

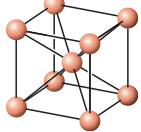
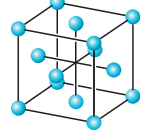
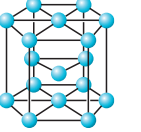
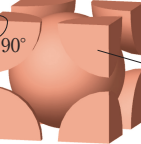
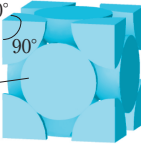
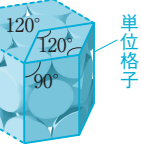
固体の構造

1 結晶

- 1 結晶** 原子や分子、イオンなどの構成粒子が、繰り返し規則正しく配列した固体。
 ガラスのように、構成粒子が規則性をもたずに配列している固体は、**アモルファス(非晶質)**とよばれる。
- ① **単位格子** 結晶の粒子配列(結晶格子)の最小の繰り返し単位。
 - ② **配位数** 1個の粒子から最も近い位置にある他の粒子の数。

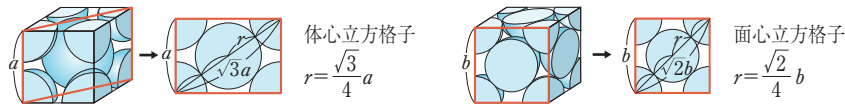
2 金属結晶

- 2 **金属結合** 金属原子どうしが**自由電子(価電子)**を共有し合っている結合。
- 3 **金属結晶** 金属原子が金属結合で結びついてできた結晶。

結晶構造例	体心立方格子 Na, K, Fe など	面心立方格子 Cu, Ag, Al など	六方最密構造 Be, Mg, Zn など
原子の位置			
単位格子			
単位格子中の原子の数	$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ (個)	$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個)	上図の六角柱には $\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3 = 6$ (個) 含まれるが、単位格子では2個となる
配位数	8	12	12
充填率*	68%	74%	74%

* 充填率…単位格子中で原子が占める割合。

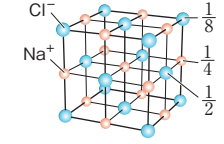
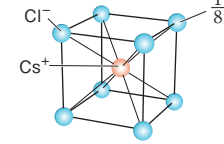
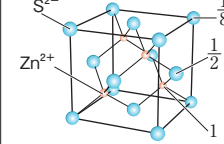
単位格子の一边の長さ a と原子半径 r の関係



3 イオン結晶

- 4 イオン結合** 陽イオンと陰イオン間の**クーロン力(静電的な引力)**による結合。
 クーロン力の強さは、イオンの電荷が大きいくほど、イオン間の距離が短いほど強い。
- $$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (k: \text{比例定数}, F: \text{クーロン力の強さ}, q_1 \cdot q_2: \text{各イオンの電荷}, r: \text{両イオン間の中心間距離})$$

- 5 イオン結晶** 陽イオンと陰イオンがイオン結合で結びついてできた結晶。
 性質 ① 融点・沸点が高い。 ② 硬いがもろい。
 ③ 固体では電気を導かないが、水溶液や融解状態では電気を導く。

結晶構造例	塩化ナトリウム NaCl 型	塩化セシウム CsCl 型	閃亜鉛鉱 ZnS 型
各イオンの位置			
単位格子中の各イオンの数	$\text{Na}^+ : \frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4$ (個) $\text{Cl}^- : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個)	$\text{Cs}^+ : 1$ (個) $\text{Cl}^- : \frac{1}{8} \times 8 = 1$ (個)	$\text{Zn}^{2+} : 4$ (個) $\text{S}^{2-} : \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ (個)
配位数	$\text{Na}^+ : 6$ $\text{Cl}^- : 6$	$\text{Cs}^+ : 8$ $\text{Cl}^- : 8$	$\text{Zn}^{2+} : 4$ $\text{S}^{2-} : 4$

イオン結晶の単位格子とイオン半径 単位格子の一边を a [nm], 陽イオンの半径を r_+ [nm], 陰イオンの半径を r_- [nm] とすると、

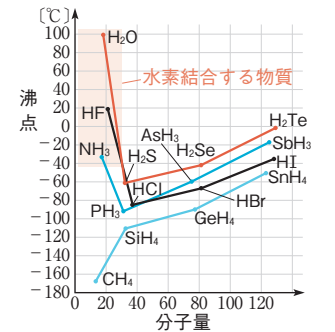
塩化ナトリウム型: $a = 2r_+ + 2r_-$ 塩化セシウム型: $\sqrt{3}a = 2r_+ + 2r_-$

単位格子の密度 イオン結晶の単位格子の密度 d [g/cm³] は、単位格子の一边 a [cm], アボガドロ定数 N_A [mol], モル質量 M [g/mol] と、単位格子中の組成式単位の数(NaCl: 4, CsCl: 1)から、

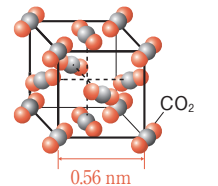
塩化ナトリウム型: $d = \frac{4M}{a^3 N_A}$ 塩化セシウム型: $d = \frac{M}{a^3 N_A}$

4 分子結晶

- 6 分子間力** 分子間に働く力の総称。
- ① **ファンデルワールス力** すべての分子の間に働く弱い引力。構造のよく似ている分子では分子量が大きいほどこの力は大きく、沸点が高い。
 - ② **水素結合** 水素原子が、他の分子の電気陰性度の大きい原子(F, O, N)との間につくる結合。
 HF, H₂O, NH₃ は、水素結合のため、同族の他の水素化合物よりも沸点が高い(右図)。



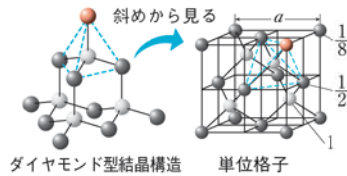
- ファンデルワールス力に比べて水素結合は強い。
- 7 分子結晶** 多数の分子が分子間力で規則正しく配列してできた結晶。やわらかい。融点が低く、昇華性のものもある。
- 例 ドライアイス CO₂, ヨウ素 I₂, ナフタレン C₁₀H₈
- 二酸化炭素分子を1つの粒子として見ると、面心立方格子の配置になる(右図)。



5 共有結合結晶(共有結合の結晶)

- 8 構成原子が共有結合して結びついた結晶。非常に硬く、融点が高い。電気を通さない(黒鉛は電気を通す)。

例 ダイヤモンドC, 黒鉛C, 二酸化ケイ素 SiO₂



STEP 1

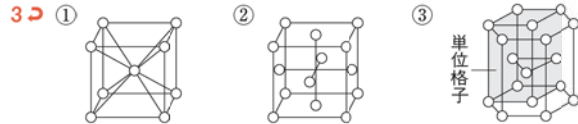
- 1 次の□に適切な語句を入れよ。

結晶には、鉄や銅のように金属原子が①□電子を共有し合っている。②□結晶や、塩化ナトリウムのように陽イオンと陰イオンが③□力により結合した④□結晶、ダイヤモンドのように炭素どうしが⑤□電子対を形成して⑥□結合結晶、ドライアイスのように分子が⑥□力により結合した⑦□結晶などがある。氷の結晶では、水分子間に⑧□結合を形成して隙間の多い立体構造をつくる。

一方、ガラスのように粒子の配列に空間的な規則性がない固体は⑨□とよばれる。

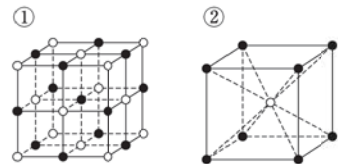
1~8

- 2 次の金属結晶の(1)結晶格子の名称、(2)単位格子に含まれる原子の数、(3)1個の原子に接している原子の数をそれぞれ答えよ。また、(4)最密構造をすべて選び、番号で答えよ。



- 3 右のイオン結晶の単位格子に含まれる陽イオンと陰イオンの数をそれぞれ答えよ。○は陽イオン、●は陰イオンを示している。

5



- 答 1 ①自由 ②金属 ③クーロン(静電的な引) ④イオン ⑤共有 ⑥分子間 ⑦分子 ⑧水素 ⑨アモルファス(非晶質)
- 2 (1)①体心立方格子 ②面心立方格子 ③六方最密構造 (2)①2個 ②4個 ③2個 (3)①8個 ②12個 ③12個 (4)②, ③
- 3 ①陽イオン…4個 陰イオン…4個 ②陽イオン…1個 陰イオン…1個

STEP 2

解答編 p.1~2

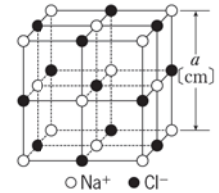
例題1 イオン結晶の単位格子

1

塩化ナトリウム NaCl の結晶は、塩化物イオン Cl⁻ とナトリウムイオン Na⁺ の静電的な引力によるイオン結合によってできている。

この結晶構造は、右図のように示される。

- (1) 1個の塩化物イオンに最も近い Na⁺ と Cl⁻ はそれぞれ何個か。
- (2) 単位格子に含まれる Na⁺ と Cl⁻ の数はそれぞれ何個か。
- (3) NaCl の単位格子の一辺の長さを a [cm], NaCl のモル質量を M [g/mol], 密度を d [g/cm³] とし、アボガドロ定数 N_A [/mol] を、 a , M , d を用いて表せ。



Key Point 密度 [g/cm³] = $\frac{\text{質量 [g]}}{\text{体積 [cm}^3\text{]}} = \frac{\text{単位格子中に含まれる全粒子の質量 [g]}}{\text{単位格子の体積 [cm}^3\text{]}}$

センサー

NaCl は Na⁺ : Cl⁻ = 1 : 1 の組成なので、単位格子中には Na⁺ と Cl⁻ が同数ある。

解法 (1) 図の単位格子の中心に●がある。その前後、左右、上下に○があるので Na⁺ は6個。また、中心の●に最も近い●は立方体の辺上にある●なので、Cl⁻ は12個ある。

(2) ○に注目すると、面心立方格子と同じ位置にある。

$$(3) \text{密度 } d \text{ [g/cm}^3\text{]} = \frac{M \text{ [g/mol]} \times 4}{N_A \text{ [/mol]} a^3 \text{ [cm}^3\text{]}} = \frac{4M}{a^3 N_A}$$

よって、 $N_A = \frac{4M}{a^3 d}$

解答 (1) Na⁺…6個 Cl⁻…12個

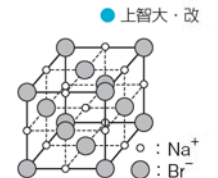
(2) Na⁺…4個 Cl⁻…4個 (3) $\frac{4M}{a^3 d}$

重要 1 イオン結晶

臭化ナトリウム NaBr は、図の構造のイオン結晶で、塩化ナトリウム NaCl と同様の構造である。臭化ナトリウムと塩化ナトリウムの結晶を比べると、臭化ナトリウムの方が塩化ナトリウムよりもイオン間の距離が①{短く 長く}, 融点が②{低い 高い}。

原子量 : Na=23, Br=80

アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ /mol



- (1) 文中の①, ②について、それぞれ適した語句を選べ。
- (2) 臭化ナトリウムの結晶において、1つのナトリウムイオン Na⁺ に対して隣接する臭化物イオン Br⁻ の数(配位数)は何個か。
- (3) 臭化ナトリウムの結晶において、隣接するナトリウムイオン Na⁺ と臭化物イオン Br⁻ の間の距離を 3.0×10^{-10} m としたとき、結晶の密度は何 g/cm³ か。

2 金属結晶

●大分大・改

ナトリウムの結晶の単位格子は体心立方格子，アルミニウムの結晶の単位格子は面心立方格子である。

$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ，アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ ， $\sqrt{2} = 1.41$ ， $\sqrt{3} = 1.73$

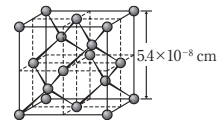
- (1) 次の記述が正しければ○，誤っていれば×を記せ。
- (a) 単位格子中の原子の数はナトリウムの結晶の方が多い。
 - (b) 1つの原子を囲んでいる原子の数はナトリウムの結晶の方が多い。
 - (c) 単位格子中での原子の体積が占める割合はアルミニウムの結晶の方が大きい。
 - (d) アルミニウムの結晶の単位格子の一辺の長さが 0.405 nm ，ナトリウムの結晶の単位格子の一辺の長さが 0.428 nm のとき，金属原子の半径が小さいのはアルミニウムである。
- (2) ある金属の結晶は体心立方格子で，単位格子の一辺の長さは 0.289 nm ，密度は 7.20 g/cm^3 である。この金属の原子量を計算し，有効数字3桁で答えよ。

$(2.89)^3 = 24.1$

3 共有結合結晶

●青山学院大

単体のケイ素の結晶は，図のようなダイヤモンド型構造をとり，単位格子は一辺の長さが $5.4 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の立方体である。ケイ素原子はこの単位格子の各頂点および各面の中心を占め，さらに各辺を二等分してできる8つの小立方体の中心を1つおきに占めている。



- (1) 単位格子に含まれるケイ素原子は何個か。
- (2) 最近接のケイ素原子間の結合距離(原子の中心間の距離)は何 cm か。
- $\sqrt{2} = 1.4$ ， $\sqrt{3} = 1.7$

4 フラーレンの結晶格子

●弘前大・改

フラーレンは炭素原子のみからなる球状分子の総称であり，中でも C_{60} 分子は分子間力によって結晶を形成する。室温では， C_{60} 結晶の単位格子は，立方体のすべての頂点およびすべての面の中心に C_{60} 分子を配置した構造をとる。

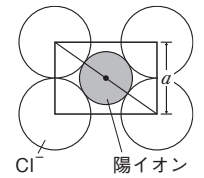
原子量 $C = 12$ アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$

- (1) 単位格子中には炭素原子が何個含まれているか。
- (2) C_{60} 結晶の密度 $[\text{g/cm}^3]$ を有効数字2桁で答えよ。ただし， C_{60} 結晶の単位格子の一辺の長さは $1.41 \times 10^{-7} \text{ cm}$ ，結晶格子の体積は $2.80 \times 10^{-21} \text{ cm}^3$ とする。

発展 例題 2 限界半径比

5 10

塩化セシウム CsCl の結晶は，立方体の単位格子の頂点に陰イオン，同じ単位格子の中心に陽イオンが位置する結晶構造を有する。一般に，イオン結晶は同符号の電荷をもったイオンどうしが接触すると結晶は不安定になる。塩化セシウム型の結晶で， Cs^+ がイオン半径の小さい陽イオンに変わると，右図のように Cl^- どうしが近づいて不安定になる。陽イオンの半径を r_+ ， Cl^- の半径を r_{Cl^-} とする。

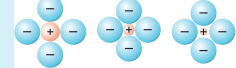


- (1) 単位格子の一辺の長さ a を r_+ と r_{Cl^-} を用いて表せ。
- (2) 結晶が安定であるための r_+ の条件を表す不等式を r_{Cl^-} を用いて表せ。

Key Point イオン結晶では同符号の電荷をもったイオンどうしが接触すると結晶は不安定になる。

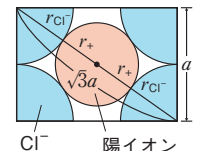
センサー

●イオン結晶の安定性



(a) 安定 (b) 安定の限界 (c) 不安定
イオン結晶では，同じ電荷のイオンどうしが接すると不安定になる。

解説 (1) CsCl 型の結晶では，単位格子の対角線で陽イオンと陰イオンが接しているのので， $\sqrt{3}a = 2(r_+ + r_{\text{Cl}^-})$



(2) Cs^+ がイオン半径の小さい陽イオンに変わって陰イオンどうしが接触する場合， $a = 2r_{\text{Cl}^-}$ が成り立つので，陽イオン半径が小さくなるときに結晶が安定に存在する条件は， $2r_{\text{Cl}^-} < \frac{2\sqrt{3}}{3}(r_+ + r_{\text{Cl}^-})$

解答 (1) $a = \frac{2\sqrt{3}}{3}(r_+ + r_{\text{Cl}^-})$ (2) $r_+ > (\sqrt{3} - 1)r_{\text{Cl}^-}$

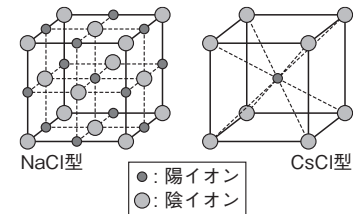
5 発展 限界半径比

●早稲田大・改

次の文の に適切な数を入れよ。

$\sqrt{2} = 1.41$ ， $\sqrt{3} = 1.73$

陽イオンと陰イオンの割合が1:1のイオン結晶には， NaCl 型や CsCl 型がある。どちらの構造をとるかは，イオンの大きさの比で説明される。それぞれのイオンは符号の異なるイオンと接していて，その数(配位数)が多いほど構造は安定であるが，陰イオンの半径 R に対して陽イオンの半径 r が小さくなりすぎると，陰イオンどうしだけが接し，構造は不安定になる。陽イオンと陰イオンが接し，陰イオンどうしも接するのは， NaCl 型構造では半径の比 $\frac{r}{R}$



イオン半径(単位 nm)

陽イオン	Li^+	0.090	Na^+	0.116	Cs^+	0.181
陰イオン	Cl^-	0.167	Br^-	0.182	I^-	0.206

が① のとき， CsCl 型構造では $\frac{r}{R}$ が② のときである。また， LiCl ， NaBr ， NaI ， CsBr ， CsI のうち， NaCl 型構造をとるものは，イオン半径と配位数から考えると③ 個ある。

会話形式の長文問題

国公立大学の入試問題の中には、先生と生徒、生徒と生徒などの会話を読みながら問題に答えていく形式のものも見られる。

1 会話形式の対策

1 会話の場面を映像化する。

長文の小説を読むときと同様、文章を映像化すると、内容の把握が容易になる。

2 キーワードを探してチェックする。

長文問題では、解答の際に手がかりとなる情報が埋もれやすい。そこで、読みながら、化学用語や現象についてのキーワードを、やなどでチェックして目立たせるとよい。

練習問題

▶▶ 解答編
p. 186~187

1 メタンハイドレード

●中央大 理工学部・改

高校生の太郎君のお父さんは、C県にあるガス会社で天然ガスを採取している。以下の2人の会話の空欄に適切な数(有効数字2桁)または化学反応式を入れよ。

原子量 $H=1.0$, $C=12$, $N=14$, $O=16$, $S=32$, $Cl=35.5$

アボガドロ定数 $N_A=6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ 気体定数 $R=8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

太郎「天然ガスを井戸から掘るってどうやるの。」

父「地下水をくみ上げると、その中に溶けていたメタンが気体になって自然に分離してくるんだよ。C県の天然ガスは微生物がつくったものだと考えられていて、エタンやプロパンなどはほとんど含まれない。温度が20℃のとき、ポンプでくみ上げた地下水を水とガスに分けると、水1.0L(純水と考える)に対して、ほとんど純粋なメタンが圧力 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の気体として25Lくらい得られるよ。」

太郎「メタンは水に溶けないと思っていたけれど…。」

父「ヘンリーの法則は習っただろう。20℃においてメタンの分圧が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のとき、1.0Lの水に対してメタンは $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ しか溶けない。でも、分圧が高ければそれに比例して溶ける量は増えるのさ。地下の温度はわからないけれど、仮に地上と同じ20℃だったとして考えると、地下でメタンの分圧が①Paであれば先ほどの数値は説明できるよ。まあ、地下水といっても、本当は塩類が溶けているから純粋な水とは違うし、ヘンリーの法則も高い圧力まで正確に成り立つかどうかかわからないから、かなり大ざっぱな計算だけれどね。」

太郎「そうか、意外に多く溶けることができるんだね。地下では圧力が高い状態でメタン1分子を溶かすのに…(計算に時間がかかっている)…水分子は②個必要だということになるね。」

父「温度を0℃に下げて水とメタンガスに $3.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ くらいの圧力をかけると、メタンハイドレートという固体ができる。構造は次の図のようになる。いってみれば、水をつくるかごの中にメタン分子を格納する形になるんだよ。日本の近海でも海の底にメタンハイドレートがたくさんあることがわかっている。これを採取して地上にもってきて、20℃で $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力にして水とガスに分けると、水1000kgに対して154kgのメタンが気体として得られるといわれているよ。」

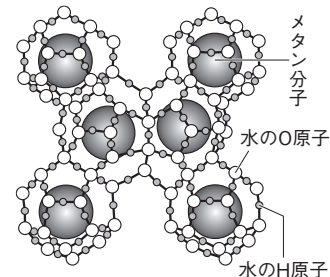


図 メタンハイドレートの構造

太郎「数字が大きいと実感がわからないよ。メタン1分子を格納するのに必要な水分子の数を計算すると…、ええと、…水分子は③個でいいことになるね。さっきの計算結果と比べると、今度はずいぶんうまく詰め込まれているね。」

父「メタンを気体ではなく固体にできるから場所もあまりとらなくて、貯蔵しておくには便利かも知れないね。」

太郎「メタンのいいところって何かな。」

父「メタンは炭素原子1個に対して水素原子が4個結合しているだろう。水素の割合がガソリンに比べて多いから、燃料として使ったとき二酸化炭素の発生量は割に少ないんだ。メタンを燃焼させるとき、890 kJ/molの熱が発生する。ガソリンの成分の代表としてトルエンを例にとると、燃焼の化学反応式は④であって、このとき3910 kJ/molの熱が発生する。同じ1molの二酸化炭素の発生にとまって生み出される熱を比較すると…(やはり時間がかかる)…メタンの燃焼ではトルエンの燃焼の⑤倍の熱が生み出されることになるよ。」

2 結晶構造

●名古屋工業大 工学部・前・改

高校生の玲央名が、家の電球を換えるためにホームセンターに行き、多くのLED電球が売られていることに気づいた。そこで偶然近くにいた大学生の亜香里にきいてみた。

「亜香里先輩、LEDで使われている窒化ガリウム GaN は高校で習っていないと思うんですけど、どのような物質でしょうか？」

「ああ、窒化ガリウムはガリウム Ga と窒素 N の化合物だね。ガリウムの窒化物ともよばれるよ。Ga は第4周期の13族元素だけど高校では習わないかな。第3周期の13族元素が⑥だということは知っているよね。」