2 混成状態を取っている。



炭素繊維協会HPより引用
<http://www.carbonfiber.gr.jp/>

図5・12 グラファイトの構造

炭素繊維は黒鉛が繊維状に伸びたもので、炭素鋼の10倍近い引っ張り強度をもっている。炭素繊維は熱に非常に強く、2000℃でも安定である。

グラファイトでは、 sp^2 混成の炭素原子の σ 結合が六方の環を形成し、これが一つの面上で繰り返されてシート(グラフェン)を作り出す。不純物が存在するとこれらのシートは互いに滑りあえるから、グラファイトは潤滑剤として広く使われている。

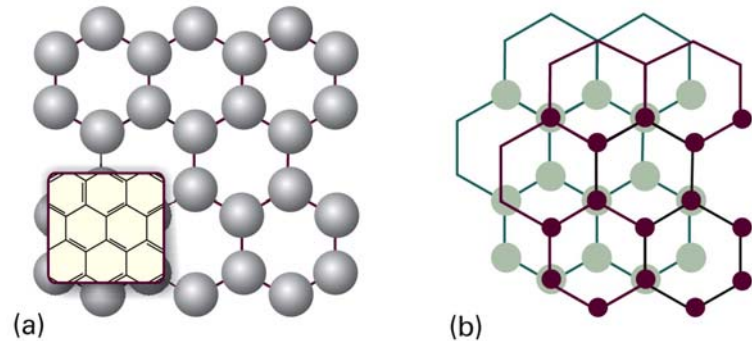
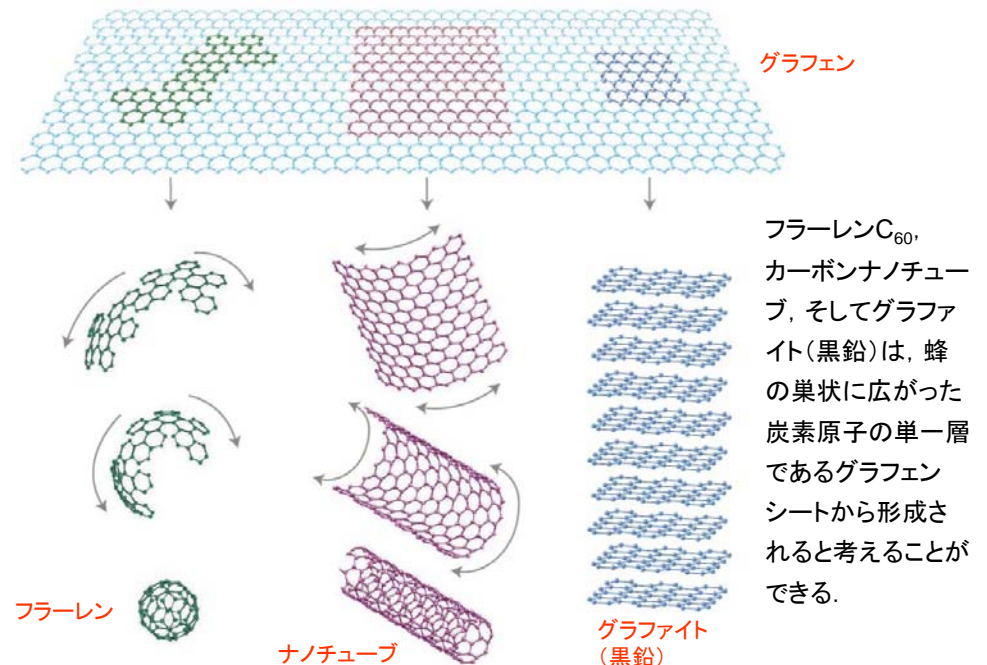


Figure 20-44
 Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
 © 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

(a) グラファイトの1枚のシート内の炭素原子の配列。(b) 隣り合うシートの相対的な配列。



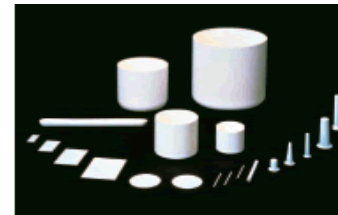
共有結合によって無限に結合した原子が格子点を占める結晶を共有結晶という。したがって、共有結晶は結晶全体が1個の巨大分子であるといえる。

共有結晶の一般的性質

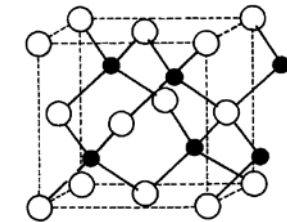
- (i) 共有結合の強い結合力のため硬く、融点も高い。
- (ii) 電子が局在しているため、電気、熱の不良導体である。また、光を吸収することが少ないので無色透明である。

窒化ホウ素BN

- ① 六方晶, 立方晶(閃亜鉛鉱型構造)の2つの結晶構造を有する
- ② 実用型としてc-BN(Cubic Boron Nitride)が多用される
- …ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する
- 高温下において切削工具材料として期待
- セラミックス機械構造用材料



信越化学 <http://www.shinetsu.co.jp/>より引用



閃亜鉛鉱(立方晶系ZnS)型
BとNがそれぞれ面心立方格子を形成。全部をCに換えるとダイヤモンド構造。

六方晶窒化ホウ素 h-BN(hexagonal-Boron Nitride)は、黒鉛類似の層状構造を有するファインセラミックスで、潤滑性、耐熱性、熔融金属に対する耐食性、電気絶縁性、機械加工性など多くの機能を持っている。h-BNは、化粧品用として、さらに、固体潤滑用途として、水、シリコンオイル、有機溶媒などに均一分散して塗布剤を開発し、とくに、高温での潤滑・離型性が必要な用途において使用され高く評価されている。

メーカー指定の潤滑剤を鍵穴に少量スプレー、もしくは鍵の切り込みを鉛筆で強めに黒く塗り、数回鍵穴に抜き差ししよう。

潤滑剤を鍵穴に0.5秒少量スプレー

鍵の切り込みを鉛筆でなぞる

鍵穴に抜き差し

★ポイント
住居用鍵専用の油の含まれていない潤滑剤(パウダースプレー)で鍵の滑りをよくすることができます。もしくは、鉛筆の黒鉛でも代用できます。鍵の切り込み部分を鉛筆で強めに塗り、数回鍵穴に抜き差ししましょう。終了後、鍵についた黒鉛はふき取りましょう。

潤滑剤は、ご使用の鍵に合った錠前メーカーの専用品をお使いください。
* 美和ロックサービス代行店(SD店)でお取り扱いしています。
* 業務用サイズもご用意しております。

美和ロック <http://www.miwa-lock.co.jp/>から引用

10月14日, 学生番号, 氏名

(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) 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。