

無機化学

2012年4月～2012年8月

水曜日1時間目114M講義室

第15回 7月25日

ミラー指数 面の間隔 X線回折 ブラッグの法則 (20章材料2:固体)
結晶構造

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: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

1

スライドの訂正 体心立方格子の充填率の計算

4 → 2

④ 充填率の計算

$$\begin{aligned} \frac{\text{球の体積} \times 4}{\text{単位格子の体積}} \times 100 &= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} \times 100 (\%) \\ &= \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3 \times 2}{a^3} \times 100 (\%) \\ &\approx 68\% \end{aligned}$$

7月18日

(1) 格子定数 a の体心立方格子を考える.

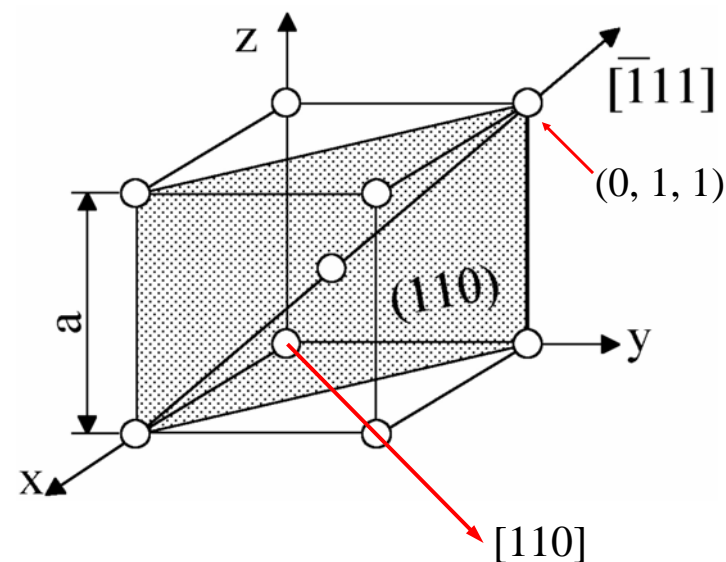
(1-1) 単位格子を図示せよ.

(1-2) (110)面および $[\bar{1}11]$ 方向を図示せよ.

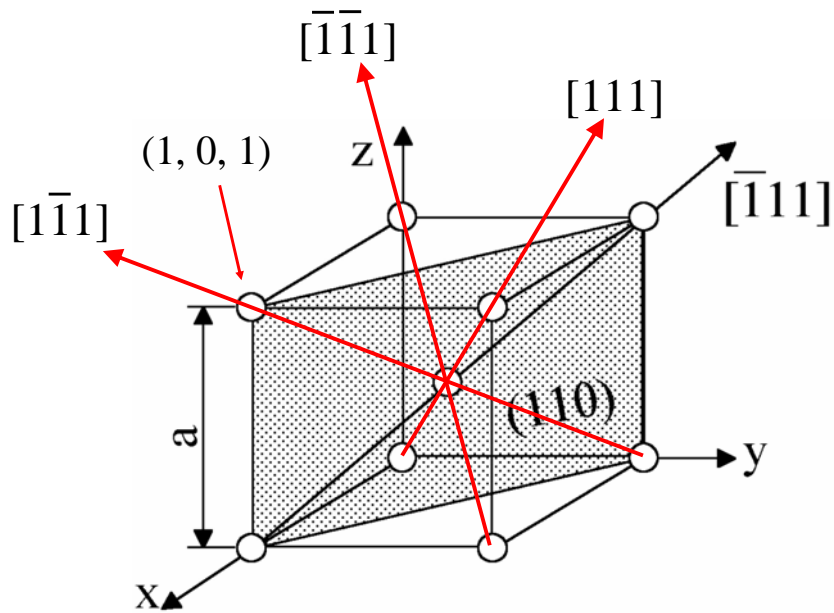
(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$, $2b$, $2c$ で交わる. この組の面のミラー指数は何か.

(3) ダイヤモンド構造の充填率はいくらか.

(1-2) (110)面および $[\bar{1}11]$ 方向を図示せよ.



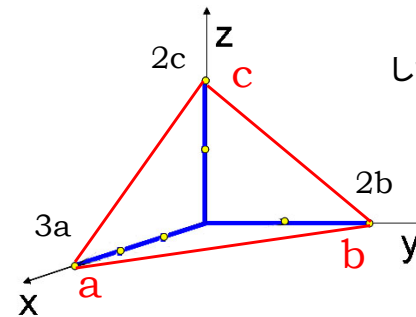
3



(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.

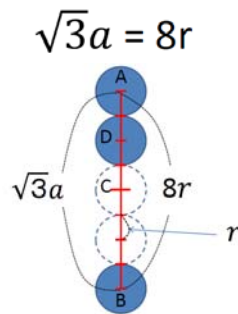
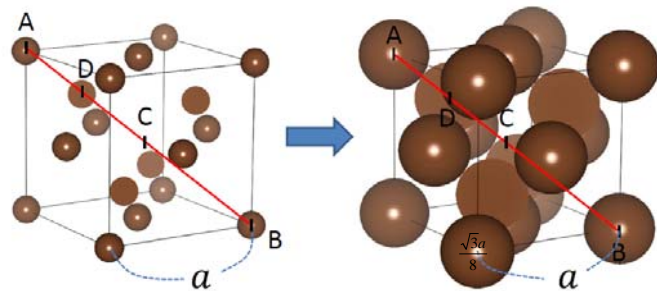
左は, X軸を3a, Y軸を2b, Z軸を2cで切っている面



したがって, $h = 1/3, k = 1/2, l = 1/2$

この面は、(2 3 3)面

(3) ダイヤモンド構造の充填率はいくらか.



$$\text{充填率} = \frac{(\text{原子の体積}) \times (\text{単位格子中の原子の数})}{\text{単位格子の体積}} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) \times 8}{a^3}$$

$$= \frac{\left(\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}a}{8}\right)^3\right) \times 8}{a^3} = \frac{4}{3}\pi \times \frac{3\sqrt{3}}{8^2} = \frac{\sqrt{3}}{16}\pi = 0.34 \quad \therefore 34\%$$

平成24年度前期 演習 I 無機化学演習3

2012/07/20

[1] 次の文を読んで, 以下の(1)~(3)に答えなさい.

図2. 周期表

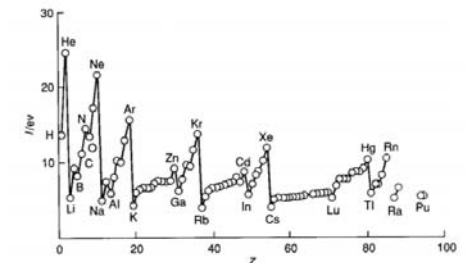


図3. 元素の第1イオン化エネルギー

元素の周期表を図2に示す。18個の族は電子がs, p, dおよびfオービタルを満たしていくときにつくられる元素によって、それぞれs-ブロック元素, p-ブロック元素, d-ブロック元素およびf-ブロック元素に分けられる。s-およびp-ブロック元素は [①] 元素, d-およびf-ブロック元素は [②] 元素と呼ばれる。また, f-ブロック元素のうち第6周期第3族のLaからLuまでの15元素を [③] 元素, 第7周期第3族のAcからLrまでの15元素を [④] 元素という。図3に元素の第1イオン化エネルギーを原子番号に対してプロットした図を示す。第1イオン化エネルギーの値は, s-およびp-ブロック元素では一定の周期性を示すが, d-およびf-ブロック元素ではほぼ一定の値を示す。

(1) 文中の [①] ~ [④] に当てはまる語句または記号を記せ。

- [① 典型], [② 遷移],
[③ ランタノイド], [④ アクチノイド]

(2) s-およびp-ブロック元素では, 第1イオン化エネルギーが, 同じ周期において周期表の左から右へ行くにつれて大きくなる傾向にある理由と, 同じ族において周期表の上から下に行くにつれて小さくなる傾向にある理由を電子配置に基づいて説明せよ。

[解答例]

同じ周期では, 周期表の右に行くにつれて核の電荷が大きくなるとともに, 同じ副殻の電子数が増えていくので核と価電子の間のクーロン引力が大きくなるためにイオン化エネルギーは大きくなる。同じ族では, 周期表の下に行くとき核の電荷は大きくなるが, より外側の副殻に電子が入って行く。内側の電子による遮蔽があるので, 核と価電子の間のクーロン引力は徐々に小さくなるためイオン化エネルギーも小さくなる。

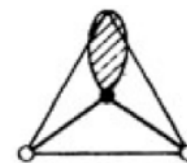
[2] 結晶は規則的に繰り返す“構造の要素”からできていて, この構造の要素は原子であったり, 分子であったりする。 [①] 格子は, これらの図形の位置を表す点で構成される図形である。 [①] 格子は点が三次元的に無限に配列したものであり, 結晶の基本構造を決めている。単位胞は仮想的な平行六面体であって, [②] によって繰り返される図形の一単位を含む。単位胞は, (壁を構成するレンガのような) 基本的な単位であって, これから [②] の変位だけによって結晶全体が形成されるものと考えることができる。単位胞は, ふつう隣り合う格子点を直線で結んでつくる。このような単位胞を単純単位胞という。場合によっては, 中心または二つの相対する面上にも格子点がある。無限個の異なる単位胞によって同じ格子を示すことができるが, ふつうは辺が最も短く, また辺同士が互いにできるだけ垂直に近くなるものを選ぶ。単位胞の辺の長さをa, b, cで表し, それらの間の角度を α , β , γ で表す。単位胞は, それが持っている回転対称要素に注目して, [③] 個の結晶系に分類される。三次元では, 異なる [①] 格子は [④] 個しかなく, ブラベ格子という。

(1) 文中の [①] ~ [④] に当てはまる語句, 数字または記号を記せ。

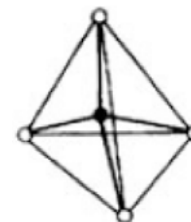
- [① 空間], [② 並進], [③ 7], [④ 14]

[3] VSEPR則に基づいて次の化合物の構造を推定して図示せよ。ただし, 非共有電子対がある場合には, [例]NO₂⁻のように斜線で示してははっきりと分かるように図示せよ。

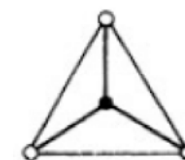
[例] NO₂⁻



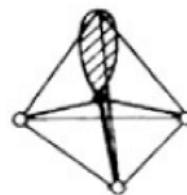
(1) CH₄



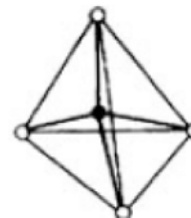
(2) BF₃



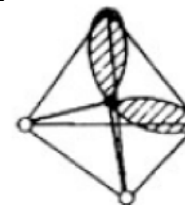
(3) NH₃



(4) NH₄⁺



(5) H₂O



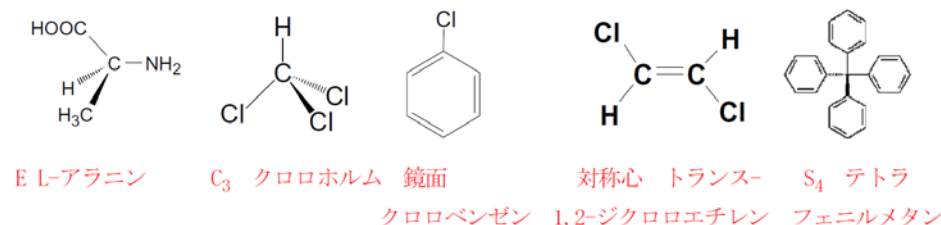
[4] 次の文を読んで、以下の (1)~(3) に答えなさい。

ある物体は、他のものよりも“対称が高い”。球は立方体よりも対称が高いが、それは球では任意の直径のまわりに、好きな角度だけ回転したあとも同じに見えるのに対して、立方体では特定の軸のまわりに決まった角度だけ回転したとき、つまり、たとえば相対する面の中心を結ぶ軸のまわりに 90° 、 180° または 270° 回転したとき、あるいは相対する頂点を結ぶ軸のまわりに 120° または 240° 回転したときに限って同じに見えるからである。物体をある規則に従って移動させた前後で、その物体が同じ配向をとっているとき、この移動を対称操作という。

(1) 5種類の対称操作の名称を挙げ、その記号(シェーンフリース)と対称要素を示せ。そして、その対称操作をもつ分子1つを選び、分子の名称を示して分子構造を図示せよ。

(1) 5種類の対称操作の名称を挙げ、その記号(シェーンフリース)と対称要素を示せ。そして、その対称操作をもつ分子1つを選び、分子の名称を示して分子構造を図示せよ。

| 対称操作 | 記号 | 対称要素 |
|--------------------------|---------------|-----------|
| 1) 恒等(identity) | E | 恒等要素 |
| 2) 回転(rotation) | C_n | n 回回転軸 |
| 3) 鏡映(reflection) | $\sigma(S_1)$ | 鏡面 |
| 4) 対称心による反転(inversion) | $i(S_2)$ | 対称心(対称中心) |
| 5) 回映(improper rotation) | S_n | n 回回映軸 |



(2) キラリティー(対掌性)とは何か。また、エナンチオマー(対掌体)とは何のことか説明せよ。

2つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき、すなわち右手と左手の関係にあるとき、この両者は対掌体(エナンチオマー)であるという。また、実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリティー(chirality)と呼び、またこのような分子はキラル(chiral)であるという。実像分子と鏡像分子が一致する時はアキラル(achiral)であるという。

(3) 光学活性とはどういう性質か。

水や空気および多くの有機化合物、たとえばエタノール等の中では、直線偏光は何の変化もなく通過することができるが、ある種の物質の中では偏光面が回転する。このように偏光面を回転させるような物質を光学活性であるという。キラリティーを持つ分子、すなわちキラルな分子は光学活性であり、エナンチオマーの一方が偏光面を右回転させる性質、すなわち右旋性の化合物であるときは、他方は左旋性の化合物である。

[5] 次の文を読んで、以下の (1)および(2)に答えなさい。

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[①]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[②]イオンになりやすいものがある。これら[①]イオンと[②]イオンの間の静電力により形成される結合を[③]結合という。Naのイオン化エネルギーは 496kJmol^{-1} と小さい。一方、Clの電子親和力は 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。クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりにあらゆる方向から集まって[③]結晶を形成する。反対符号のイオンに囲まれている数を[④]という。 Na^+ と Cl^- は、それぞれ[⑤]配位をとり、[⑥]格子を形成する。

(1) 文中の[①]~[⑧]に当てはまる語句または記号を記せ。

[① 陽(プラス)], [② 陰(マイナス)], [③ イオン],
[④ 配位数], [⑤ 6], [⑥ 面心立方]

ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ にみられるような、
 [⑦]結合は共有結合の1種と考えることができる。通常の共有結合では、それぞれ電子を1つずつ持ったオービタルどうしの重なりによって形成されるのに対し、[⑦]結合は、電子を2つ持ったオービタルと電子が入っていないオービタルの重なりによって形成される。いずれにせよ、結合が生じると電子を2個(電子対)共有することになる。
 金属結合は共有結合の特殊な形と考えることができる。通常の共有結合と異なるのは、無数の原子が結合していることと、結合にかかわる電子が特定の原子間に存在するのではなく、多数の原子内に共有されており、自由に動けるといふ点である。この電子を[⑧]電子という。

(1) 文中の[①]～[⑧]に当てはまる語句または記号を記せ。
 [⑦ 配位], [⑧ 自由]

(2) 右の図4を参考にして、立方最密充填(ccp)構造および六方最密充填(hcp)構造について説明せよ。

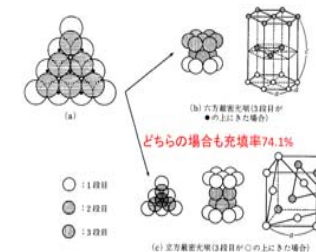


図4. 立方最密および六方最密充填構造

球を平面上に密にならべ、1段目の3つの球で構成されるくぼみに2段目の球を置くところまでは六方最密構造と立方最密構造は同じである。1段目の3つの球と2段目の3つの球の合計6個の球から構成される正八面体型の空隙ができるが、この空隙の上に3段目の球を置くと、1, 2, 3段目の並び方が重ならない。そして、4段目が1段目と重なる。この(1, 2, 3, 1, 2, 3, ...)となる並び方を立方最密構造という。

一方、1段目の1つの球と2段目の3つの球の合計4個の球から構成される正四面体型の空隙ができるが、この空隙の上に3段目の球を置くと、3段目の並び方が1段目と重なる。この(1, 2, 1, 2, ...)となる並び方を六方最密構造という。

[問題] 次の文を読み、次の問に答えなさい。

VSEPR則 (valence shell electron-pair repulsion; 原子価殻電子対反発則) は次のような規則にしたがって分子の構造を推定する方法である。

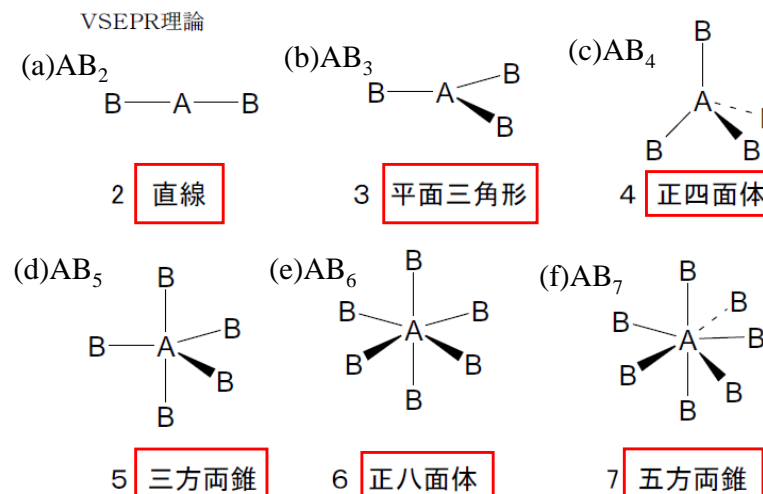
(1) 分子(イオン)は電子対間の反発ができるだけ少なくなるような構造をとる。

(2) 電子対間の反発は $lp-lp > lp-bp > bp-bp$ の順に強い。

(3) 電子対間の反発はその角度が 90° より十分大きいときには無視できる。

ここで、lp (lone pair) は非共有電子対を、bp (bonding pair) は共有結合電子対を表している。

問. VSEPR則に基づいて、次の分子の立体的な構造を図示して、分子の形の名称を記せ。



10章 原子構造と原子スペクトル

原子の電子構造は、原子・分子の構造や反応を理解するために重要であり、広い範囲にわたって化学・生化学の分野に応用できる。

原子の2つの型

1) **水素型原子**・・・原子番号がZの1電子原子またはイオン

例えば, $H(Z=1)$, $He^+(Z=2)$, $Li^{2+}(Z=3)$

シュレディンガー方程式が厳密に解ける。

2) **多電子原子**・・・2個以上の電子を持つ原子またはイオン

H以外のすべての中性原子が含まれる

シュレディンガー方程式は近似的にしか解けない。

7月25日, 学生番号, 氏名

(1)原子のプディングモデルと惑星型モデルについて簡単に説明せよ。
原子構造が惑星型モデルであることを証明したラザフォードの散乱実験について簡単に説明せよ。

(2)無機化学の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。また, 授業で取り上げなかったテーマで, 来年度以降は取り入れた方が良くと思うものがあれば書いて下さい。