無機化学

2011年4月～2011年8月

期末試験日程

8月5日（金）4時間目　132L

第15回　7月27日

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授　前田史郎

E-mail：smaeda@u-fukui.ac.jp

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

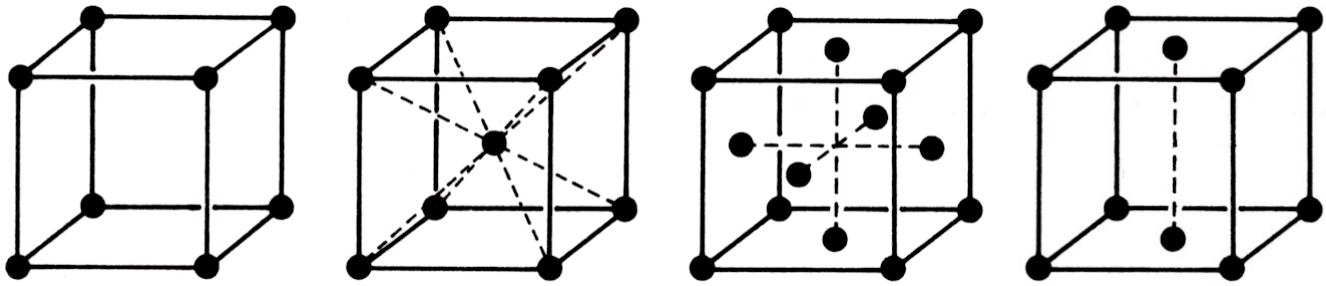
教科書：アトキンス物理化学（第8版）、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

謝辞：画像の一部は　http://iryu.jp/file/kesshoh3.pdf　から使わせていただきました。

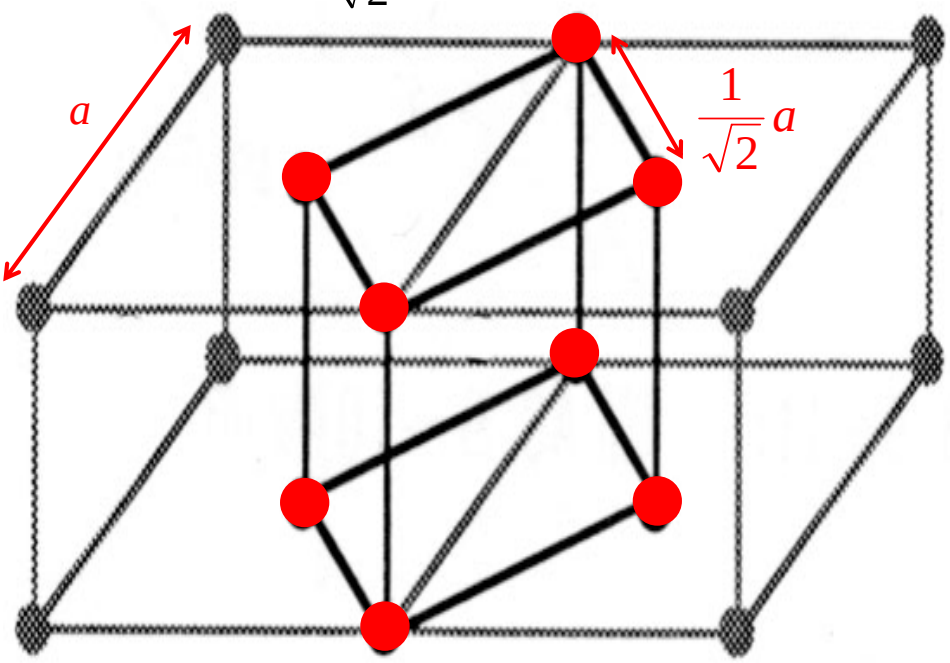
7月20日

（1）底心立方格子は，なぜ14種類のブラベ格子の中に含まれないのか図を描いて説明せよ.



P　　I　　F　　C

答　格子定数aの長さが　$\frac{1}{\sqrt{2}}a$　の単純正方格子と同じである.

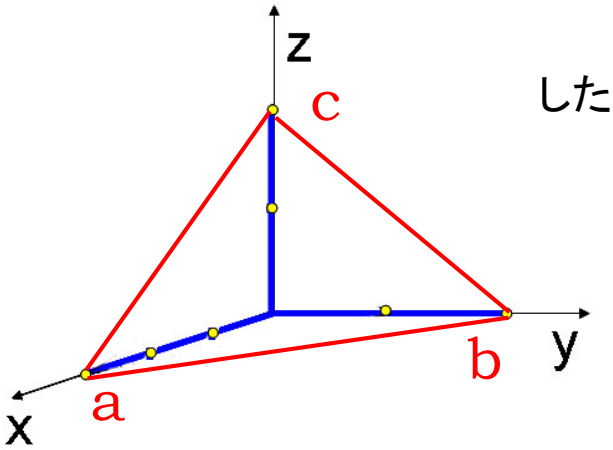


このように，単位格子の取り方によって重複する場合があるために7種類の結晶系すべてにP，I，F，Cの4種類があるわけではなく，合計14種類になっている.

(2)結晶内にある一組の面のひとつが軸と3a，2b，2cで交わる．この組の面のミラー指数は何か.

ある平面がX，Y，Z軸とそれぞれa/h，b/k，c/lで交わる場合，

その面は(h k l)面とよばれる.ただし,h k lの値は整数とする.



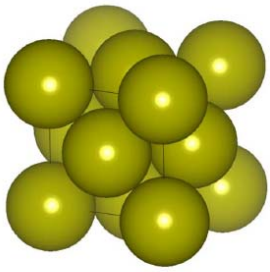
左は,X軸を3a,Y軸を2b,Z軸を2cで切っている面

したがって,h = 1/3,k = 1/2,l = 1/2

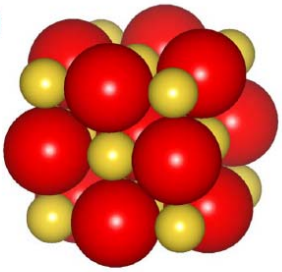
この面は、(2 3 3)面

結晶構造

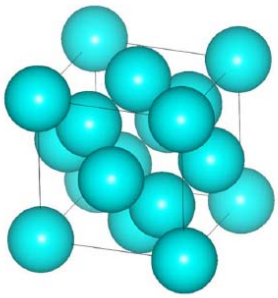
- 金属結晶



- イオン結晶

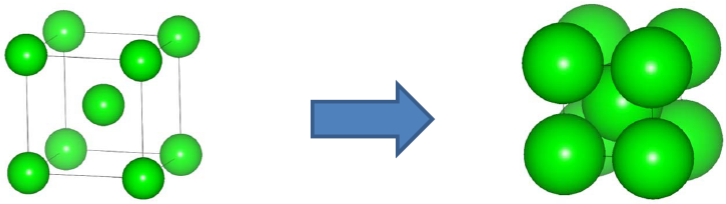


- 共有結合結晶

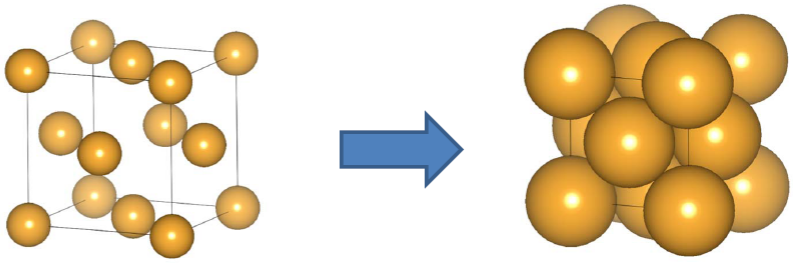


1. 金属結晶の種類

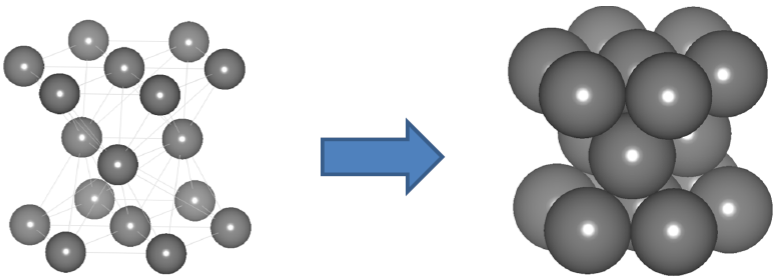
体心立方格子



面心立方格子



六方最密構造



遷移金属 ＞ 2族、12族の金属 ＞ アルカリ金属

(Au, Ag, Cu) (Mg, Cd, Zn) (Na, K)

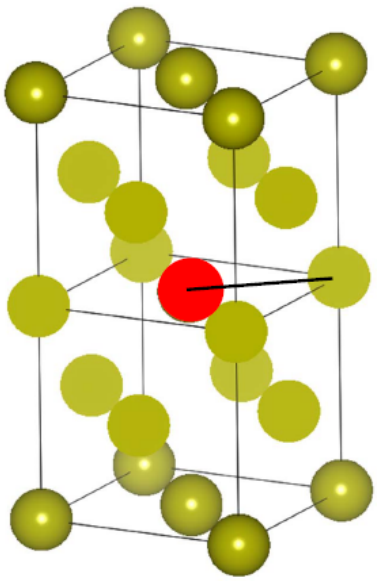
↓ ↓ ↓

面心立方格子 六方最密構造 体心立方格子

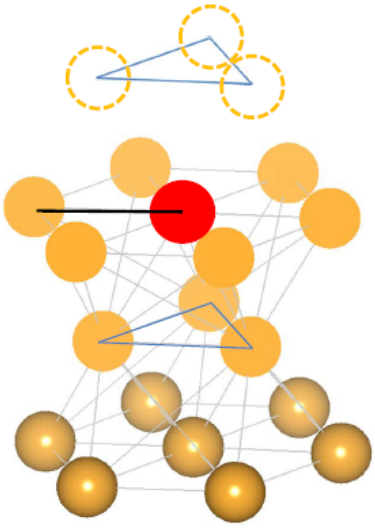
(74%) (74%) (68%)

最密充填構造

最密充填の配位数は12

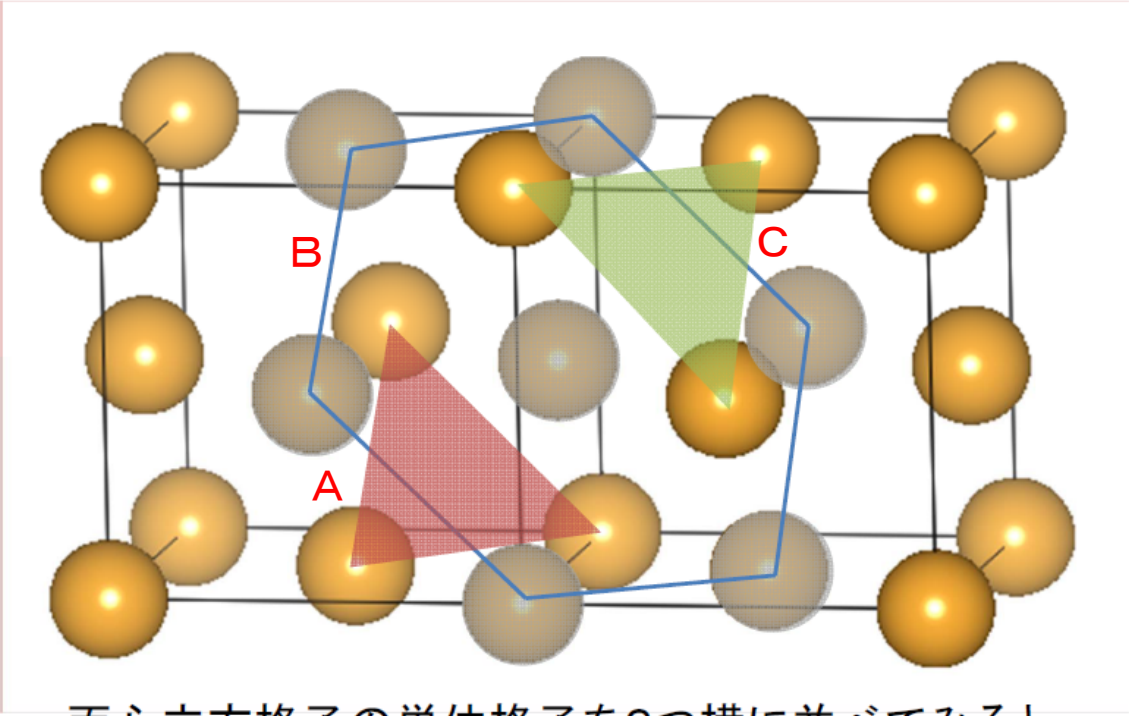


面心

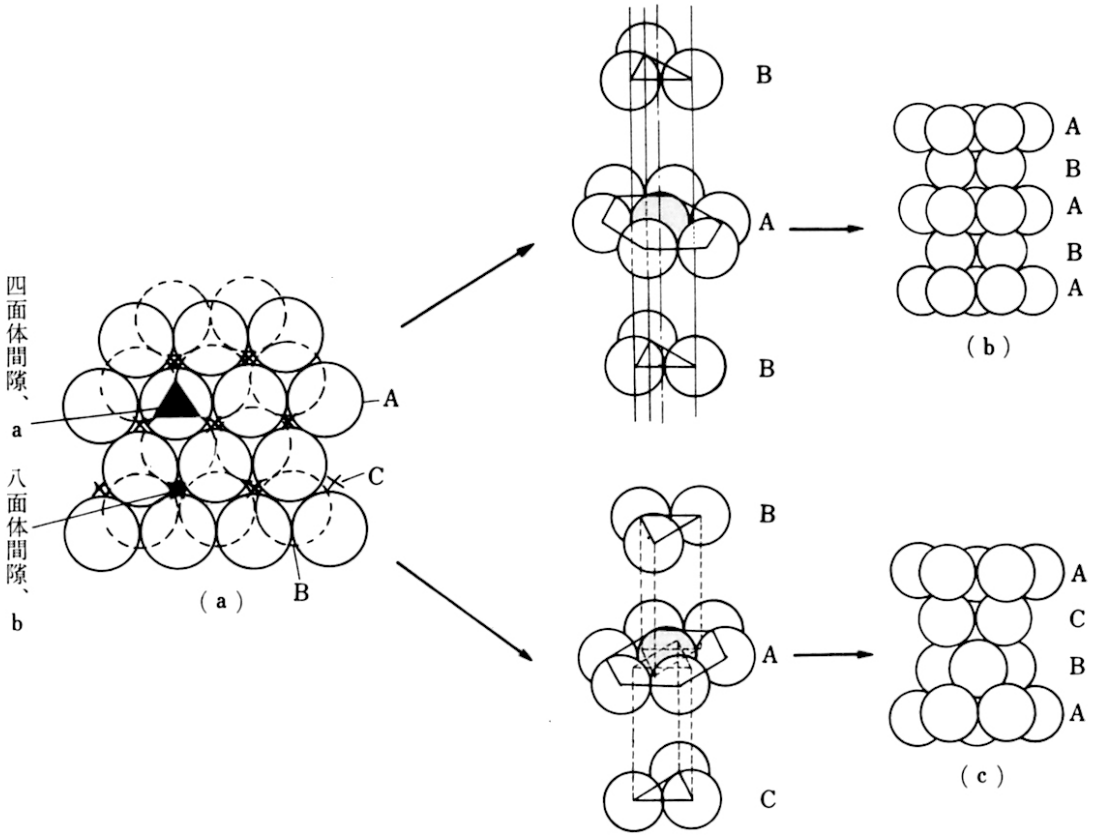


六方

結局、面心の詰まり方は



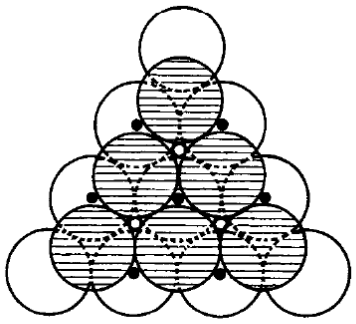
面心立方格子の単位格子を2つ横に並べてみると、
球の積み重ねの様子がよくわかります。



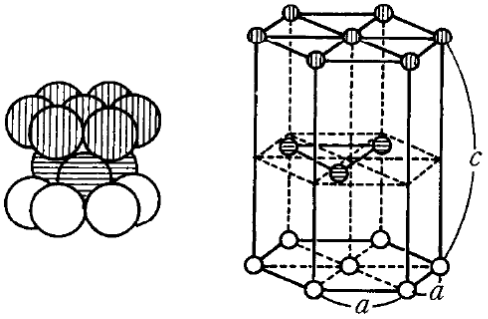
(a) 平面見取図，(○ A 層，◌ B 層，× C 層)
(b) 六方最密パッキング構造，(c) 立方最密パッキング構造

図 1-2　最密パッキング構造

金属の主な構造



(a)



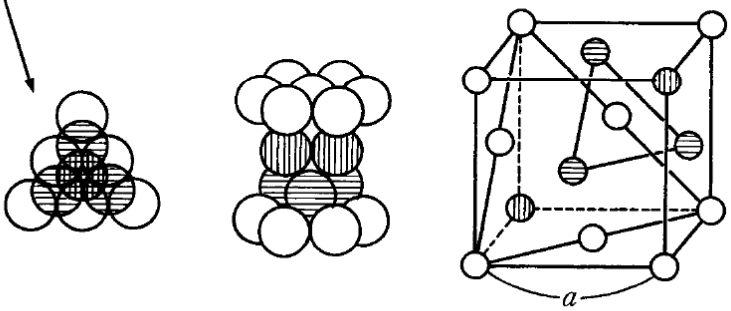
(b) 六方最密充填(3段目が●の上にきた場合)　(A,B,A,B,…)

どちらの場合も充填率74.1%

○：1段目

：2段目

：3段目



(c) 立方最密充填(3段目が○の上にきた場合)

六方最密充填(b)と立方最密充填(c)　(A,B,C,A,B,C,…)

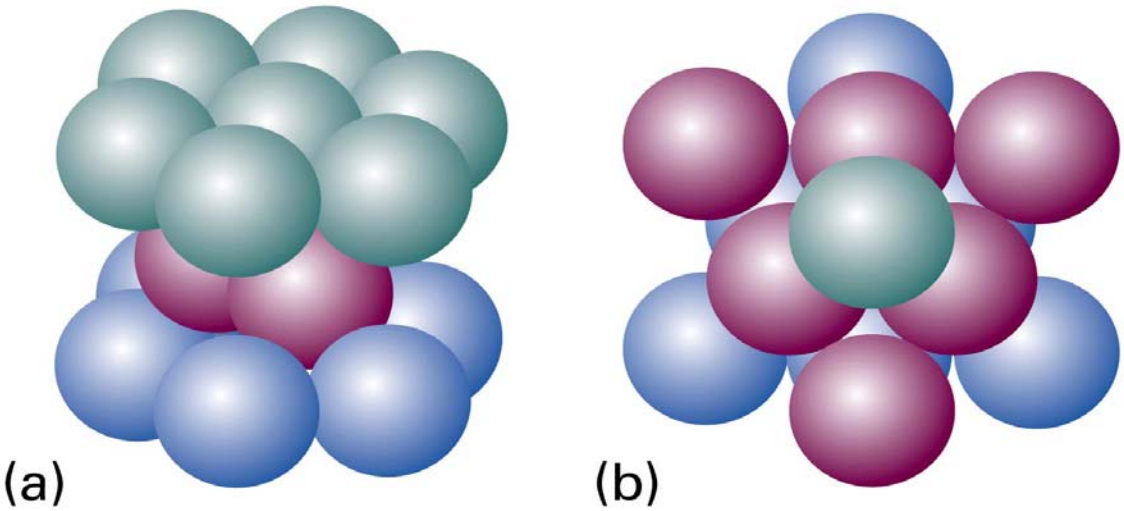
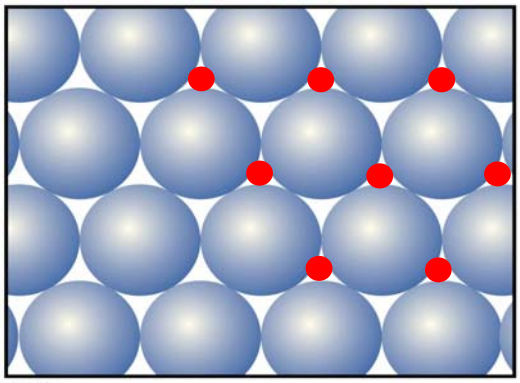
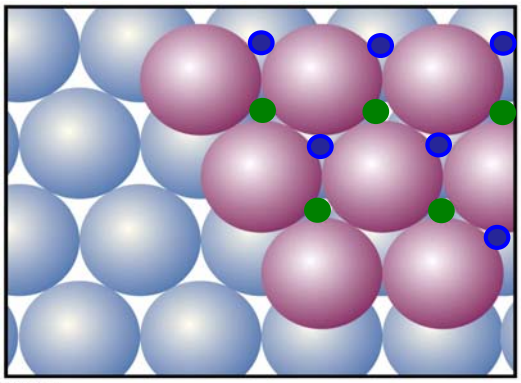


Figure 20-35
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

図20・35
(a)ABAパターン．六方対称を持つ．ABAパターンを繰り返すとABABABAB・・・の層構造ができる(六方最密充填，hcp)．
(b)ABCパターン．立方対称を持つ．ABCパターンを繰り返すとABCABCABC・・・の層構造ができる(立方最密充填，cpc)．



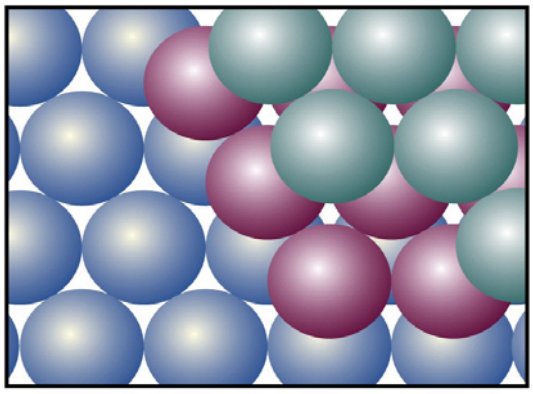
最密充填球第1層A



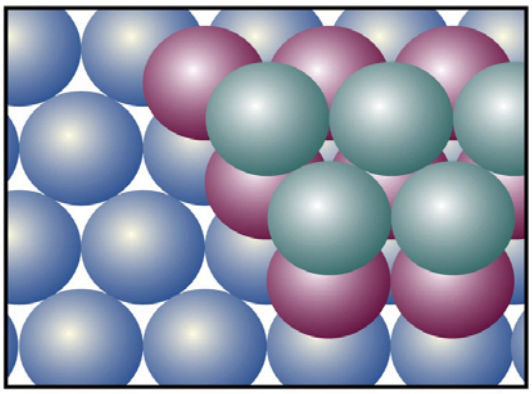
最密充填球第2層AB

2層目●の乗り方は1通りしかない.

3層目は●と●の上に乗る2通りがある.



(a) 最密充填球第3層ABA

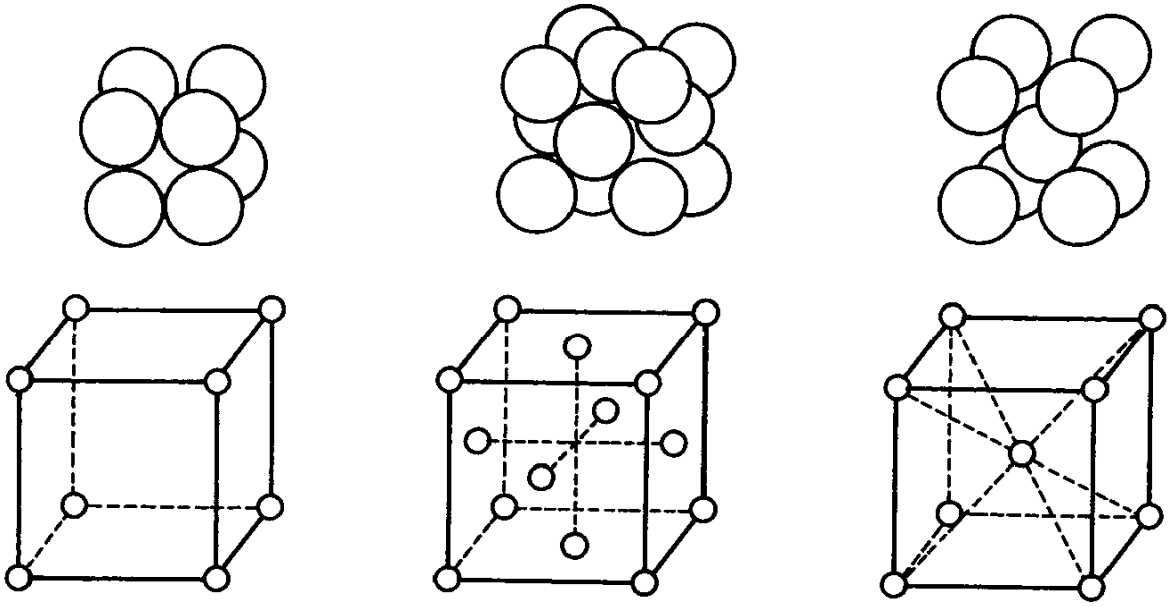


(b) 最密充填球第3層ABC

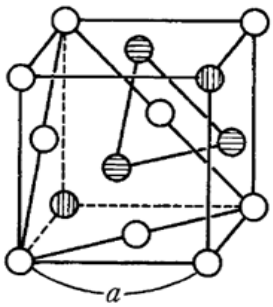
3層目●が1層目●の真上に乗るとABA・・.

3層目●が●の位置に乗るとABC.

Figure 20-34
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

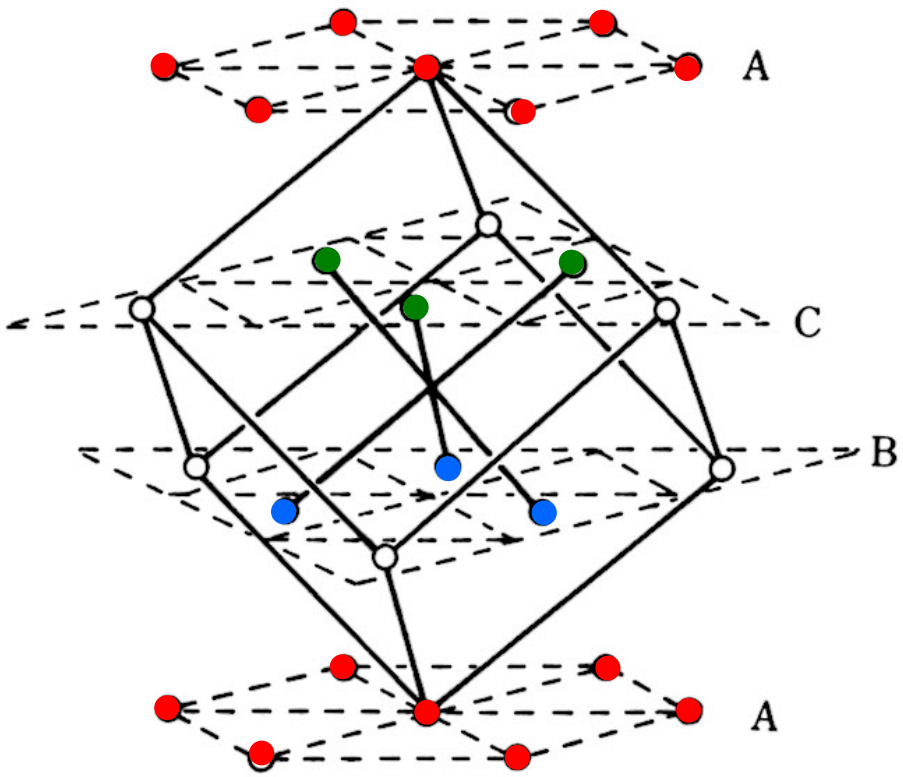


(a) 単純立方格子　(b) 面心立方格子　(c) 体心立方格子



種々の立方格子

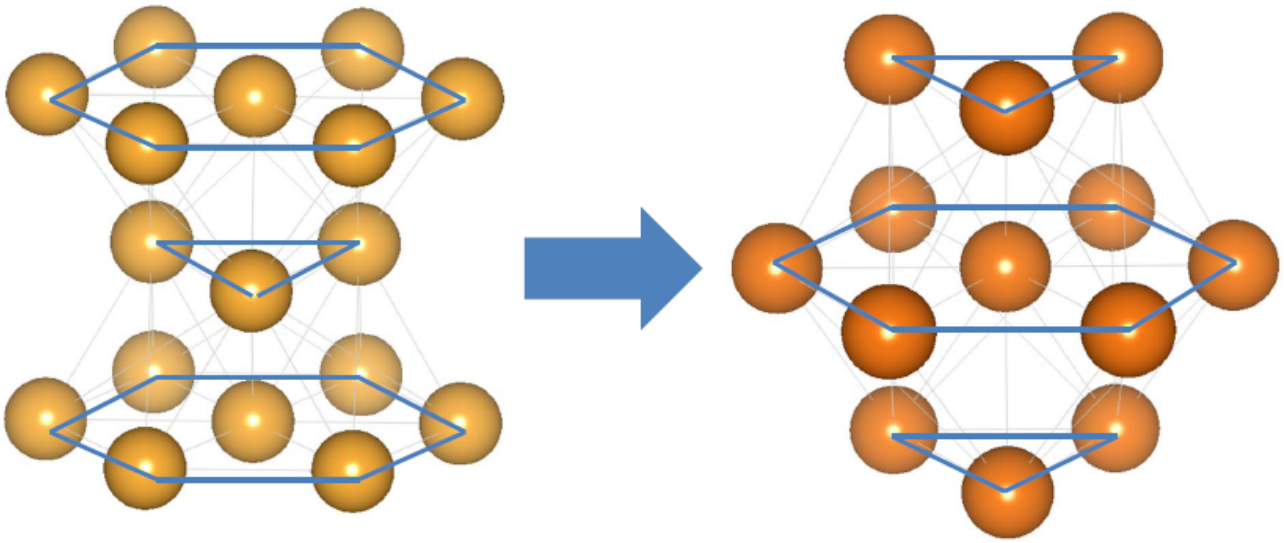
(立方最密充填と同じ)



立方最密パッキング構造と面心立方格子

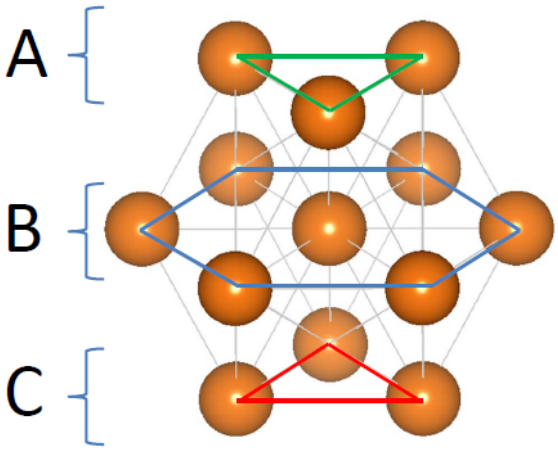
六方の詰まり方は

見慣れた図の層をひとつずらしてみると



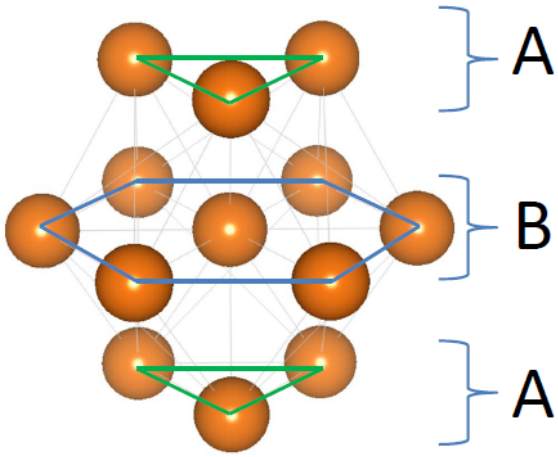
詰まり方をまとめると

面心は



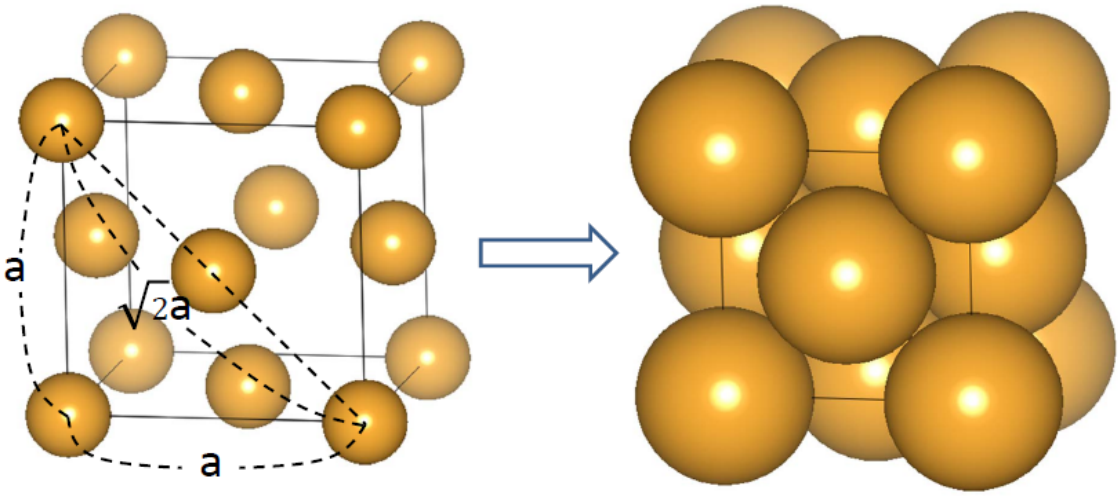
A→B→C→・・・
の繰り返し

六方は



A→B→・・・
の繰り返し

面心立方格子

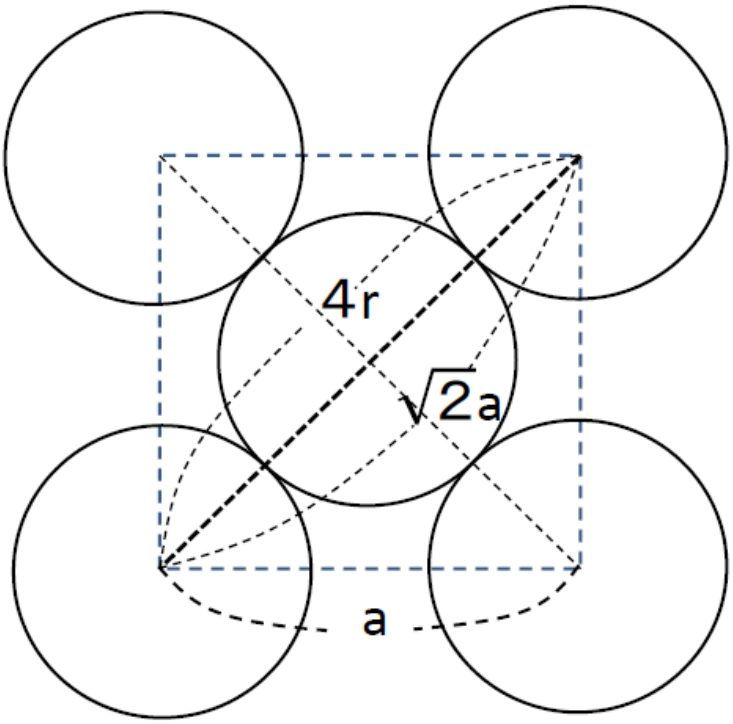


接するように描いた図
これが現実の構造

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



③面心立方格子の a(格子定数) と r(原子半径)の関係

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

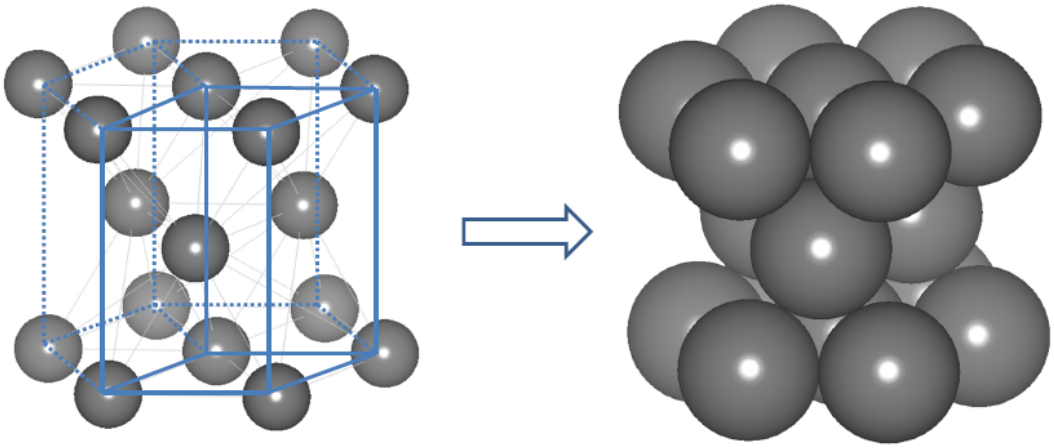
④充填率の計算 （面心立方格子）

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

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

$$\fallingdotseq 74\ \%$$

六方最密構造



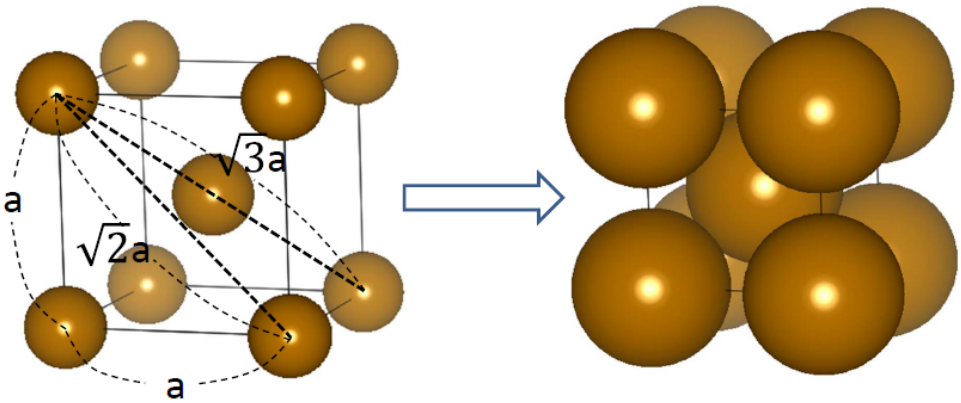
接するように描いた図
これが現実の構造

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

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　$\frac{1}{8}\times 8+1=2$

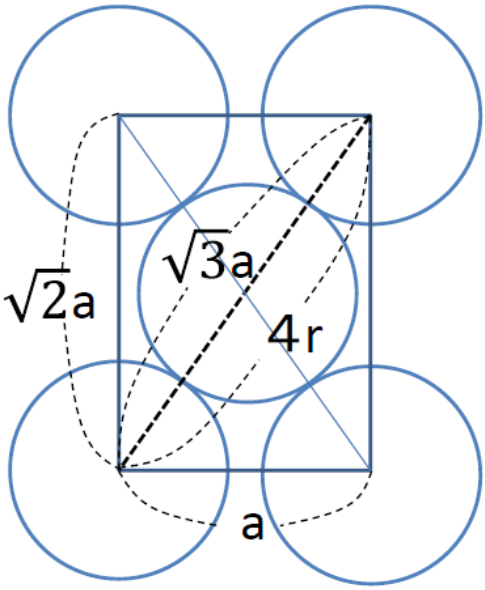
（例）Na , Ba , Cr , Fe（911℃以下）

④充填率の計算

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

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

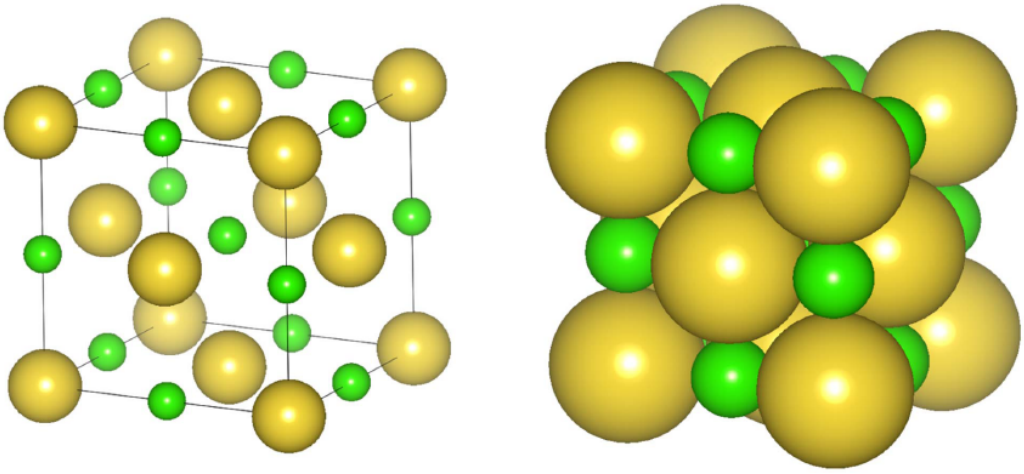
$$\fallingdotseq 68\ \%$$



体心立方格子の a(格子定数) と r(原子半径)の関係

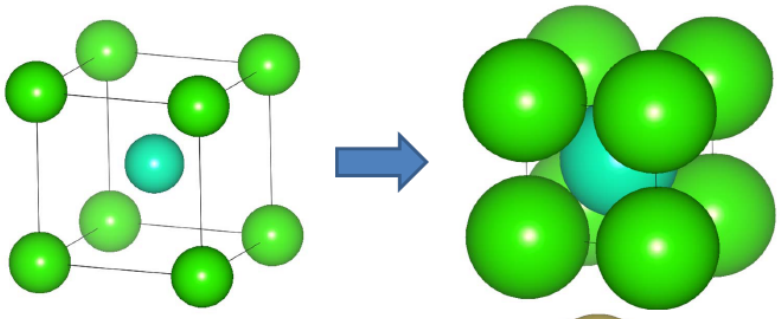
$$4r = \sqrt{3}a$$

NaCl型

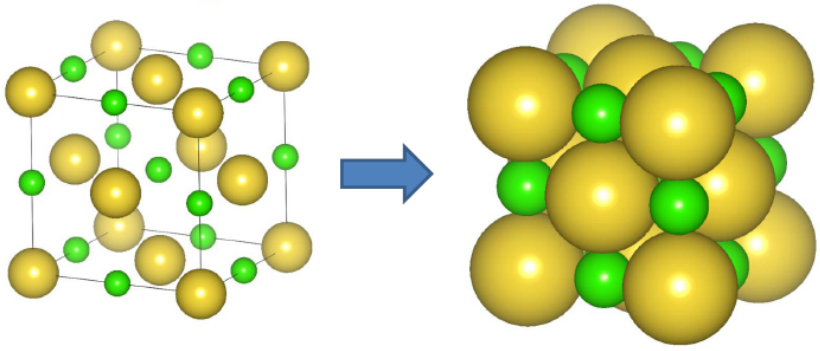


イオン結晶の種類

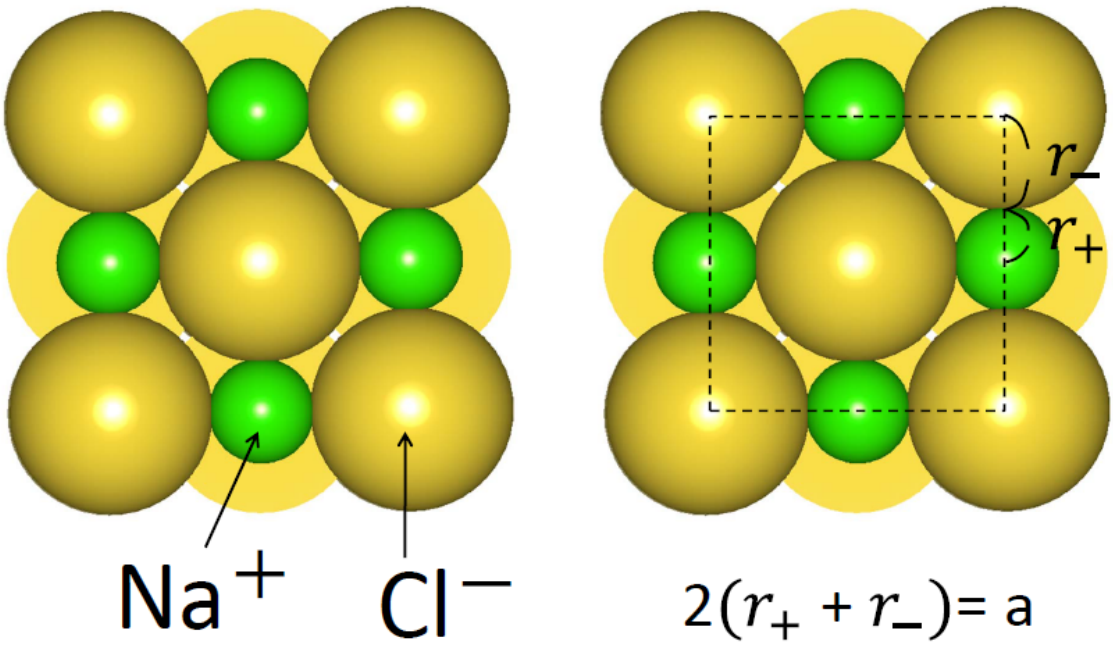
CsCl型
（8配位）



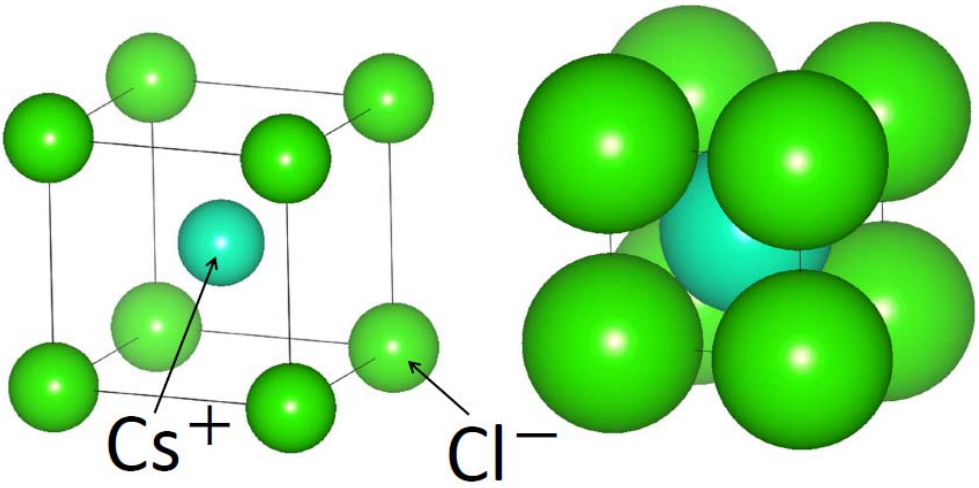
NaCl型
（6配位）



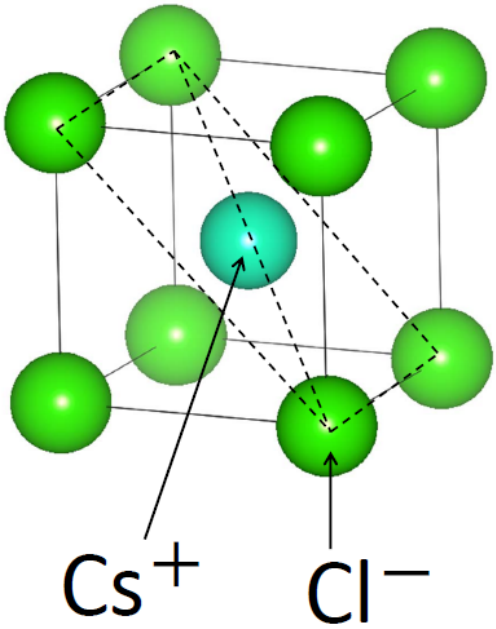
陽イオン半径 r_+ 陰イオン半径 r_- と一辺の長さの関係は

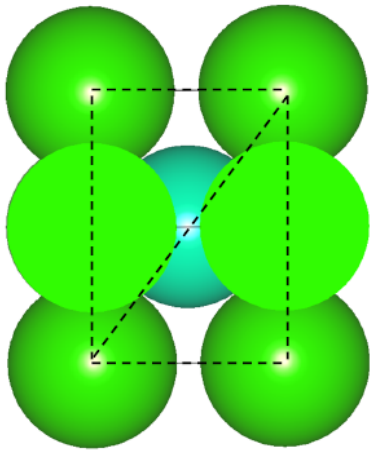


CsCl 型



陽イオン半径 r_+ 陰イオン半径 r_- と一辺の長さの関係は



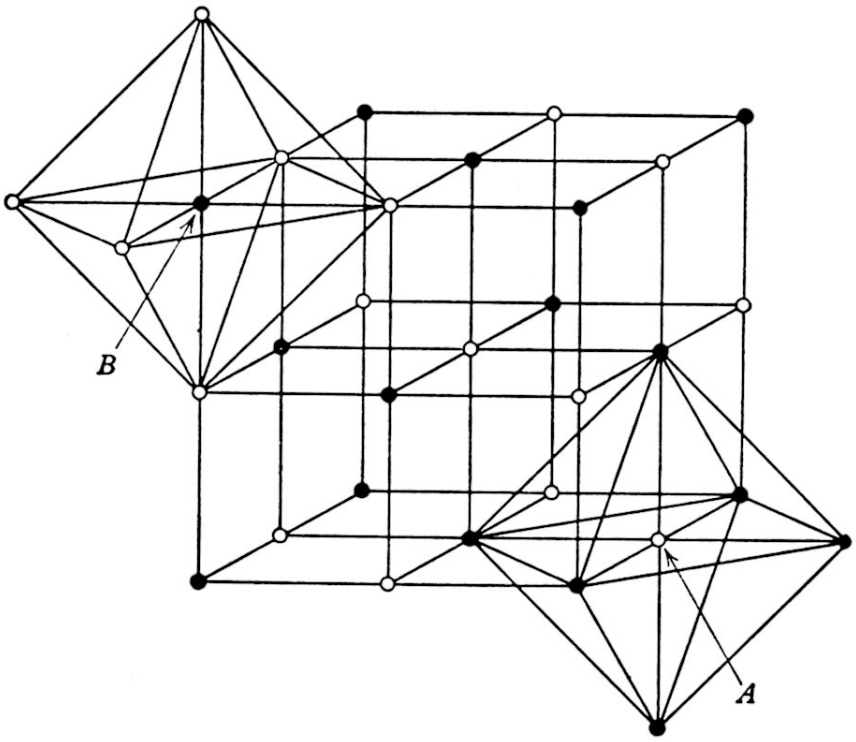


$$2(r_+ + r_-) = \sqrt{3}\,a$$

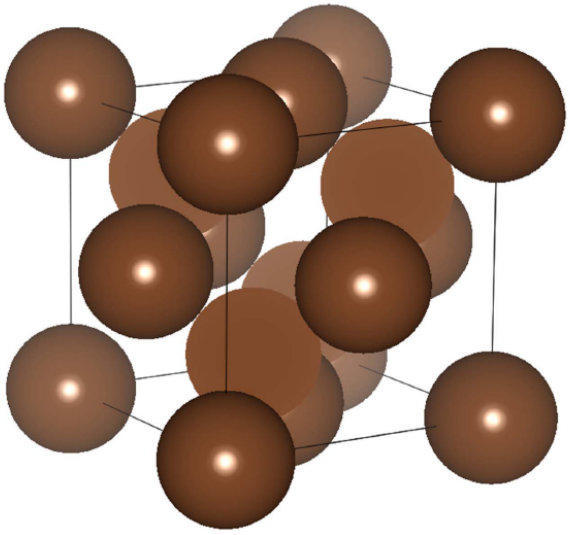
表 1-3 金属の結晶構造

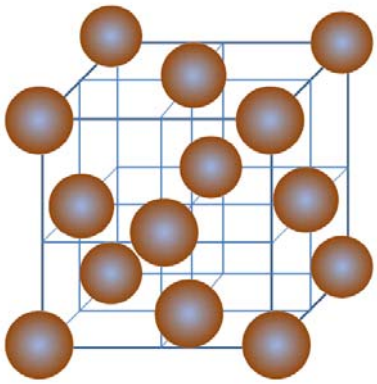
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8			1B	2B	3B	4B	5B
Li (B)	Be (H)													
Na (B)	Mg (H)											Al (F)		
K (B)	Ca (F,H)	Sc (F,H)	Ti (H,B)	V (B)	Cr (B,H)	Mn (1)	Fe (B,F)	Co (H,F)	Ni (H,F)	Cu (F)	Zn (H)	Ga (2)	Ge (4)	As (6)
Rb (B)	Sr (F)	Y (H)	Zr (H,B)	Nb (B)	Mo (B)	Tc (H)	Ru (H)	Rh (F)	Pd (F)	Ag (F)	Cd (H)	In (3)	Sn (4.5)	Sb (6)
Cs (B)	Ba (B)	La (H,F)	Hf (H)	Ta (B)	W (B,H)	Re (H)	Os (H)	Ir (F)	Pt (F)	Au (F)	Hg	Tl (H,B)	Pb (F)	Bi (6)

F: 立方最密パッキング構造，H: 六方最密パッキング構造，B: 体心立方構造，1: 複雑な構造，2:斜方晶系，3: ひずんだ立方最密パッキング構造，4: 四面体構造，5: 2 種の同素体，6: ヒ素型構造



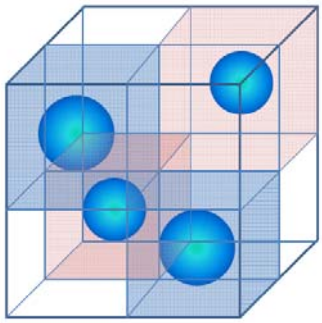
ダイヤモンド型





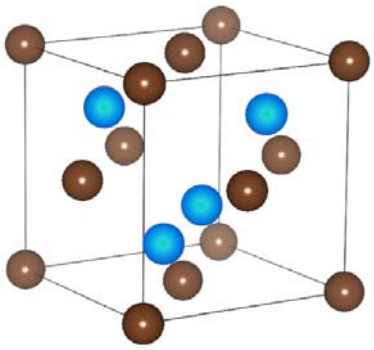
面心立方格子

＋

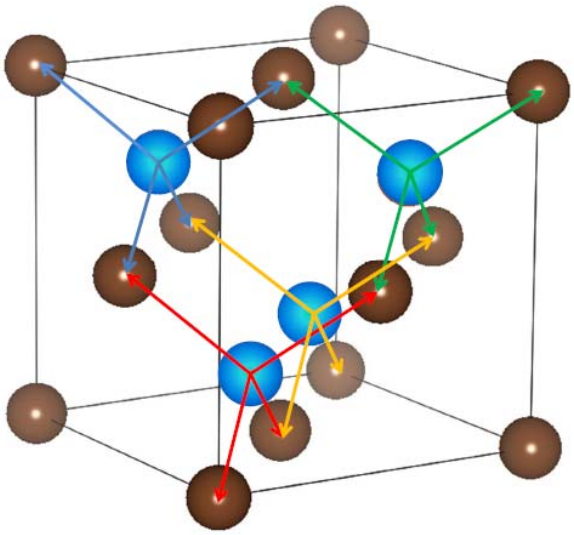


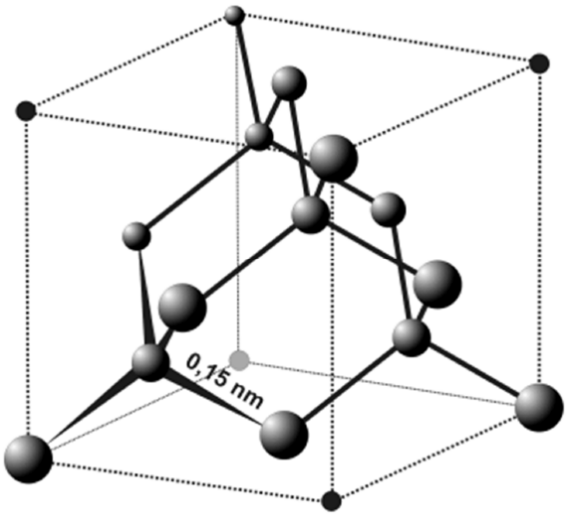
8つの立方体のうち
4つの中心に原子を
入れる

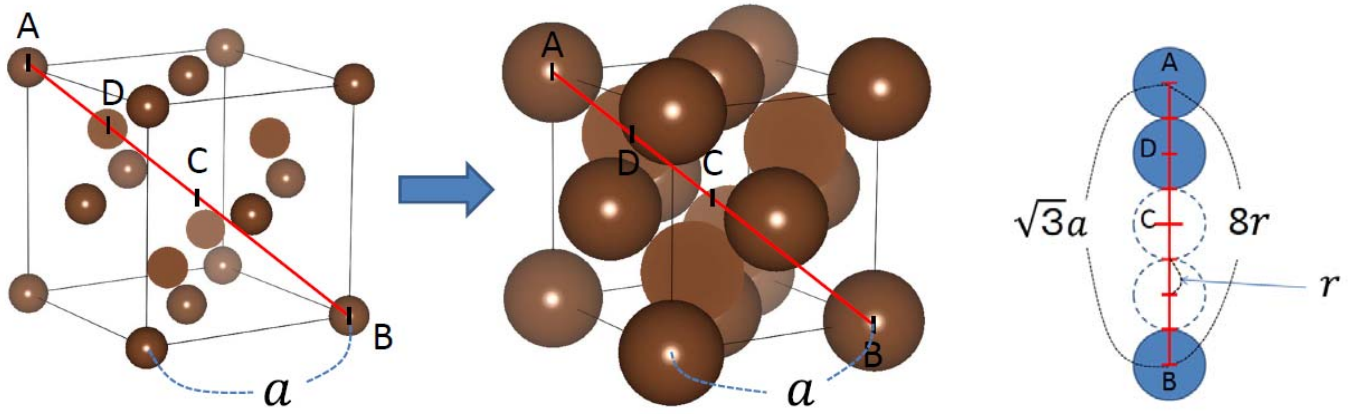
＝



ダイヤモンド型構造







$$\sqrt{3}a = 8r$$

格子	配位数	球の数（格子内）	rとaの関係	充填率	例
体心立方格子	8	2個	$4r=\sqrt{3}a$	68%	アルカリ金属
面心立方格子	12	4個	$4r=\sqrt{2}a$	74%	遷移金属
六方最密構造	12	2個	$4r=\sqrt{3}a$	74%	2族 12族金属

型	配位数	球の数（格子内）	rとaの関係	他の例
CsCl型	Cs^+ 8 Cl^- 8	Cs^+ 1個 Cl^- 1個	$\sqrt{3}a = 2(r_+ + r_-)$	CsBr CsI など
NaCl型	Na^+ 6 Cl^- 6	Na^+ 1個 Cl^- 1個	$a = 2(r_+ + r_-)$	MgO CoO など

格子	配位数	球の数（格子内）	rとaの関係	充填率
ダイヤモンド型	4	8個	$8r=\sqrt{3}a$	34%

7月27日　学生番号，氏名

（1）ダイヤモンド構造の充填率はいくらか．

（2）本日の授業に対する意見，感想など．