

## 問題 5 鉱物学 (125 点)

以下の問い (問 1, 問 2) に答えよ。

問 1 以下の文章を読んで、問 (1), (2) に答えよ。

固体結晶中での原子配列は主として、電子の挙動による原子間結合の強さと指向性で決まり、電子のエネルギーが著しく低下する強い結合は、共有結合、金属結合、イオン結合の 3 つである。ケイ酸塩鉱物は、イオン結合と共有結合で成り立ち、陽イオンとイオン結合する陰イオンは、多くの場合、 $O^{2-}$ イオンである。イオン半径は、純粋にイオン結合した結晶内の原子間距離から、構成するイオンが固有の半径を持つ球であるとして求められる。

配位数は、ある原子の回りの最も近い等価な位置にある原子の数で、図 1 は 4, 6, 8 配位を示す模式図である。ケイ酸塩造岩鉱物の基本構造単位である  $SiO_4$  正 4 面体で、 $Si^{4+}$  は 4 つの  $O^{2-}$  に囲まれた 4 配位状態にある。実際の鉱物中の Si-O 原子間距離は、共有結合的性質の存在により、 $Si^{4+}$  と  $O^{2-}$  のイオン半径の和より、小さく観察される。

陽イオンと陰イオンの 2 種類の原子がイオン結合した結晶の例として、図 2 に NaCl 型(B1) と CsCl 型(B2)の結晶構造の模式断面図を示す。陽イオンと陰イオンが同じ大きさである場合、CsCl 型構造は、NaCl 型構造よりイオン球の空間充填率が高く、高密度の多形として出現する可能性がある。

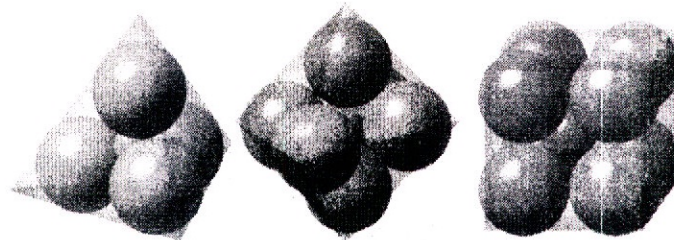


図 1 4, 6, 8 配位 (左から順に) の原子配列を示す模式図

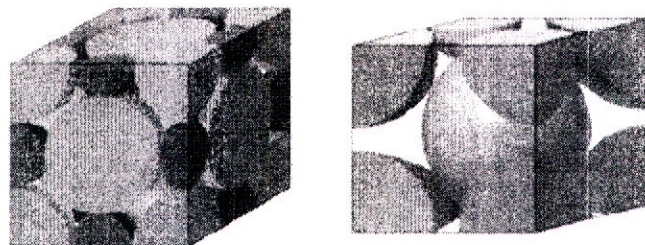


図 2 NaCl 型構造(左)と CsCl 型構造(右)の模式断面図

- (1) 主要な造岩鉱物で観察される陽イオンの酸素配位数は、 $Si^{4+}$  (4 配位)、 $Ti^{4+}$ 、 $Mg^{2+}$  (6 配位)、 $Ca^{2+}$  (6 から 8 配位)、 $K^+$  (8 から 12 配位) である。これらによって示される配位数と陽イオン半径の関係を指摘し、その理由を解説せよ。
- (2) 陽イオンと陰イオンが同じ大きさである場合、CsCl 型構造と NaCl 型構造のイオン球による空間充填率を、それぞれに求めよ。計算経過を含めて、有効数字 3 桁で解答せよ。  
(必要なら  $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$  を用いよ。)

(次ページに続く)