

### 1 問題

《化学結合と結晶》

(25点)

次の(A)~(C)の各問いに答えよ。

(A)問1 次のA群に挙げた固体物質①~⑤のそれぞれについて，B群((a)~(e))からはその性質を，C群((i)~(iv))からは結晶の種類を1つずつ選び，例にならって答えよ。なお，C群は同じ記号を繰り返し用いてもよい。(5点)

例 ⑥ - (f) - (v)

A群 ① マグネシウム ② 塩化カリウム ③ 固体酸素  
④ 氷 ⑤ ダイヤモンド

B群 (a) 融点・沸点ともきわめて低い。  
(b) 融点が非常に高く，きわめて硬い。電気を通しにくい。  
(c) 融点が高く，硬くてもろい。固体のままでは電気を通さないが，融解すると電気を通すようになる。  
(d) 融点が高く，電気をよく通す。  
(e) 融点・沸点とも，分子量から予想される温度に比べると高い。融解するときは体積が減少する。

C群 (i) 共有結合の結晶 (ii) イオン結晶 (iii) 金属結晶 (iv) 分子結晶

(B) 次の文章を読み，問2~問4に答えよ。

ダイヤモンドと黒鉛は，いずれも炭素原子のみからなる単体であるが，互いに性質が異なる同素体である。図1はそれぞれダイヤモンドと黒鉛の結晶構造を表したものである。

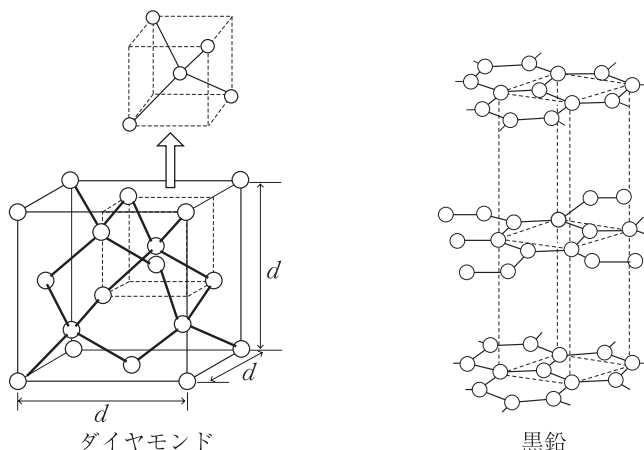


図1

ダイヤモンドの炭素原子の(ア)個の価電子はすべて隣接する炭素原子との(イ)結合に使われ，単位格子中に(ウ)個の原子を含む。

一方，黒鉛は(ア)個の価電子のうち(エ)個が(イ)結合に使われ，炭素原子は正六角形の網目構造からなる平面状の層をつくる。残りの価電子は層内を自由に動き回ることがで

きるため、電気伝導性をもつ。また、層と層は(オ)力で結合しているが、この力は(イ)結合に比べてはるかに弱いので、層状にはがれやすい。

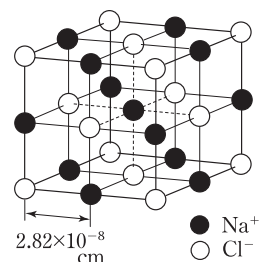
問2 (ア), (ウ), (エ)に適する整数を, (イ), (オ)に適する語句を入れよ。

(7点)

問3 ダイヤモンドの原子の中心間の最短距離を,  $d$  を用いた式で表せ。その際, 無理数がある場合は根号を用いて表すこと。(2点)

問4 黒鉛の単位格子は図1右の点線で示した四角柱で表される。この単位格子中に炭素原子は何個含まれているか。(2点)

(C) 塩化ナトリウムの結晶は,  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  とが上下, 左右, 前後に, 等しい距離  $2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$  を隔てて交互に隣接して並んだ構造をしている。右図の一辺  $5.64 \times 10^{-8} \text{ cm}$  の立方体が塩化ナトリウムの単位格子である。これについて, 問5~問9に答えよ。ただし, 原子量は  $\text{Na}=23.0$ ,  $\text{Cl}=35.5$ , アボガドロ数を  $N=6.02 \times 10^{23}$ ,  $5.64^3=179.4$  とする。



問5 単位格子中に含まれている  $\text{Na}^+$  と  $\text{Cl}^-$  はそれぞれ何個か。(1点)

問6  $\text{Na}^+$  のみに着目すると, このイオンがつくる結晶格子の名称を答えよ。(1点)

問7 1個の  $\text{Na}^+$  を取り囲んでいる  $\text{Cl}^-$  は何個か。(2点)

問8 1個の  $\text{Na}^+$  に最も近い距離にある  $\text{Na}^+$  は何個か。(2点)

問9 塩化ナトリウムの結晶の密度  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  を有効数字3桁で求めよ。(3点)

### ポイント

問1 結晶には, 共有結合の結晶, イオン結晶, 金属結晶, 分子結晶がある。それぞれの結晶が, どのような結合によって構成されているか, また, 融点・沸点, 電気伝導性にどのような違いがあるのかを考えよう。

問2 ア, ウ ダイヤモンドは, 8つの格子の正四面体の重心のうち, 4つに原子が入った形をしている。

オ 黒鉛の層と層との間は, ファンデルワールス力(弱い分子間力)で結ばれている。

問3 原子どうしが一番近いのはどこかを考える。

問4 四角柱のどの位置に原子があるかを考える。

問5 単位格子の頂点にある粒子を  $\frac{1}{8}$  個, 辺上にある粒子を  $\frac{1}{4}$  個, 面上にある粒子を  $\frac{1}{2}$  個, 内部にある粒子を 1 個として数えればよい。

問6  $\text{Na}^+$  を  $\text{Cl}^-$  の位置にずらして考えると,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  とともに同じ配列であることがわかる。

問7, 問8 単位格子の中央の  $\text{Na}^+$  について考えるとわかりやすい。

問9 塩化ナトリウムの式量は, Na と Cl の原子量の和である。また, 塩化ナトリウムの結晶の密度は, 単位体積あたりに含まれる粒子の質量である。

## 解答

(A) 問1 ① - (d) - (iii) ② - (c) - (ii) ③ - (a) - (iv) ④ - (e) - (iv) ⑤ - (b) - (i)

(B) 問2 ア: 4 イ: 共有 ウ: 8  
エ: 3 オ: ファンデルワールス(分子間)

問3  $\frac{\sqrt{3}}{4}d$

問4 4個分

(C) 問5  $\text{Na}^+$ : 4個,  $\text{Cl}^-$ : 4個

問6 面心立方格子

問7 6個

問8 12個

問9  $2.17 \text{ g/cm}^3$ 

## 解説

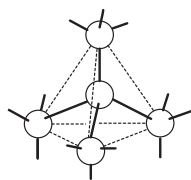
(A)

問1 物質は分子・原子・イオンなどの粒子がこれらの間に働く力によって結合したもので、粒子の種類および結合の仕方によって、共有結合の結晶、イオン性物質、分子性物質、金属結晶などに分類される。イオン性物質や分子性物質も固体状態では結晶をつくっており、これらをそれぞれイオン結晶、分子結晶とよぶ。

共有結合の結晶は、原子どうしが共有結合によって多数結合した1個の巨大分子である。原子間の結合力が非常に強いので、融点・沸点が高く、きわめて硬い。ダイヤモンドは炭素原子が正四面体状に結合したものの(右図)で、4個の価電子がすべて共有結合に使われているため、電気伝導性はない。共有結合の結晶には、他に二酸化ケイ素などがある。

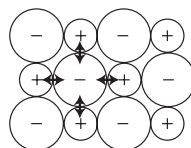
イオン結晶は、陽イオンと陰イオンがイオン間に働く静電気力(引力)によって結合したもので(右図)、固体状態では電気伝導性はないが、融解して液体にするか、または水溶液にすると電気を通すようになる。イオン間に働く力はかなり強いので、融点・沸点は分子結晶に比べて一般的に高い。塩化ナトリウムなど、塩はすべてイオン結晶である。

## ◆ダイヤモンドの結晶



○ 炭素原子

## ◆イオン結晶

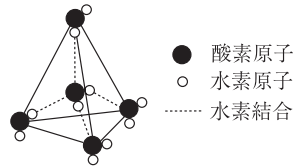


↔: 静電気力で引き合う

◀ 静電気力(引力)のことを、クーロン力ともいう。

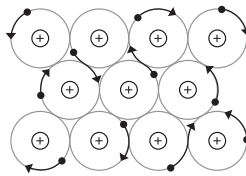
分子結晶は、分子が分子間に働く力(分子間力)によって結合したもので、分子全体としては電気的に中性であるため、電気を通さない。また、分子間力はイオン結晶における静電気力や共有結合に比べて弱いので、融点・沸点が低い。氷は分子結晶であるが、水が凝固すると分子間に働くもう一つの結合(水素結合)によって水分子がある距離を保って正四面体型に配列するようになり(上図)、そのため体積が約10%増加する。逆に、水が融解するときは体積が減少する。

## ◆氷の結晶



金属結晶は、金属イオンが、その周囲を自由に動き回っている電子(自由電子という)によって互いに結びつけられてできたもので(右図)、固体の状態でも電気や熱をよく通す。また、分子結晶やイオン結晶に比べると融点・沸点の高いものが多い。マグネシウムなど、金属単体の結晶はすべてこれに当たる。

## ◆金属結合の様子



◀ 分子間力は、ファンデルワールス力(分子間に働く弱い力)、水素結合(電気陰性度の大きいF, N, Oの水素化合物の分子間に働く結合で、ファンデルワールス力よりも強い)など、分子間に働く力の総称、教科書などでは、ファンデルワールス力のことを分子間力とよぶ場合もある。

◀ 分子性物質の体積は、(液体)>(固体)であるのが普通であるが、水は例外である。

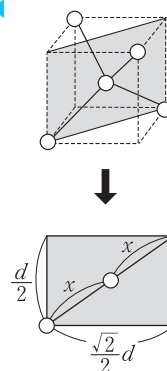
(B)

**問2** ダイヤモンドでは、炭素の価電子4個がすべて共有結合に使われ、1個の原子を4個の原子が正四面体形に取り囲む構造になっている。共有結合は強い結合なので、ダイヤモンドは非常に硬い。

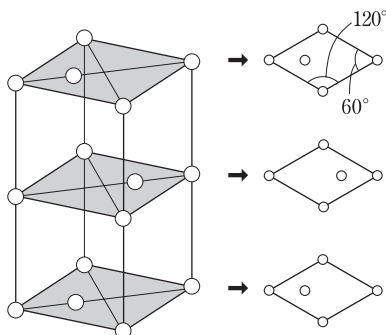
一方、黒鉛は、4個の価電子のうち、3個が共有結合に使われ、正六角形の網目構造からなる平面状の層をつくり、残り1個の価電子は層内を自由に動く。また、層と層はファンデルワールス力で弱く結合している。そのため、黒鉛は電気を通し、やわらかく、層状にはがれやすい。

**問3** 図1の左図の上部に点線で示されている、単位格子の $\frac{1}{8}$ の小立方体に注目する。この小立方体の中心にある原子と各頂点にある原子とが、最も距離が短い。これらの原子間の距離は、小立方体の体対角線の長さの $\frac{1}{2}$ にあたる。求める距離を $x$ とおくと、三平方の定理より次の式が成り立つ。

$$(2x)^2 = \left(\frac{\sqrt{2}}{2}d\right)^2 + \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad \therefore x = \frac{\sqrt{3}}{4}d$$



問4 黒鉛の単位格子は下図のようになる。



頂点に存在する原子は、 $60^\circ$ のところは $\frac{1}{12}$ 個分、 $120^\circ$ のところは $\frac{1}{6}$ 個分が単位格子に含まれ、辺の midpoint に存在する原子は、 $60^\circ$ のところは $\frac{1}{6}$ 個分、 $120^\circ$ のところは $\frac{1}{3}$ 個分が含まれる。また、面上に存在する原子は $\frac{1}{2}$ 個分が含まれ、内部にも原子が1個分あるから、単位格子中に含まれる炭素原子は

$$\frac{1}{12} \times 4 + \frac{1}{6} \times 4 + \frac{1}{6} \times 2 + \frac{1}{3} \times 2 + \frac{1}{2} \times 2 + 1 = 4 \text{ [個分]}$$

である。

(c)

問5 単位格子の辺上にある黒球を $\frac{1}{4}$ 個、内部の黒球を1個、頂点の白球を $\frac{1}{8}$ 個、面上の白球を $\frac{1}{2}$ 個と数える。したがって、単位格子中の $\text{Na}^+$ (黒球)の数、 $\text{Cl}^-$ (白球)の数はそれぞれ

$$\text{Na}^+ : \frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4 \text{ [個]}$$

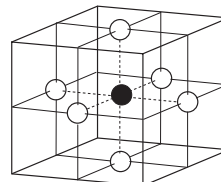
$$\text{Cl}^- : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [個]}$$

問6 白球( $\text{Cl}^-$ )のみに着目した場合、これは面心立方格子を形成している。黒球( $\text{Na}^+$ )の位置を $2.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ずらすと、白球と同じ配列になる。よって、黒球も面心立方格子を形成していることがわかる。

問7 単位格子の中心の黒球は、上下、左右、前後と合計6個の白球に取り囲まれている。

右側の3つの図は、左側の図の網かけ部分の面だけを取り出したものであり、それぞれが正三角形を2つ並べたひし形となっている。

中心の黒球に最も近い白球



問8 単位格子の中心の黒球と最も近い黒球は、上面の4個、中面の4個、下面の4個、合計12個である。

問9 NaClの結晶の密度 [g/cm<sup>3</sup>] は次式で求められる。

$$\begin{aligned} (\text{結晶の密度 [g/cm}^3]) &= \frac{(\text{単位格子の質量 [g]})}{(\text{単位格子の体積 [cm}^3])} \\ &= \frac{(\text{単位格子中の NaCl の数}) \times \frac{(\text{NaCl の式量})}{(\text{アボガドロ数})} \text{ [g]}}{(\text{単位格子の体積 [cm}^3])} \end{aligned}$$

単位格子の一辺の長さは  $5.64 \times 10^{-8}$  [cm] であるから、単位格子の体積は  $(5.64 \times 10^{-8})^3$  [cm<sup>3</sup>] である。問5よりこの単位格子中には Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> が4個ずつ、すなわち NaCl が4単位含まれている。よって求める密度は

$$\begin{aligned} 4 \times \frac{23.0 + 35.5}{6.02 \times 10^{23}} &= \frac{4 \times 58.5}{(5.64 \times 10^{-8})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} \\ &= 2.166 \text{ [g/cm}^3] \end{aligned}$$

◀ 中心の黒球に最も近い黒球

