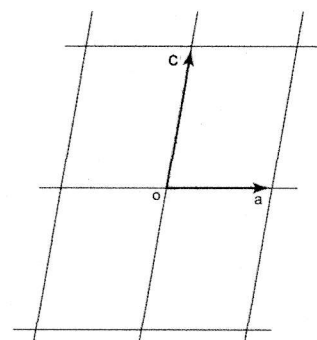


復習問題2

問1. ある有機化合物のモル質量は 135 g mol^{-1} であり、この分子の結晶が斜方晶であるとする。

- ① 結晶格子定数が $a = 589 \text{ pm}$, $b = 822 \text{ pm}$, $c = 798 \text{ pm}$ であるとする、単位胞の体積はいくらか計算せよ。
- ② 単位胞にこの分子が1個だけ入っているとすると、この結晶の密度はいくらになるかを計算せよ。
- ③ 一般的な有機化合物の結晶の密度は 1.2 g cm^{-3} 程度であると考え、この化合物は単位胞中に何分子存在していることになるか？また、その時の密度がいくらになるかを計算せよ。

問2. 右図は単斜晶の $b = 0$ の面を図示したものである(ここでは、 $\beta \neq 90^\circ$ となるように軸をとっている)。このような結晶で、ミラー指数が (102) 、 $(20\bar{1})$ 、 $(\bar{1}01)$ に対応する面が $b = 0$ 平面を横切る直線を図示せよ。



問2の $b = 0$ 平面

問3. ある斜方晶の結晶格子定数が $a = 812 \text{ pm}$, $b = 947 \text{ pm}$, $c = 637 \text{ pm}$ であるとする。

- ① この結晶の $\{210\}$ 面、および $\{321\}$ 面の面間隔を計算せよ。
- ② 波長 154 pm のX線を用いてこの結晶の粉末X線回折測定を行った場合、この結晶の $\{210\}$ 面、および $\{321\}$ 面に対応する回折ピークが観測される角度 2θ をそれぞれ計算せよ。

問4. ① チタンが hcp から bcc へ転移するときは、膨張するか、それとも収縮するか？チタンの原子半径は、hcp では 145.8 pm 、bcc では 142.5 pm である。

② 鉄が hcp から bcc へ転移するときは、膨張するか、それとも収縮するか？鉄の原子半径は、hcp では 126 pm 、bcc では 122 pm である。

問5. Cl^- イオンの半径を 181 pm であると考えた時、 Cl^- イオンに対して (i) 6 配位, (ii) 8 配位をとることができる最小のカチオンの半径を求めよ。

復習問題2 解答例

問1. ある有機化合物のモル質量は 135 g mol^{-1} であり、この分子の結晶が斜方晶であるとする。

① 結晶格子定数が $a = 589 \text{ pm}$, $b = 822 \text{ pm}$, $c = 798 \text{ pm}$ であるとする。単位胞の体積はいくらか計算せよ。

$$589 \text{ pm} \times 822 \text{ pm} \times 798 \text{ pm} = \underline{3.86 \times 10^8 \text{ pm}^3}$$

② 単位胞にこの分子が1個だけ入っているとすると、この結晶の密度はいくらになるかを計算せよ。

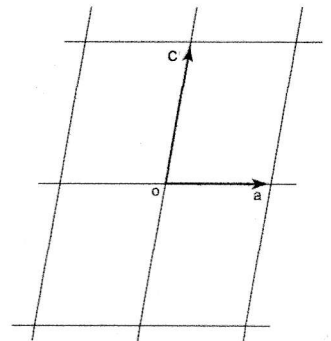
分子1個の重さは $(135 \text{ g mol}^{-1}) \div (6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.24 \times 10^{-22} \text{ g}$

よって求める密度は $\frac{2.24 \times 10^{-22} \text{ g}}{3.86 \times 10^8 \text{ pm}^3} = 5.81 \times 10^{-31} \text{ g pm}^{-3} = \underline{0.581 \text{ g cm}^{-3}}$

③ 一般的な有機化合物の結晶の密度は 1.2 g cm^{-3} 程度であると考え、この化合物は単位胞中に何分子存在していることになるか？また、その時の密度はいくらになるかを計算せよ。

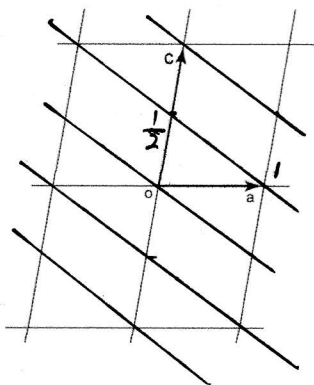
2分子 密度は $0.581 \text{ g cm}^{-3} \times 2 = \underline{1.16 \text{ g cm}^{-3}}$

問2. 右図は単斜晶の $b = 0$ の面を图示したものである(ここでは、 $\beta \neq 90^\circ$ となるように軸をとっている)。このような結晶で、ミラー指数が (102) 、 $(20\bar{1})$ 、 $(\bar{1}01)$ に対応する面が $b = 0$ 平面を横切る直線を图示せよ。

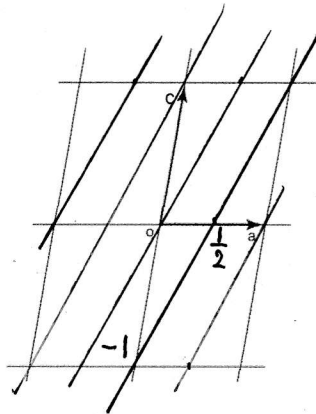


問2の $b = 0$ 平面

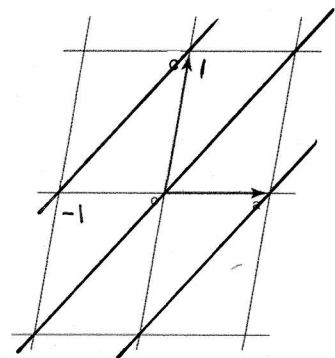
(102)



$(20\bar{1})$



$(\bar{1}01)$



問3. ある斜方晶の結晶格子定数が $a = 812 \text{ pm}$, $b = 947 \text{ pm}$, $c = 637 \text{ pm}$ であるとする。

① この結晶の $\{210\}$ 面、および $\{321\}$ 面の面間隔を計算せよ。

$$\frac{1}{d_{210}^2} = \frac{2^2}{(812 \text{ pm})^2} + \frac{1^2}{(947 \text{ pm})^2} + \frac{0^2}{(637 \text{ pm})^2} = 7.18 \times 10^{-6} \text{ pm}^{-2} \quad \therefore d_{210} = 373 \text{ pm}$$

$$\frac{1}{d_{321}^2} = \frac{3^2}{(812 \text{ pm})^2} + \frac{2^2}{(947 \text{ pm})^2} + \frac{1^2}{(637 \text{ pm})^2} = 4.86 \times 10^{-4} \text{ pm}^{-2} \quad \therefore d_{321} = 220 \text{ pm}$$

② 波長 154 pm のX線を用いてこの結晶の粉末X線回折測定を行った場合、この結晶の $\{210\}$ 面、および $\{321\}$ 面に対応する回折ピークが観測される角度 2θ をそれぞれ計算せよ。

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \text{ より } \sin \theta = \frac{\lambda}{2 d_{hkl}}$$

$$\sin \theta_{210} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \times 373 \text{ pm}} = 0.206 \text{ より } \theta_{210} = 11.9^\circ \quad \therefore 2\theta_{210} = 23.8^\circ$$

$$\sin \theta_{321} = \frac{154 \text{ pm}}{2 \times 220 \text{ pm}} = 0.350 \text{ より } \theta_{321} = 20.5^\circ \quad \therefore 2\theta_{321} = 41.0^\circ$$

問4. ① チタンが hcp から bcc へ転移するときは、膨張するか、それとも収縮するか？チタンの原子半径は、hcp では 145.8 pm 、bcc では 142.5 pm である。

hcp の充填率は 0.74 である。1原子収容する a に利用される体積は

$$\frac{4}{3} \pi (145.8 \text{ pm})^3 \div 0.74 = 1.75 \times 10^7 \text{ pm}^3$$

bcc の充填率は 0.68 である。1原子収容する a に利用される体積は

$$\frac{4}{3} \pi (142.5 \text{ pm})^3 \div 0.68 = 1.78 \times 10^7 \text{ pm}^3$$

転移により、1原子収容体積が増加しているから 膨張する

② 鉄が hcp から bcc へ転移するときは、膨張するか、それとも収縮するか？鉄の原子半径は、hcp では 126 pm 、bcc では 122 pm である。

同様に それぞれの1原子収容体積は

$$\text{hcp 2-は } \frac{4}{3} \pi (126 \text{ pm})^3 \div 0.74 = 1.13 \times 10^7 \text{ pm}^3$$

$$\text{bcc 2-は } \frac{4}{3} \pi (122 \text{ pm})^3 \div 0.68 = 1.12 \times 10^7 \text{ pm}^3$$

転移により、1原子収容体積が減少しているから 収縮する

問5. Cl⁻イオンの半径を 181 pm であると考えた時、Cl⁻イオンに対して (i) 6 配位, (ii) 8 配位をとることができる最小のカチオンの半径を求めよ。

(i) 6 配位となるのは 半径比 γ が $\sqrt{2}-1 \leq \gamma \leq \sqrt{3}-1$ のときであるから
求める最小のカチオンの半径を r_+ とすると

$$\frac{r_+}{181 \text{ pm}} = \sqrt{2}-1 \quad \therefore r_+ = \underline{75.0 \text{ pm}}$$

(ii) 8 配位となるのは $\gamma > \sqrt{3}-1$ のときであるから

$$\frac{r_+}{181 \text{ pm}} = \sqrt{3}-1 \quad \therefore r_+ = \underline{132.5 \text{ pm}}$$