1. 結合と結晶

(1)化学結合

原子やイオンを結びつけ、分子や結晶を形成する力のことを化学結合という。化学結合は、共 有結合、イオン結合、金属結合の3種に大別される。実際の結合では、これら3つの結合様式の 混じり合い(共鳴という)が多く、化学結合を厳密に取り扱うことはかなり難しい。高校範囲で は便宜的に次の様に考えることが多い。

①共有结合

価電子のうち、対をなしていない電子 (不対電子) を互いに出し合い、できた電子対を共有することにより結合する。電子対を共有すると、各原子の電子配置は希ガスと同じになり、安定化される、結合力は化学結合の中で最も強い、また、見方を変えると、負の電荷を持つ共有電子対が正の電荷を持つ原子核にはさまれている。これは、正・負・正というクーロン引力を生じる配列順字である。共有結合の力は、本質的にクーロン引力に由来すると考えられる。

・配位結合 …… 共有結合の一種と考えてよい、ふつうの共有結合では、結合を形成する原子が 互いに不対電子を出し合い共有電子対を作るが、配位結合では片方の原子が一方 的に電子対を提供する. つまり、片方の原子の孤立電子対が共有電子対となって 結合を生じるのである、水素イオンが、水やアンモニアと配位結合する例が有名.

②イオン結合

関イオンと陰イオンがクーロン引力により結合する.

$$Na^{-1}$$
 Na^{-1} $Na^$

③金属结合

金属の価電子は、自由に関イオンの間を動きまわっている(自由電子)。陽イオンは正、自由電子は負の電荷を持つので、正負正負…といった互いに引き合う配置になり、結合が生じる。

(2)水素结合

分子内で、Hが下、O、Nといった電気陰性度の大きな原子に結合している時、電気陰性度の 差のため分極が起こる。その分極のため、分子同士で静電引力による弱い結合を生じる。それが 水素結合である。

(3)ファンデルワールスカ(分子間力)

分子間に必ず働く、ごく弱い引力である。分子量の大きい分子ほど大きくなる。また、極性分子の方が無極性分子より大きい。

以上、3つの結合の力を比べると下のようになる。

(4)結晶

原子や分子が規則正しく配列している物質を結晶という。

①共有結合結晶

共有結合のみで形成される結晶。非常に硬く、融点は高い、例は少なく、ダイヤモンド(C)、ケイ素(Si)、炭化ケイ素(SiC)、石英(S $|O_2\rangle$ など、

②イオン結晶

イオン結合で形成される結晶. もろく(硬いが割れやすい), 融点が高い. 固体は電気を通さないが、融解状態や水溶液にすると電気を通す. (例) Na C1, MgO

③金属結晶

金属結合のみで形成される結晶、自由電子があるため、電気や熱をよく通す、展性・延性に 富んでいる。 (例) 金、銀

④分子結晶

分子が分子間力で集合してできた結晶、 融点が低く、 やわらかい、 昇華性をもつ物質もある.

(例) ドライアイス (CO₂), ヨウ素 (I₂), ナフタレン (C₁₀H₈)

※注意 1つの分子を構成するのは共有結合である.

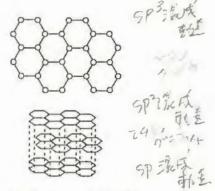
(CO,の分子内で、CとOを結びつけるのは共有結合)

- 《例題1》 次の(a)~(i)の化学式で表される結晶において、内部ではたらいている結合または力を(ア) ~(カ)の中からすべて選び、記号で答えよ、
 - (a) NaCl (b) Ar (c) H2O (d) CH, (e) C (ダイヤモンド)
 - (f) C (黒鉛) (g) NH, Cl (h) Cu (i) CH, OH
 - (ア) イオン結合 (イ) 共有結合 (ウ) 金属結合 (エ) 配位結合
 - (オ) 分子間力(ファンデルワールス力) (カ) 水素結合

《解説》

- (a) Na C1結晶は、Na*イオンと C1-イオンが交互に配置している。 陽イオンと陰イオンを結びつけるのは、イオン結合である。 (答) ア
- (b) Arは、原子1個が分子として存在する単原子分子である。常温では気体だが、低温では分子が分子間力により集合し、分子結晶を形成する。 (答) オ
- (c) H_2O の分子内で、 H_2O を結びつけるのは共有結合である。 H_2O 分子は、 H_2O 分子は、 H_2O 分子を集合させる力は、 D_2O 分子を集合させる力は、 D_2O 0分子を集合させる力は、 D_2O 0分子を使える力は、 D_2O 0分子を力は、 D_2O 0分子を力は、 D_2O 0分子を使える力は、 D_2O 0分子を使える力は、 D_2O 0分子を力は、 D_2O 0分子
- (d) CH,分子内のCとHの結合は、共有結合である。常温では気体として存在するが、低温では 分子間力により集合し分子結晶になる。 (答) イ,オ
- (e) CとCの間の共有結合のみで、ダイヤモンドという共有結合結晶を形成している。そのため、 非常に硬く、熱をよく伝える。また、1個の結晶が1個の分子に相当するので分子間力は存在しない。 (答) イ

(f) C原子は、まず右図のように3方向に共有結合し、平面を形成する。この平面が、分子間力で幾重にも重なり結晶となるのである。また、C原子が共有結合して平面を形成する際、結合の方向は3方向なので結合手が1つ余っているように見える。この結合手は、π結合という結合に携わっており、平面内のCとCの間に二重結合を形成しているのである。黒鉛が電気をよく通し、しかも色が黒いのは、π結合に携わるπ電子のためである。



(g) NH、・イオンとCI イオンが、イオン結合により結晶を形成する、NH、・イオン内でNとHを 結びつける結合は、共有結合と配位結合である. (答) ア、イ、エ

(h) 金属は、金属結合により結晶を形成する.

(答) od39p3_

(i) メタノール分子を構成するのは共有結合である。分子内にOHが存在するので、分子を集合させて結晶を形成するのは、水素結合と分子間力である。 (答) イ、オ、カ

11. 密度と結晶構造とアボガドロ数と原子量の関係

結晶構造と密度とアボガドロ数から原子量を求める問題がよく出題される。結晶構造として与えられるのは、単位格子の大きさとその中に存在する原子の数であることが多い。

単位格子とは、それと同じ構造を上下左右前後に繰り返せば、結晶が出来上がるという 最小単位のことである。

Vcm の単位格子中に、n個の原子が存在する結晶がある。密度をd(g/cm)、rボガドロ数を N_{Λ} とした時、原子量Aはどう表されるだろうか。

流れとしては、

密度dと体積Vより — 体積Vの結晶の質量=n個の原子の質量 n個の原子の質量より — アボガドロ数N $_{\Lambda}$ 個の原子の質量=原子量A式にまとめると、

$$A=d\times V\times N$$
 $\bigwedge n$ \longrightarrow $A=\frac{dVN}{n}$

問題を解く時は、単位に注意しなければならない。単位格子の体積が cml という単位で与えられることは少ない。

《例題 2》 あるアルカリ金属の結晶を調べたら、一辺の長さ 4.3×10^{-8} cm の立方体中に 2 個の原子が含まれており、結晶の密度は $0.97\,\mathrm{g/cm}$ であった。この元素は何か、ただし、アボガドロ数を 6.02×10^{23} とする、また、必要ならば次の原子量を用いよ。

Li = 7, Na = 23, K = 39, Rb = 85, Cs = 133

(東工大)

《解説》

原子量を求めればよい。

立方体の体積と密度から、立方体の質量が求まり、それが原子2個分の質量に相当する。

これから、アボガドロ数個の原子の質量(原子量)が求まる.

原子量が23なので、この金属はナトリウムだと分かる。

(答) ナトリウム

Ⅲ. 結晶格子

(1)金属の結晶格子

金属の結晶格子は、球形の原子が球と球とが接する形で積み重なってできている。金属の場合、 その積み重なり方には、次の3種類が存在する。

①体心立方格子 …… 立方体の各頂点と中心部に原子が存在する.









②面心立方格子 …… 立方体の各頂点と各面の中央に原子が存在する.









③六方最密格子 …… 六角柱の各頂点,上面と下面の中央に各1個,および内部に3個の原子 が存在する。





この①②③の中で、面心立方格子と六方最密格子は最密充塡と言い、原子が最も密につまった 構造である。これらの形よりも密に球(原子)をつめることはできない。

(2)配位数

配位数とは、一つの球(原子)に接している他の球(原子)の数のことで、結晶格子の種類によって以下のように決まる。

①体心立方格子 …… 8配位

②面心立方格子 …… 12配位

③六方最密格子 …… 12配位

どこで球が接しているのか、図を見てしっかり理解して欲しい、また、配位数は 12 が最高で、 それ以上は幾何学的に不可能である。

(3)単位格子中に存在する原子の数え方

単位格子の頂点や面にある原子は、隣の単位格子と共有されているので 1 個と数えることはできない。例えば、単位格子が立方体の場合、頂点にある原子は 8 個の単位格子に共有されているので $\frac{1}{8}$ 個と数える。また、単位格子の面の中心にある原子は 2 個の単位格子に共有されるので $\frac{1}{2}$ 個と数える。

①体心立方格子の単位格子内の原子数

頂点部に8個,内部に1個だから

$$8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2 \, \text{(a)}$$

② 面心立方格子の単位格子内の原子数

頂点部に8個。面の中央に6個だから

$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 個$$

③六方最密格子の単位格子内の原子数

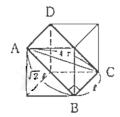
六角柱の頂点部にある原子は、6 個の単位格子に共有されるので $\frac{1}{6}$ 個と数える.

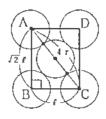
頂点部に12個。面の中央に2個。内部に3個だから

$$12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6 \text{ (a)}$$

(4)単位格子の辺の長さ(ℓ)と原子半径(r)の関係

①体心立方格子の場合





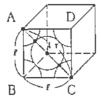
原子の接する場所を考えてみると分かるように、長方形ABCDの対角線の長さが原子半径の4倍(=4r)に相当する。 $\triangle ABC$ で三平方の定理より

$$(\sqrt{2} \ell)^2 + \ell^2 = (4 r)^2$$

 $r = \frac{\sqrt{3}}{4} \ell$

②面心立方格子の場合

正方形ABCDの対角線が原子半径の4倍(=4 r)に相当する.



$$\ell^2 + \ell^2 = (4 \text{ r})^2$$

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} \ell$$

※六方最密格子の場合、7個の球が同一平面上に並んだ正六角形の一辺の長さℓ(球の中心間

距離)は、原子半径 r の 2 倍、つまり $\ell=2$ r $\left(r=\frac{1}{2}\ell\right)$ である。また、2 つの層の間隔 L は、一辺が 2 r の正四面体の頂点と底面の距離に等しく、 $L=\frac{2\sqrt{6}}{3}$ r $\left(r=\frac{\sqrt{6}}{4}L\right)$ となる。これについては、演習問題 4 の《別解》で扱うので、そこでしっかりと確認してもらいたい。

(5)充填率(空間占有率)

単位格子の体積中で、球の体積が占める割合のこと、また、単位格子の全空間のうち何%を原子が占めているかを示す値のことである。

①体心立方格子の場合

単位格子に 2 個の原子が存在するので、 ℓ 3 の体積中に、 $\frac{4}{3}\pi$ r $^3 \times 2$ の体積の球が存在することになる。(4)より $r=\frac{\sqrt{3}}{4}\ell$ だから

②面心立方格子の場合

単位格子に 4 個の原子が存在するので、 ℓ 3 の体積中に、 $\frac{4}{3}\pi$ r $^3 \times 4$ の体積の球が存在することになる。(4) より $r=\frac{\sqrt{2}}{4}\ell$ だから

③六方最密格子の場合

面心立方格子と同じく、最密充塡だから 74%といった理解で構わない。

(六方最密格子に関するこうした計算問題は、複雑になり過ぎるので入試では出題されない)

《例題3》 次の文の 1 ~ 8 の中に適当な語句,または数値を入れて文章を完成せ よ、ただし、5・6・7・8の数値は有効数字2桁(四捨五入)で答えよ。また、23 V (バナジウム)の原子量は51、アボガドロ数は6.0×10²³とせよ。



面心立方格子



体心立方格子



六方最密格子



立方最密格子

金属の結晶は、同じ大きさの原子が配列してできるので、多くの場合、前図のような面心立方格子、体心立方格子、六方最密格子のいずれかの構造を取る。立方最密格子は 1 格子と同じものであり、衷し方が違うだけである。両者とも、同じ大きさの球を空間に最も密に詰め込んだ構造であることが分かる。面心立方格子では、各原子は 2 個の原子と接しており、単位格子に含まれる原子の数は 3 例である。一方、体心立方格子では、各原子は8個の原子と接しており、単位格子に含まれる原子の数は 4 例である。また、単位格子の一辺の長さaと原子核間の最短距離bとの間の関係は、面心立方格子では b = 5 a、体心立方格子では b = 6 a である。金属バナジウムの結晶は、単位格子の一辺の長さが 3.0×10-8cm の体心立方格子である。この金属の密度は 7 g/cml であり、また、この金属結晶 1 cmlの中には、 8 個の原子が含まれている。

《解説》

面心立方格子の原子配置を進った方向から見ると、立方最密格子になる(問題文中の図参照)、 つまり、最密充塡には六方最密格子と面心立方格子(立方最密格子)の2種類が存在する。この2 種類は、球の積み重なり方が違うだけである、球を最も密に配置しようとする時、一つの平面上で



は左図のように並んでいる。その上下に球を積み重ねる場合。図の△の くばみに球がくるように積み重ねる。または図の×のくばみに球がくる ように積み重ねるというように2 通りあることが分かる。六方最密格子 では、上下とも同じくばみに球がくるように積み重なる(図の層の上側

の層で△のくぼみに球がきたとすると、下側の層でも△のくぼみに球がくる). それに対し、面心 立方格子(立方最密格子)では、上下の層で異なるくぼみに球がくるように積み重なる(図の層の 上側の層で△のくぼみに球がきたとすると、下側の層では×のくぼみに球がくる).

(答) 1. 面心立方 2. 12 3. 4 4. 2 (2.~4.は要点参照) 原子核間の最短距離 b は,原子半径の 2 倍 (= 2 r) に相当する.

$$b=2$$
 r
要点より、面心立方格子では $r=\frac{\sqrt{2}}{4}$ a だから $b=\frac{\sqrt{2}}{2}$ $a=0.71$ a (答) 5. 0.71 同じく、体心立方格子では $r=\frac{\sqrt{3}}{4}$ a だから同様に

$$b = \frac{\sqrt{3}}{2} a = 0.87 a$$
 (2) 6. 0.87

体心立方格子は、単位格子に2個の原子を含む、バナジウムの原子量が 51 なので、原子2個の質量は

$$51 \times \frac{2}{6.0 \times 10^{23}} = 1.7 \times 10^{-22} \text{ g}$$

これが一辺の長さ 3.0×10-8cm の単位格子の重さである。よって密度は

密度=
$$\frac{$$
質量 $-\frac{1.7 \times 10^{-22} \text{ g}}{(3.0 \times 10^{-8} \text{ cm})^3}$ =6.30 g/cml (答) 7.6.30

(3.0×10-8cm)3の体積中に2個の原子が含まれるので、1 cm中に含まれる原子數は

$$2 ext{ 個×} \frac{1 \text{ cm}^{\prime}}{(3.0 \times 10^{-8} \text{ cm})^3} = 7.4 \times 10^{22} ext{ 個}$$
 (答) 8. 7.4×10²²

【演習問題1】

いくつかのイオンの半径を 10^{-8} cm 単位で下表に示す。これは、イオン結晶における隣接陰陽イオン間の距離が、両イオンの半径の和であるとして求めたものである。次の問いに答えよ。

1		2		3		6		7
		Be2+						F - >1.33
Va*	0.98	Mg2+	0.65	A13+	0.45	S 2-	1.90	CI- 1.81
K+	1.33	Ca2+	0.94	Sc3+	0.68	Se2-	2.02	Br 1.96

(1) 表にあるイオンの電子配置は、全部で何通りあるか、 He 三、 Ne型 ハヤー の 3名意

(2) イオン半径は、 Be^{2+} から O^{2-} へ、 $A1^{3+}$ から S^{2-} へ、 Sc^{3+} から Se^{2-} へと、それぞれ著しく 増大しているが、それ以外では原子番号が増すにつれて減少している。イオン半径のこの増大 と減少の理由を(a)~(d)から選び、記号で答えよ。

(a) 原子核電荷の増加

(b) 原子核電荷の減少

(c) 電子数の増加

(d) 電子数の減少

(3) LiF, NaCl, KClは同じ結晶構造をもっている。これらの中でイオン結合が最も強いと 考えられるものはどれか。表を参考にして組成式で答えよ。 しょ レー デッシュ モ あっ

(4) CaOはLiFと同じ結晶構造をもちながら、その融点はLiF (870°C) に比べて著しく高い (2572°C)、その理由として正しいものを(a)~(d)から選び、記号で答えよ。

(a) CaOの中の隣接陰陽イオン間距離が、LiFのそれより長い。

(b) CaOの中の陰陽イオンの価数が、LiFのそれより大きい.

かんにどりにこい

(c) CaはLiよりも大きいイオン化エネルギーをもつ.

(d) OはFよりも小さい電子親和力をもつ.

(北大)

このことかりまる

高品 馬拉

6- 217

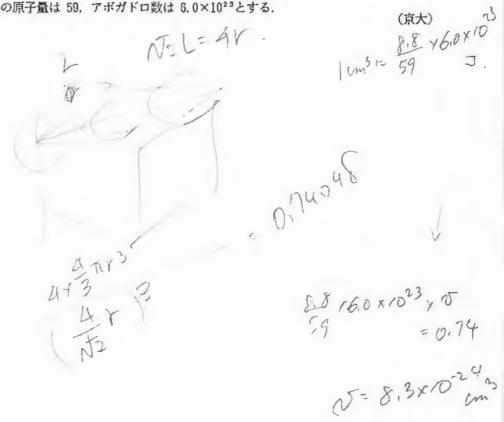
ただちの八人

NACC 1/19 0 Al 2 D3

【演習問題2】

次の問いに答えよ. ただし, 数値はいずれも四捨五入して有効数字2桁で表せ.

- (1) Niの結晶は面心立方格子をとる. Niの結晶中で、各原子は互いに相接する球であると考えた場合、結晶中において全Ni原子球によって占められる体積は結晶体積の何%か.
- (2) (1)の結果を用いて、結晶中のNi原子1個の球の体積を求めよ、ただし、Niの結晶の密度は 8.8g/cm, Niの原子量は 59、アボガドロ数は 6.0×10²³とする.



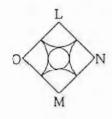
【演習問題3】

右の図は、塩化ナトリウムと塩化セシウムの結晶構造を示したものである。次の文章中の (a) ・ (b) には適当な式を、 (1) ~ (3) には適当な数値 (ただし、必要があれば根号を用いてもよい)を入れよ.





NaClの単位格子 CsClの単位格子 (黒丸は陽イオン、白丸は除イオンを示す)



上図に示した2種類の結晶について、イオンの半径と1個のイオンに隣接する相手のイオンの数との関係を調べてみよう。塩化ナトリウムの単位格子のLOMN面について考える。左図のように陰イオンと陽イオンが互いに接し、また陰イオン同士も互いに接するとしたときの陽イオンの半径rと陰イオンの半径Rの比(r/R)を求めてみる(ただし、r<R).

LMの長さをRとrで表すと (a) , LN の長さは (b) であ

る. 三角形LMNにおいて辺LMと辺LNの比(LM/LN)は (1) であるから、r/R= (2) となる. 同様に、塩化セシウムの単位格子について考えると、r/R= (3) とな

(2) となる。同様に、塩化セシウムの単位格子について考えると、r/R= (3) となる。このようにr/Rが大きいほど、1個のイオンに隣接する相手のイオンの数は多いことになる。

(愛媛大 改)

百台地有星

でもから2から、



LM=2R+2r LM=13MN.

K-N3-1

【演習問題4】

家庭用品として使われるアルミニウム箔は、高純度のアルミニウム金属をローラーで圧延して作られる。市販アルミニウム箔の外箱には、厚さ 17ミクロンと表示してあった。ミクロンとは $\mu m = 10^{-6} m$ のことである。金属アルミニウムは、最密に並んだ球形のアルミニウム原子の層が重なった構造をなしている。市販のアルミニウム箔の厚さを $17.0 \mu m$ とするとき、これはアルミニウム原子の何層に相当するか、有効数字 3 桁で答えよ。また、必要に応じて以下の数値を用いよ。

A1の原子量=27.0

金属アルミニウムの密度=2.70g/cm

A1の原子半径=1.43×10-8cm

アボガドロ定数=6.02×10²³/mol

 $\sqrt{2} = 1.41$

 $\sqrt{3} = 1.73$

(東大)



7,31×104

【自習問題】

