

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) 次の文章を読み，問1，問2に答えよ。

物質を構成する粒子間の化学結合にはさまざまな種類がある。たとえば，**ア**結合のみでできている結晶としては，ダイヤモンドなどがあり，**イ**結合のみでできている結晶としては，塩化ナトリウムなどがある。また，金属の単体はすべて**ウ**結合のみでできている固体(結晶)である(ただし水銀は液体なので例外)。金属を除き，常温で固体の物質については，一般に，(**エ**結合)>(**オ**結合)>(分子間力による結合)の順に結合力が強く，結晶の融点は高くなっている。

問1 文章中の空欄**ア**～**オ**に適する語句を入れよ。ただし，同じ語句を繰り返し用いてもよい。(5点)

問2 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 水 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。

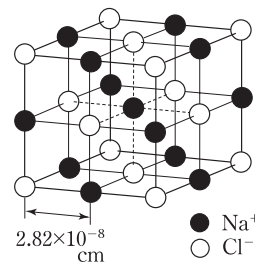
C群 (i) 共有結合の結晶 (ii) イオン結晶 (iii) 金属結晶 (iv) 分子結晶

(B) 次の文章を読み，問3に答えよ。

アンモニア分子をつくる窒素原子と水素原子を結ぶ結合は**カ**である。アンモニアの沸点は分子量のほぼ等しいメタンに比べて**キ**。これは，液体アンモニアではアンモニア分子間に**ク**が働くからである。また，アンモニアが水と反応してアンモニウムイオンをつくるのは，アンモニアの窒素原子の**ケ**によって，**コ**を生じるからである。

問3 文章中の空欄**カ**～**コ**に適する語句を入れよ。ただし，同じ語句を繰り返し用いてもよい。(5点)

(C) 塩化ナトリウムの結晶は、 Na^+ と 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4～問8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4 単位格子中に含まれている Na^+ と Cl^- はそれぞれ何個か。(2点)
 問5 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6 1個の Na^+ を取り囲んでいる Cl^- は何個か。(2点)
 問7 1個の Na^+ に最も近い距離にある Na^+ は何個か。(2点)
 問8 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～問3 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4 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5 Na^+ を Cl^- の位置にずらして考えると、 Na^+ 、 Cl^- ともに同じ配列であることがわかる。

問6、問7 単位格子の中央の Na^+ について考えるとわかりやすい。

問8 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 ア 共有 イ イオン ウ 金属 エ 共有 オ イオン
 問2 ① - (d) - (iii) ② - (c) - (ii) ③ - (a) - (iv) ④ - (e) - (iv) ⑤ - (b) - (i)
 (B) 問3 カ 共有結合 キ 高い ク 水素結合 ケ 非共有電子対 コ 配位結合
 (C) 問4 Na^+ ; 4個, Cl^- ; 4個
 問5 面心立方格子
 問6 6個
 問7 12個
 問8 $2.17 \text{ g}/\text{cm}^3$

解説

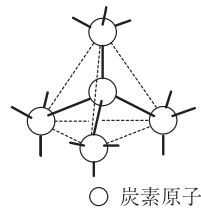
(A)

問1、問2 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。

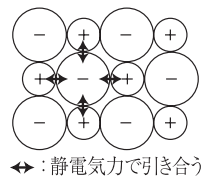
共有結合の結晶は，原子どうしが共有結合によって多数結合した1個の巨大分子である。原子間の結合力が非常に強いので，融点・沸点が高く，きわめて硬い。ダイヤモンドは炭素原子が正四面体状に結合したものの(右図)で，4個の価電子がすべて共有結合に使われているため，電気伝導性はない。共有結合の結晶には，他に二酸化ケイ素などがある。

◆ダイヤモンドの結晶



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。

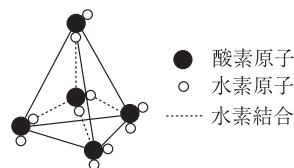
◆イオン結晶



◀ 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。水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。

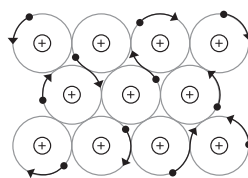
◆水の結晶



◀ 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。

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3 アンモニア NH_3 の N と H の結合は、窒素の価電子1個と水素の価電子1個を出し合って結合している共有結合である。ところが、窒素と水素の電気陰性度(電子を自分の方に引きつける度合い)を比較すると、窒素の方が大きいため、窒素原子はややマイナスに、水素原子はややプラスに帯電する。これを δ^- 、 δ^+ と表す(アンモニア分子全体も N の側が δ^- に、H の側が δ^+ になっている(図 a))。そして、 δ^+ に帯電した H と、隣りのアンモニア分子の δ^- に帯電した N との間で静電的な力が働く(図 b)。この結合を水素結合という。この水素結合が存在するために、アンモニアの沸点は分子量がほぼ等しいメタンの沸点よりも高くなっている。

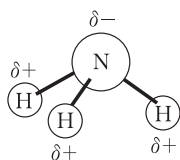
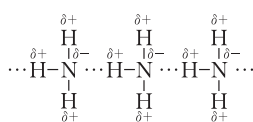


図 a

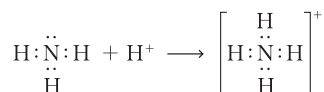


…水素結合

図 b

アンモニアにおいて、窒素原子の5個の価電子のうち、3個は水素原子との共有結合に使われているが、2個はそのまま対になって残っている。この電子対を非共有電子対という。この電子対を他の原子に供与し、共有することによってできた結合を配位結合という。

アンモニア分子が水素イオンと結合して、アンモニウムイオン (NH_4^+) をつくるときの結合も配位結合である。



(C)

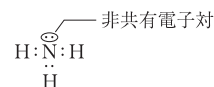
問4 単位格子の辺上にある黒球を $\frac{1}{4}$ 個、内部の黒球を1個、頂点の白球を $\frac{1}{8}$ 個、面上の白球を $\frac{1}{2}$ 個と数える。したがって、単位格子中の Na^+ (黒球)の数、 Cl^- (白球)の数はそれぞれ

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

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

問5 白球 (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 (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

◀ アンモニアの電子式



ことがわかる。

問6 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。

問7 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。

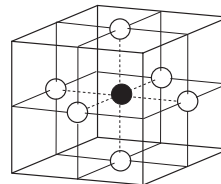
問8 NaClの結晶の密度 [g/cm³] は次式で求められる。

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

単位格子の一辺の長さは 5.64×10^{-8} [cm] であるから、単位格子の体積は $(5.64 \times 10^{-8})^3$ [cm³] である。**問4** よりこの単位格子中には Na⁺、Cl⁻ 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

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

◀ 中心の黒球に最も近い白球



◀ 中心の黒球に最も近い黒球

