

【注意】 化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

$\sqrt{2}=1.41$ $\sqrt{3}=1.73$ $\sqrt{5}=2.24$ $\sqrt{7}=2.65$ 原子量：H=1.0, C=12, O=16, Na=23

円周率 $\pi=3.14$ 水素 1mol の標準状態における体積：22.4 L

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問6に答えよ。

固体を構成する原子が規則正しく配列しているとき、これを結晶という。金属の単体は、固体では金属結晶をつくっているが、その結晶構造には、体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造などがある。

体心立方格子は、図1に示すように、立方体形をした単位格子の中心と各頂点に金属原子が配置された結晶格子である。なお、図中のEは単位格子の中心に位置している原子を表している。原子は球とみなすことができ、各原子は最も近くに位置している原子と接していると考えてよ

いから、単位格子の断面図ABCDは図2のように示される。この図において、 ℓ は単位格子の1辺の長さ、 r は原子半径であり、三平方の定理を用いて、 $r = \frac{\sqrt{(\text{ア})}}{(\text{イ})} \ell$ が導かれる。

結晶中の空間に占める原子自身の体積の割合を充填率 [%] という。充填率は、次の式で求められる。

$$\text{充填率} = \frac{\text{原子1個の体積} \times \text{単位格子1個に含まれる原子数}}{\text{単位格子1個の体積}} \times 100$$

この式を用いて体心立方格子の充填率を求めると、

$$\frac{\sqrt{(\text{ウ})}}{(\text{エ})} \pi \times 100 \approx 68 [\%] \text{ となる。}$$

面心立方格子は、立方体形をした単位格子の各面の中心と各頂点に金属原子が配置された結晶格子である。面心立方格子の充填率を、体心立方格子の場合と同様に求めると、

$$\frac{\sqrt{(\text{オ})}}{(\text{カ})} \pi \times 100 \approx 74 [\%] \text{ となる。}$$

図3は、同じ大きさの発泡スチロール小球をつかって結晶格子のモデルを机上につくろうとしている途中の図であり、真上から見たものである。破線で描いた10個の小球（ただし真ん中の1個はほとんど隠れており見えにくい。）は、すべて机に直接載っており、最も密に詰めた状態になっている。小球a、bおよびcのそれぞれの中心を結んでできる図形は正三角形になる。これらの小球を第1層とする。実線で描いた6個の小球は、いずれも第1層の上にてきたくばみに載っており、小球d、eおよびfのそれぞれの中心を結んでできる図形も正三角形になる。これらを第2層とする。

第3層は、第2層の上にてきたくばみに載せることになる。そのくぼみを図中に「あ」、

「い」、「う」および「え」で示してある。くぼみの「あ」、「う」、「え」にそれぞれ小球を載せると（X）のモデルとなる。くぼみの「い」に小球を載せると、その小球は第1層の真ん中の小球の真上に位置することとなり、（Y）のモデルとなる。

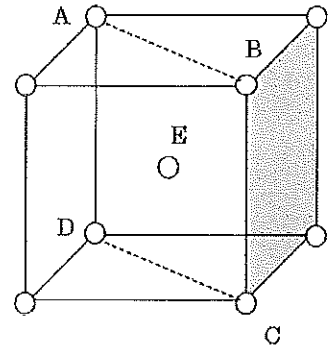


図1 体心立方格子

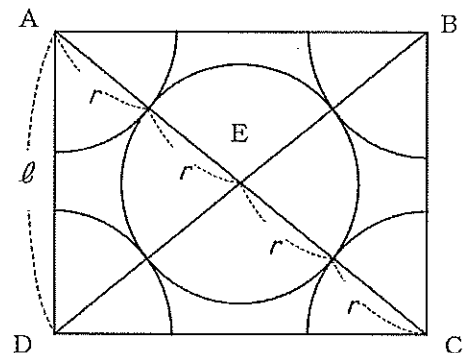


図2 体心立方格子の断面図

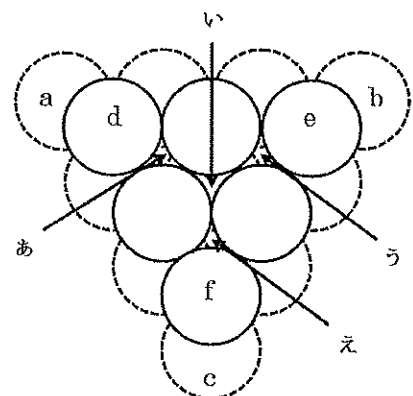


図3 結晶格子のモデル

化

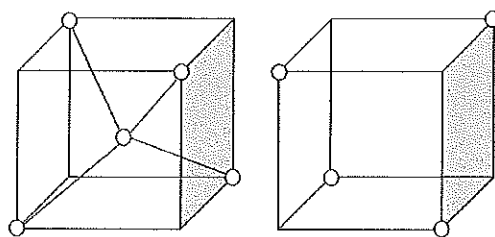
化 学

ダイヤモンドは共有結合の結晶であり、すべての炭素原子がそれぞれ4個の炭素原子と共有結合で結びついている。1個の炭素原子が立方体の中心に位置していると考えたとき、その炭素原子から伸びる共有結合の方向は、立方体の隣り合わない頂点（立方体には8個の頂点があるが、そのうちの隣り合わない4個の頂点）に向かう方向であり、その頂点の位置に炭素原子が存在する。この立方体を【A型】と名付ける。（図4参照）

立方体の頂点の位置に存在する炭素原子は、同じ頂点を共有する8個の立方体のうち、同じ面を共有することのない4個の立方体それぞれの中心に位置している炭素原子と共有結合で結びついている。つまり、1個の頂点を共有する

8個の立方体のうち、4個が【A型】である。残りの4個の立方体では、8個の頂点のうち隣り合わない4個の頂点に炭素原子が存在する。この立方体を【B型】と名付ける。（図4参照）

【A型】の上下左右前後に【B型】があり、【B型】から見れば、その上下左右前後に【A型】がある。これがダイヤモンドの結晶構造であり、その一部である【A型】4個、【B型】4個で構成される立方体が単位格子となっている。



【A型】

【B型】

図4 ダイヤモンドの結晶構造の一部

問1. 下線部について、1個の原子に接している原子の数を何というか。

問2. 体心立方格子、面心立方格子および六方最密構造について、1個の原子に接している原子の数はそれぞれいくつか。

問3. (ア)～(カ)に当てはまる10以下の整数を記せ。

問4. (X)および(Y)に当てはまる結晶構造の組み合わせとして適当なものを、次の(1)～(6)から選び、番号で答えよ。

	(X)	(Y)
(1)	体心立方格子	面心立方格子
(2)	体心立方格子	六方最密構造
(3)	面心立方格子	体心立方格子
(4)	面心立方格子	六方最密構造
(5)	六方最密構造	体心立方格子
(6)	六方最密構造	面心立方格子

問5. ダイヤモンドの結晶の単位格子1個当たりに、炭素原子が何個含まれているか。

問6. ダイヤモンドの結晶の充填率は何%か。整数で答えよ。

2

塩化セシウム、塩化ナトリウム、硫化亜鉛（閃亜鉛鉱）の結晶の単位格子は、図2に示すような立方体である。このような陽イオンと陰イオンの割合が1:1のイオン結晶では、結晶がどの構造をとるかは、構成する陽イオンと陰イオンの半径比 R_a (= 陽イオン半径/陰イオン半径) で説明できる。塩化セシウム型構造のイオン結晶において R_a が小さくなると、陰イオン同士が接するようになり結晶は不安定になる。このときの $R_a =$ (ア) である。(ア) よりも R_a が小さくなると配位数が減少し、結晶は塩化ナトリウム型構造をとるようになる。塩化ナトリウム型構造においても、陽イオンが小さくなると陰イオン同士が接するようになり、結晶は不安定になる。このとき $R_a =$ (イ) である。(イ) よりも R_a が小さくなると、配位数がさらに小さくなり、結晶は閃亜鉛鉱型構造になると予想される。

以下の各問いに答えなさい。ただし、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ とし、イオン半径は表1の値を用いなさい。

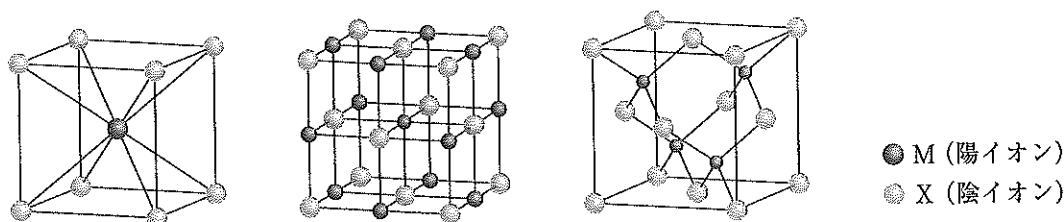


図2 塩化セシウム、塩化ナトリウム、硫化亜鉛（閃亜鉛鉱）の結晶の単位格子

表1 イオン半径

イオン	イオン半径 [cm]
セシウムイオン	1.74×10^{-8}
銅 (I) イオン	0.60×10^{-8}
塩化物イオン	1.81×10^{-8}

問1 塩化セシウムの結晶の単位格子の一辺の長さはいくらか。次の中から最も近いものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 3.0×10^{-8} cm B. 4.1×10^{-8} cm C. 5.2×10^{-8} cm
 D. 6.2×10^{-8} cm E. 7.3×10^{-8} cm

問2 塩化ナトリウムの結晶の単位格子の一辺の長さを、 5.66×10^{-8} cm とする。塩化ナトリウムの結晶の密度はいくらか。次の中から最も近いものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 1.1 g/cm^3 B. 1.5 g/cm^3 C. 2.1 g/cm^3
 D. 2.6 g/cm^3 E. 3.1 g/cm^3

問3 (ア)と(イ)にあてはまる数値の正しい組合せはどれか。次の中から最も適切なものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

	(ア)	(イ)
A	1.0	0.74
B	0.92	0.68
C	0.81	0.53
D	0.73	0.41
E	0.62	0.32
F	0.53	0.23

問4 塩化銅(I)の結晶構造における銅(I)イオンの配位数はいくつと考えられるか。次の中から最も適切なものを一つ選んで、解答欄の記号にマークしなさい。

- A. 8 B. 7 C. 6 D. 5 E. 4