

問題 17. 金属酸化物

1. ほとんどの金属酸化物の結晶構造において、酸化物イオン (O^{2-}) は最密充填構造を形成する。そして、金属イオンは O^{2-} によってつくられた間隙を占める。図 1(a)に O^{2-} によって構成された立方最密充填構造を示す。 O^{2-} のイオン半径は 0.140 nm である。以下の問いに答えよ。

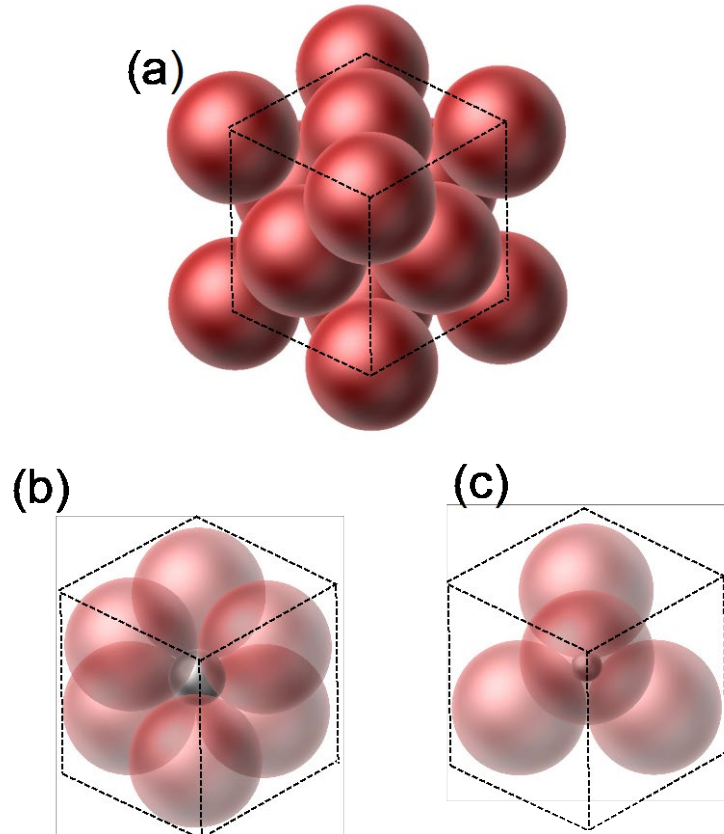


図 1. (a) 金属酸化物中の O^{2-} によって構成された立方最密充填構造
(b) 八面体間隙, (c) 四面体間隙, ● O^{2-} イオン, ● 間隙.

- 1-1. O^{2-} を互いに接した硬い球体であるとみなし、立方最密充填構造における隙間の体積の割合を求めよ。(訳注: 球体に占められていない空間の体積の割合を求めよ)
- 1-2. 図 1 の(b)と(c)を参考にし、 O^{2-} によって構成された立方最密充填構造において、間隙を占めることができる球体の半径の最大値を、八面体間隙と四面体間隙のそれぞれについて求めよ。
- 1-3. 3つの元素からなる金属酸化物 $A_xB_yO_z$ では、 O^{2-} が立方最密充填構造を形成している。金属イオン A は四面体間隙の $1/8$ を占有しており、金属イオン B は八面体間隙の $1/2$ を占有している。(訳注: x, y, z の値を求め、) $A_xB_yO_z$ の組成式を記せ。

1-4. 固体における規則的な原子やイオン、分子の配列は、「単位格子」として知られる繰り返し単位によって表される。SrTiO₃ はペロブスカイト構造をとるが、Sr²⁺と O²⁻の半径はほとんど等しく、SrTiO₃の結晶中では Sr²⁺と O²⁻からなる立方最密構造が構成されている。Ti⁴⁺イオンは O²⁻によってつくられた八面体間隙の全てを占有している。この情報に基づき、図 2 に示す SrTiO₃ の単位格子を完成させよ。なお、図 2 において Ti⁴⁺ (●) は立方体の中心に位置している。また、解答にあたっては、Sr²⁺を●で表し、O²⁻を×で表すこと。

(訳注: Ti⁴⁺は、Sr²⁺が頂点の少なくとも 1 つとなるような八面体間隙は占有しておらず、四面体間隙も占有していない)

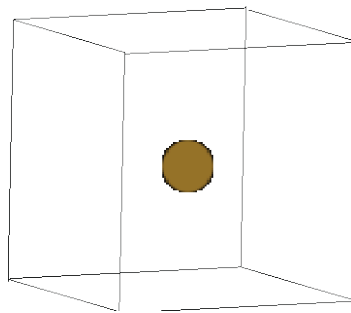


図 2. SrTiO₃ の単位格子。中心の Ti⁴⁺のみが示されている。

二価金属イオンの酸化物 (MO) の結晶のほとんどは、M²⁺が O²⁻によってつくられる八面体間隙を占有する岩塩(NaCl)型構造をとる(図 3)。

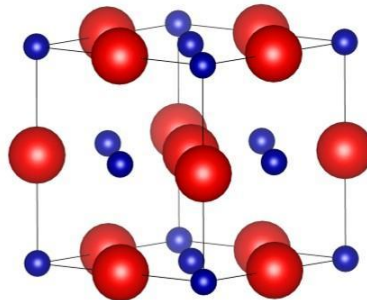
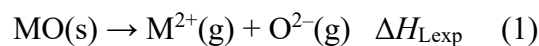


図 3. CaO の単位格子。青い球は Ca²⁺、赤い球は O²⁻を表す。(● Ca²⁺, ● O²⁻)

金属酸化物の熱力学的性質は、イオン性の固体から気体のイオンが生成する反応における標準モルエンタルピー変化 (ΔH_{Lexp}) の点から議論することができる:



ΔH_{Lexp} は「格子エンタルピー」として知られる。格子エンタルピーは直接測定することはできないが、ボルン-ハーバーサイクルを用いることによって、エンタルピーのデータ (表 1) から求めることができる。ボルン-ハーバーサイクルは、格子生成を含むいくつかの過程

を一周してもとの状態に戻る一連の閉じた過程である。

表 1. ボルン-ハーバーサイクルに含まれる反応のエンタルピー変化

過程	エンタルピー変化 [kJ mol ⁻¹]
Ca(s)の昇華: Ca(s) → Ca(g)	+193
Ca(g)の Ca ⁺ (g)へのイオン化: Ca(g) → Ca ⁺ (g) + e ⁻ (g)	+590
Ca ⁺ (g)の Ca ²⁺ (g)へのイオン化: Ca ⁺ (g) → Ca ²⁺ (g) + e ⁻ (g)	+1010
O ₂ の解離: O ₂ (g) → 2 O(g)	+498
O(g)による電子獲得: O(g) + e ⁻ (g) → O ⁻ (g)	-141
O ⁻ (g)による電子獲得: O ⁻ (g) + e ⁻ (g) → O ²⁻ (g)	+878
CaO(s)の生成: Ca(s) + ½ O ₂ (g) → CaO(s)	-635

2-1. 表 1 のエンタルピーのデータとボルン-ハーバーサイクルを用いて、CaO の ΔH_{Lexp} [kJ mol⁻¹]を計算せよ。

イオン性結晶の格子エンタルピーは、構成イオンを点電荷とみなし、それらの間のクーロンエネルギーの和を求めることにより理論的に計算することができる (ΔH_{Lcalc})。イオン間のクーロンエネルギー E は以下の式によって表現される:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (2)$$

ここで、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電気素量、 Z_1 と Z_2 はイオンの価数、 r はイオン間の距離である。陰イオンと陽イオン間では E は負となりイオンは互いに引き合い、陰イオンどうしまたは陽イオンどうしでは E は正となりイオンは互いに反発する。

Ca^{2+} は八面体形の配置の 6 個の O^{2-} によって囲まれている。

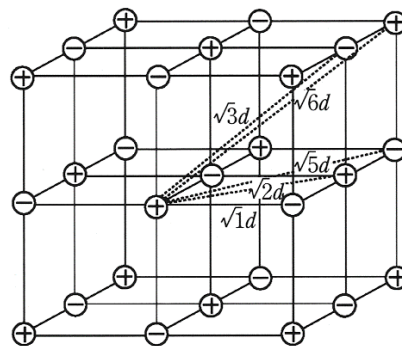


図 4. マーデルング定数を計算するための岩塩(NaCl)型構造の単位格子。

図 4 の岩塩(NaCl)型構造において (訳注: 最も近接した) Ca^{2+} と O^{2-} との距離を d とすると、1 個の Ca^{2+} と 6 個の O^{2-} の間のクーロンエネルギー (E_1) は以下の式で表される:

$$\quad \quad \quad (3)$$

(訳注: (3) には 1 個の Ca^{2+} と 6 個の O^{2-} の間のクーロンエネルギーの和を表す式が入る)

図 4 の構造では、1 つの Ca^{2+} から $\sqrt{2}d$ の距離に 12 個の Ca^{2+} がある。 Ca^{2+} とそれを取り囲む 12 個の Ca^{2+} との間のクーロンエネルギー (E_2) は以下の式で表される:

$$\quad \quad \quad (4)$$

(訳注: (4) には 1 つの Ca^{2+} とその Ca^{2+} から距離 $\sqrt{2}d$ にある 12 個の Ca^{2+} の間のクーロンエネルギーの和を表す式が入る)

同様に、どの Ca^{2+} についても、8 個の O^{2-} が $\sqrt{3}d$ の距離に、6 個の Ca^{2+} が $\sqrt{4}d$ の距離に、24 個の O^{2-} が $\sqrt{5}d$ の距離に、24 個の Ca^{2+} が $\sqrt{6}d$ の距離にそれぞれある。全体のクーロンエネルギー E_{all} は E_n の和を求めることにより求めることができ、以下の式に収束する (訳注: E_n は Ca^{2+} から n 番目に近距離にあるイオンと Ca^{2+} の間のクーロンエネルギーである):

$$E_{\text{all}} = \frac{N_{\text{A}} Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d} M \quad (5)$$

ここで、 Z^+ と Z^- はそれぞれ陽イオンと陰イオンの価数であり、 N_{A} はアボガドロ定数、 M はマーデルング定数である。岩塩(NaCl)型構造では M は 1.748 である。理論的な格子エンタルピー ΔH_{Lcalc} の値は以下のボルン-マイヤーの式を用いて計算される。この式では、隣接するイオンの電子間反発と核間反発が考慮されている。

$$\Delta H_{\text{Lcalc}} = \frac{N_{\text{A}} |Z^+ Z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) M \quad (6)$$

ここで d^* は定数で、典型的な値は 0.0345 nm である。

2-2. 空欄(3), (4)を適当な式で埋めよ。

2-3. 式(6)を用いて、 CaO の ΔH_{Lcalc} [kJ mol^{-1}]を計算せよ。ただし、 $d = 0.240 \text{ nm}$ である。