



問題19. 固体状態の構造

塩化ナトリウム(NaCl)の構造はイオン性化合物の基本的な結晶構造の一つである。その面心立方格子を図1に示す(訳注: Na^+ と Cl^- それぞれについて面心立方格子であるという意味である)。NaClの格子定数は、 $a = 5.64 \text{ \AA}$ で $\text{Na}(\text{I})$ イオンの半径は、 $r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}$ である。

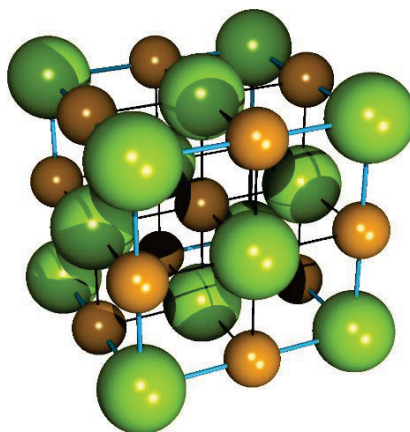


図1 NaClの単位格子。黄色が Na^+ 、緑色が Cl^- を表す。

19.1 塩化物イオンの半径 $r(\text{Cl}^-)$ を計算せよ。

塩化カリウム(KCl)は、NaClと同種の結晶構造をとる。固体のKClの密度は $\rho(\text{KCl}) = 1.98 \text{ g cm}^{-3}$ である。

19.2 カリウムイオンの半径 $r(\text{K}^+)$ を計算せよ。

イオン半径比 r_+/r_- はアニオンの格子の中でどのような種類の空隙がカチオンによって占められるかを決定する。そのため、イオン性化合物の構造はカチオンとアニオンの相対的な大きさによって予測できる。

19.3 リチウムイオンの半径は $r(\text{Li}^+) = 0.90 \text{ \AA}$ である。LiClがNaClと同種の結晶構造を取るかどうかを予測せよ。

19.3 例えば方鉛鉱(PbS)のように、2価のイオン同士からなるイオン性化合物でNaCl型の結晶構造を取るものもある。その格子定数は $a = 5.94 \text{ \AA}$ である。

19.4 方鉛鉱(PbS)の密度を計算せよ。

銀(I)イオンは PbS 構造中の鉛(II)イオンを置換することがあるので、方鉛鉱は銀鉱石の中で重要なものの一つである。結晶の電気的中性を保つために、全体の正電荷の減少した分だけ、硫化物イオンが入るべきところが空になる。このような相の組成は一般式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_y$ でと表される。

19.5 y を x の関数として表せ。

銀を含んだ方鉛鉱の密度は 7.21 g cm^{-3} である。この方鉛鉱では、鉛(II)イオンの一部が銀(I)イオンで置き換えられ、正電荷の減少は硫化物イオンが欠損することで補われている。また、格子定数は $a = 5.88 \text{ \AA}$ であった。



19.6 化学量論的な係数 x の値を求めよ。

閃亜鉛鉱(スファレライト、 ZnS)は NaCl とは異なる結晶構造をとっており、ダイヤモンドの構造に類似している。両者の構造は図2に示されているとおりである。

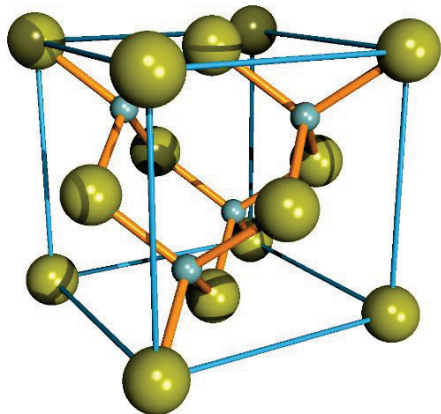
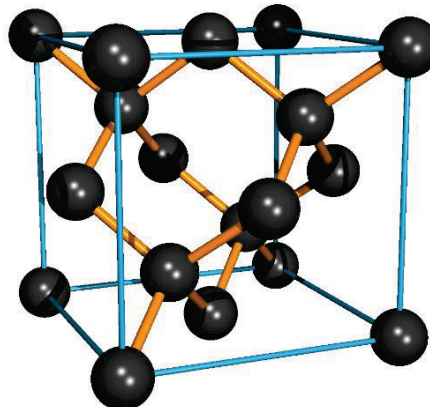


図2 (a) 閃亜鉛鉱の単位格子
灰色が Zn^{2+} 、黄緑色が S^{2-} を表す。



(b)ダイヤモンドの単位格子

19.7 いくつの単位式(ZnS)が閃亜鉛鉱の単位格子に含まれるか。

IV族(14族)のより重い元素であるケイ素やゲルマニウムもダイヤモンドと同じ結晶構造を取る。ゲルマニウムの原子半径は $r(\text{Ge}) = 1.23 \text{ \AA}$ である。

19.8 固体のゲルマニウムの密度を計算せよ。

ゲルマニウムはケイ素と同様に半導体である。電子工学で用いられるが、ケイ素と同様に非常にもろい。そのため、より柔軟でゲルマニウムと等電子的なヒ化ガリウム(GaAs)を使用することがある。(訳注:半導体の分野ではガリウムヒ素とも呼ばれる)この化合物はIII-V族半導体(III族とV族、つまり13族と15族の元素からなる化合物)の一種であり、 ZnS と同じ結晶構造を取る。 Ge と GaAs の格子定数はとても近く、 $a(\text{GaAs}) = 5.65 \text{ \AA}$ である。また、類似化合物の GaP も ZnS 型の結晶構造をとるが、格子定数 $a(\text{GaP}) = 5.45 \text{ \AA}$ と、やや小さい単位格子を持つ。

19.9 GaP と GaAs における、 P と As の半径の差を計算せよ