

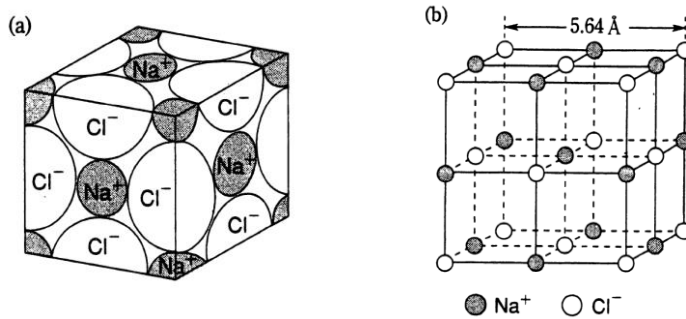
I. 【結晶格子】

○イオン結晶

結晶内での粒子の空間配列の状態を表したものを**結晶格子**といい、そのくり返しの最小単位を**単位格子**という。また、1つの粒子に最近接している粒子の数を配位数という。

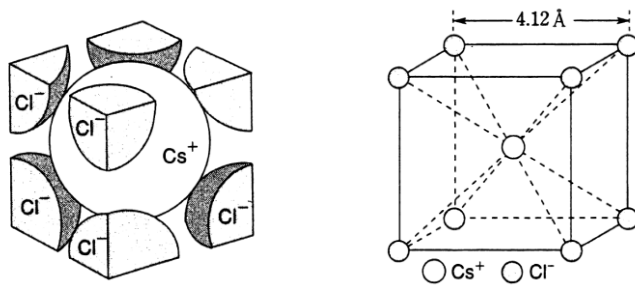
- ・各頂点にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{8}$ を含む。
- ・各面の中心にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{2}$ を含む。
- ・各辺の中心にある粒子は、単位格子にその $\frac{1}{4}$ を含む。
- ・立方体の中心にある粒子は、単位格子には1個を含む。

(i) 塩化ナトリウム型構造



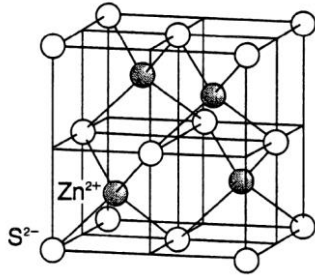
- ・配位数 6
- ・単位格子内に存在する Na⁺ : 4 個 Cl⁻ : 4 個

(ii) 塩化セシウム型構造



- ・配位数 8
- ・単位格子内に存在する Cs⁺ : 1 個 Cl⁻ : 1 個

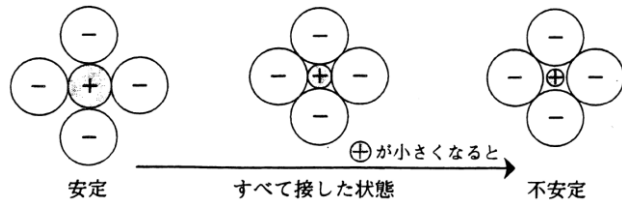
(iii) 硫化亜鉛型構造



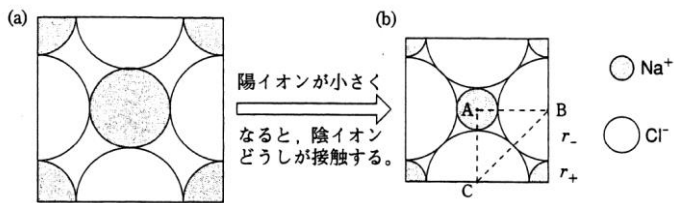
- 配位数 4
- 単位格子内に存在する Zn^{2+} : 4 個 S^{2-} : 4 個

○限界半径比：陽イオンと陰イオンが接した状態で、陽イオンの半径を小さくしていくと、ある所で陰イオン同士が接触し、それ以降は単位格子の一边の長さは変化しない。このときの陽・陰イオンの半径比を限界半径比といい、次の式で表される。

$$\text{限界半径比} = \frac{\text{陽イオンの半径}}{\text{陰イオンの半径}}$$



<例>NaCl 型



図(b)で、 $\triangle ABC$ に着目すると、 $\sqrt{2} AB = BC$ より、 $\sqrt{2} (r^+ + r^-) = 2r^-$

よって、 $\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 \geq 0.41$ (限界半径比)

○金属結晶

(i)体心立方格子

<例>アルカリ金属, Ba, Fe など

- ・配位数 8
- ・単体格子内に存在する原子の数 2

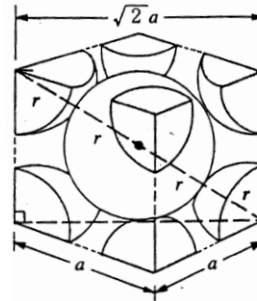
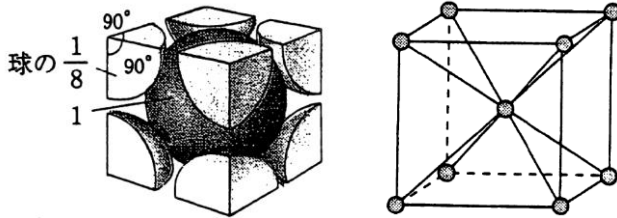
単体格子の一边の長さ(格子定数) a , 原子半径 r ,

とすると, $a^2 + (\sqrt{2}a)^2 = (4r)^2$

これより原子半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$

充填率(単体格子の体積に占める原子の体積の割合)

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3 \times 2}{a^3} \times 100 = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} \times 100 \approx 68(\%)$$



(ii)面心立方格子

<例>Al, Cu, Ag, Ni, Au, Pt など

- ・配位数 12
- ・単体格子内に存在する原子の数 4

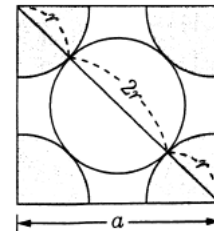
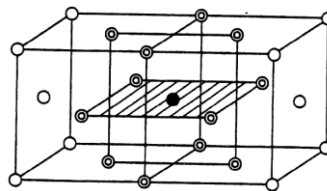
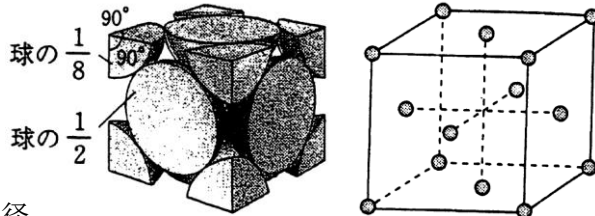
単体格子の一边の長さ(格子定数) a , 原子半径 r ,

とすると, $a^2 + a^2 = (4r)^2$

これより原子半径 $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$

充填率

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4}{a^3} \times 100 = \frac{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3 \times 4}{a^3} \times 100 = \frac{\sqrt{2}\pi}{6} \times 100 \approx 74(\%)$$

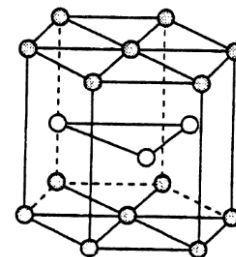
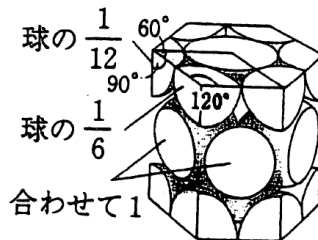


(iii)六方最密構造

<例>Mg, Zn, Cd, Co など

単体格子は正六角柱の六方最密構造の 1/3 にあたる。

- ・配位数 12
- ・単体格子内に存在する原子の数 2



相転移：温度や圧力を変えると結晶構造が変化すること。

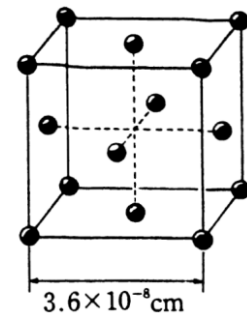
【1】 (2001 大分大)

ナトリウムと銅の結晶の単位格子はそれぞれ体心立方格子，面心立方格子である。次の各問いに答えよ。ただし，ナトリウム，銅の単位格子の一辺の長さをそれぞれ 0.429nm ， 0.362nm とする。

- (1) 体心立方格子および面心立方格子の単位格子中に含まれる原子の数はそれぞれ何個か。
- (2) ナトリウム，銅の原子半径はそれぞれ何 nm か。
- (3) 原子を球と考えると，球が占めている体積の全体積に対する割合を充填率という。ナトリウム，銅の充填率(%)をそれぞれ求めよ。

【2】 銅の結晶は，右図のような面心立方格子で，その単位格子の一辺は $3.6 \times 10^{-8}\text{cm}$ である。この結晶の密度を 9.0g/cm^3 として次の各問いに答えよ。

- (1) この単位格子に含まれる銅原子の数は何個か。
- (2) 銅原子 1 個の質量は何 g か。
- (3) 銅の原子量を求めよ。



【3】 (2008 東京工業大)

NaCl 型構造と CsCl 型構造において，陽イオンおよび陰イオンがそれぞれ半径 r^+ および r^- であると仮定したとき，陽イオンと陰イオンが接し，かつ互いに最も近い距離にある陰イオンどうしも接するのは， $\frac{r^+}{r^-}$ の値がそれぞれいくらのときか。

■ 発展問題 ■

【4】 硫化亜鉛(ZnS)の結晶構造を図1に示す。比較のため、塩化ナトリウム(NaCl)の結晶構造を図2に示す。両者ともイオン結晶に分類され、各図には各イオンの配置が描かれている。どちらの結晶においても陰イオンが面心立方格子を形成し、陽イオンがそれぞれ異なる位置を占めている。まずNaCl結晶において、あるナトリウムイオンに着目する。ナトリウムイオンの周囲にある最も近い塩化物イオンとナトリウムイオンの数は、それぞれ **a** 個と **b** 個である。次にZnS結晶において、ある亜鉛イオンに着目する。亜鉛イオンの周囲にある最も近い硫化物イオンと亜鉛イオンの数は、それぞれ **c** 個と **d** 個である。

一般にイオン結晶の構造は、その構成イオンのイオン半径に応じて制限される。たとえば図2に示すようなNaCl型の構造がイオン半径に応じて制限される様子を図3に示す。図3はイオンの接し方を表しており、陽イオンと陰イオンが接するとき結晶は安定であるが、陽イオンの半径(r^+)が陰イオンの半径(r^-)に比べて極端に小さくなると、陰イオンと陰イオンが接して不安定になる。このような場合、NaCl型の結晶構造はとれない。NaCl型の結晶構造がとれるのは、陽イオンと陰イオンの半径比 $\frac{r^+}{r^-} > \underline{\text{e}}$ のときである(ただし、 $r^+ < r^-$)。この **e** が NaCl 型構造の 限界半径比とよばれる値である。

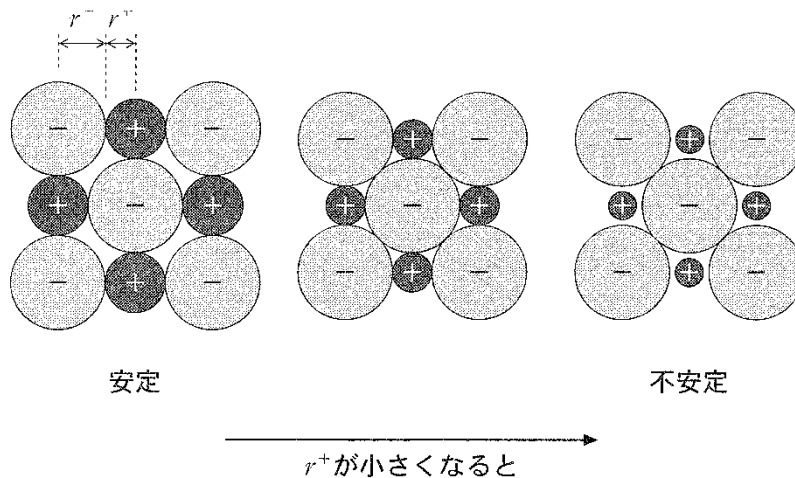
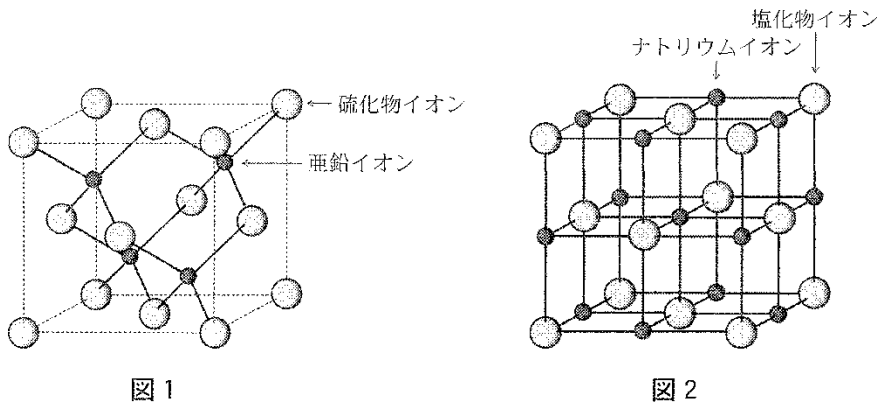


図3

問1 ~ にあてはまる適切な整数を答えよ。

問2 にあてはまる適切な数値を答えよ。

問3 下線部に関して，図1に示すようなZnS型構造の限界半径比を求め，適切な数値を答えよ。

VIII. 【化学反応と熱】

■反応熱■

物質が化学変化するときは必ず熱の出入りを伴う。

- (i) たとえば、炭素（黒鉛）1mol が酸素中で完全燃焼して二酸化炭素になるとき、394kJ の熱量を発生する。このように熱を発生しながら進む反応を**発熱反応**という。

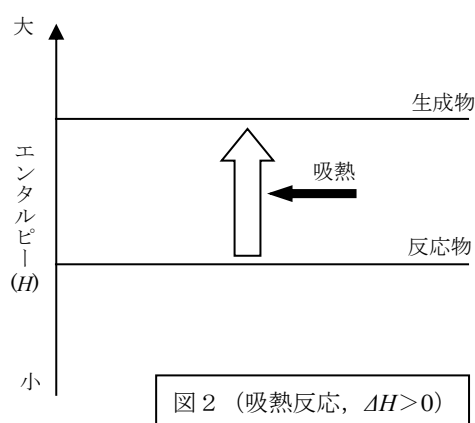
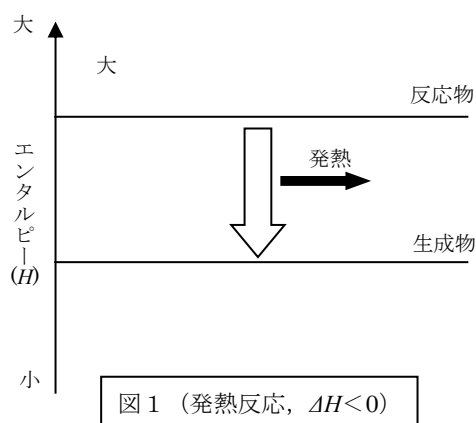
(図1)

- (ii) 一方、赤熱した炭素（黒鉛）に水蒸気を吹き付けると、炭素 1mol あたり 131kJ の熱量を吸収して水素と一酸化炭素となる。このように熱を吸収しながら進む反応を**吸熱反応**という。(図2)

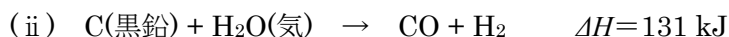
■反応エンタルピー■

一定圧力下で行われる定圧反応において、出入りする熱量を反応エンタルピー(ΔH)という。

$$\Delta H = (\text{生成物のエンタルピーの和}) - (\text{反応物のエンタルピーの和})$$



○エンタルピー変化を付した反応式



エンタルピー変化を付した反応式の書き方

- ① 25°C, 1×10⁵Pa における反応エンタルピーを化学反応式の後ろに記す。
このとき、エンタルピー変化は、発熱反応では-、吸熱反応では+の符号をつけて表す。
- ② エンタルピー変化は、着目する物質 1mol あたりの値で表されているので、必ずこの物質の係数が1になるようにしてから反応式の後ろに書き加える。
- ③ 反応熱の値は物質の状態によっても異なるので、必要に応じて、化学式の後に物質の状態を(気)、(液)、(固)または(g), (L), (s)のように付記する。(※H₂, O₂など明らかな場合は省略可) また、単体で同素体をもつ場合にも、その種類を(黒鉛)、(ダイヤモンド)という具合に区別する。

○反応エンタルピーの種類

燃焼 エンタルピー	物質 1mol が完全燃焼するときの反応エンタルピー 例) メタンの燃焼エンタルピー $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -891\text{kJ}$
生成 エンタルピー	化合物 1mol が成分元素の単体から生成するときの反応エンタルピー ※正の値の場合と負の値の場合がある。 例) メタンの生成エンタルピー $\text{C}(\text{黒鉛}) + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 \quad \Delta H = -74.9\text{kJ}$
中和 エンタルピー	酸と塩基の中和で、水 1mol が生じるときに反応エンタルピー $\text{H}^+\text{aq} + \text{OH}^-\text{aq} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = -56.5\text{kJ}$ 例) 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液との中和エンタルピー $\text{HClaq} + \text{NaOHaq} \rightarrow \text{NaClaq} + \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = -56.5\text{kJ}$ ※aq・・・aqueous solution(水溶液)の略
溶解 エンタルピー	物質 1mol が多量の水(溶媒)に溶けるときに反応エンタルピー 例) 水酸化ナトリウムの溶解エンタルピー $\text{NaOH}(\text{固}) + \text{aq} \rightarrow \text{NaOHaq} \quad \Delta H = -44.5\text{kJ}$
結合 エネルギー	気体分子内の原子間の共有結合 1mol を切断するのに必要なエネルギー 例) H-H の結合 $\text{H}_2(\text{気}) \rightarrow 2\text{H}(\text{気}) \quad \Delta H = 432\text{kJ}$ ※解離エネルギー…分子を構成する各結合エネルギーの総和 多原子分子の場合、解離エネルギー≠結合エネルギー 例)メタンの解離エネルギー $\text{C}(\text{気}) + 4\text{H}(\text{気}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{気}) \quad \Delta H = -1651\text{kJ}$ ⇒結合エネルギー $-\frac{1651}{4} \doteq 413\text{kJ}$
格子 エネルギー	イオン結晶 1mol を分解して、それを構成する気体状のイオンにするのに必要なエネルギー 例) $\text{NaCl}(\text{固}) \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \quad \Delta H = 771\text{kJ}$
イオン化 エネルギー	1mol の気体状原子から電子を取り去って、気体状の 1 価の陽イオンにするのに必要なエネルギー $\text{Li}(\text{気}) \rightarrow \text{Li}^+(\text{気}) + \text{e}^- \quad \Delta H = 520\text{kJ}$
電子親和力	1mol の気体状原子が電子を受け取って 1 価の陰イオンになるときに安定化されて放出するエネルギー $\text{F}(\text{気}) + \text{e}^- \rightarrow \text{F}^-(\text{気}) \quad \Delta H = -328\text{kJ}$
融解, 蒸発 エンタルピー	融解, 蒸発など状態変化も表すことができる。 25°C, $1 \times 10^5\text{Pa}$ での水の蒸発エンタルピーおよび, 0°C, $1 \times 10^5\text{Pa}$ における水の融解エンタルピーは次式で表される。 $\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{気}) \quad \Delta H = 44\text{kJ} \quad \text{H}_2\text{O}(\text{固}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{液}) \quad \Delta H = 6.0\text{kJ}$

○反応エンタルピーの測定

$$Q = mc\Delta t \quad \text{より} \quad \Delta H = -\frac{Q}{1000n} \quad [\text{kJ/mol}]$$

(Q : 系が得た熱量[J], m : 質量[g], c : 比熱[J/(g・°C)], Δt : 温度変化[°C], n : 着目物質の物質質量[mol])

○ヘスの法則（総熱量保存の法則）

反応エンタルピーの総和は、反応の前後の物質の種類と状態だけで決まり、途中の経過には関係しない。

例) 塩酸と固体の水酸化ナトリウムとの反応

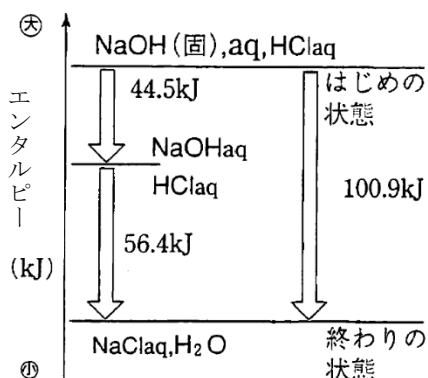
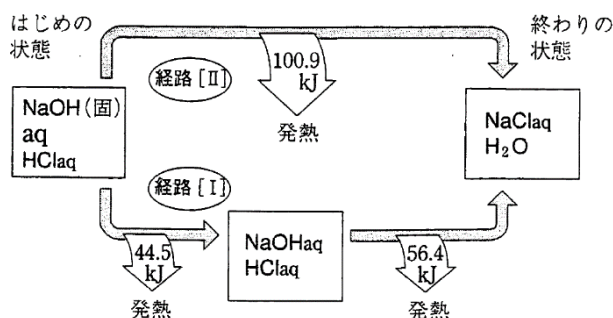
経路Ⅰ：固体の水酸化ナトリウム 1mol を水に溶かすと、44.5kJ の熱量が発生し、
 続いて、生じた水酸化ナトリウム水溶液に塩化水素 1mol を含む希塩酸を加えて
 反応させると、56.4kJ の熱量が発生する。



経路Ⅱ：固体の水酸化ナトリウム 1mol を、塩化水素 1mol を含む希塩酸と直接反応させると、100.9kJ の熱量が発生する。

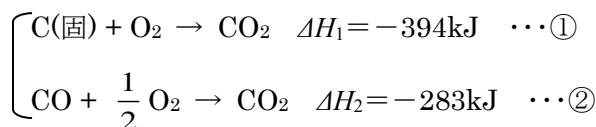


経路Ⅰを通ったときの反応エンタルピーの和は、 $(-44.5) + (-56.4) = -100.9\text{kJ}$ となり、
 経路Ⅱを通ったときの反応熱と等しくなる。

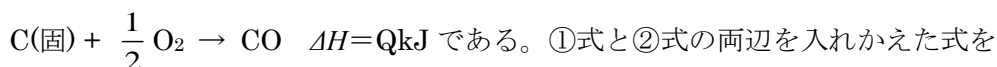


○ヘスの法則の利用

たとえば、炭素から一酸化炭素 CO が生じる場合の反応エンタルピーを測定しようとしても、炭素の一部が完全燃焼して二酸化炭素 CO₂ になる反応が同時に起こるので、すべて CO の段階に止めておくことはできない。よって、上記の反応エンタルピー（CO の生成エンタルピー）を実験で測定することは困難である。しかし、測定可能な炭素と一酸化炭素の燃焼エンタルピーから次のような計算により、CO の生成エンタルピーを求めることができる。

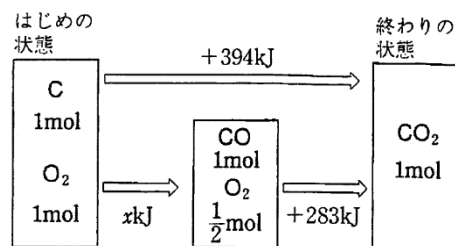


求める反応エンタルピーは、



加えることにより CO₂ を消去する。①-②より $Q = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -394 - (-283) = -111\text{kJ}$

∴ 一酸化炭素の生成エンタルピーは -111kJ/mol となる。



<例題 1 >

次の事項をエンタルピー変化を付した反応式およびエンタルピー図で表せ。

- (1) 一酸化炭素の燃焼エンタルピーは -283kJ/mol である。
- (2) アンモニアの生成エンタルピーは -46.0kJ/mol である。
- (3) 硫酸の溶解エンタルピーは -95.3kJ/mol である。
- (4) 水素の結合エネルギーは 436kJ/mol である。
- (5) ナトリウムの第1イオン化エネルギーは 494kJ/mol である。
- (6) 塩素の電子親和力は 347kJ/mol である。
- (7) 塩化ナトリウム結晶の格子エネルギーは 778kJ/mol である。
- (8) 水の蒸発エンタルピーは 44.0kJ/mol である。

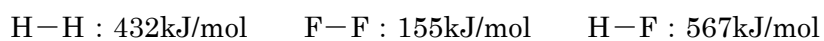
<例題 2 >

炭素（黒鉛）および一酸化炭素の燃焼エンタルピーは、 -394kJ/mol 、 -283kJ/mol である。次の化学反応の反応エンタルピー ΔH を求めよ。



<例題 3 >

次の結合エネルギーを用いて、フッ化水素の生成エンタルピーを求めよ。



<例題4>

20.5℃の0.50mol/L水酸化ナトリウム水溶液200mLに、同じ温度の0.50mol/Lの塩酸を200mL加え、よくかき混ぜて温度を測定すると24℃であった。溶液の比熱は4.2J/g・K、密度は1.0g/cm³、発生した熱はすべて溶液の温度上昇に消費されたものとして、次の各問いに答えよ。

- (1) この反応で発生した熱量は何kJか。
- (2) この中和反応の反応エンタルピーは何kJ/molか。
- (3) この中和反応をエンタルピー変化を付した反応式で表せ。

<例題5>

水素、黒鉛、メタンの燃焼エンタルピーはそれぞれ-286kJ/mol、-394kJ/mol、-890kJ/molである。また、黒鉛の昇華エンタルピーは721kJ/mol、H-Hの結合エネルギーは432kJ/molである。燃焼で生成する水はすべて液体として、次の

- (1)、(2)の値を求めよ。
- (1) メタンの生成エンタルピー (2) メタンのC-Hの結合エネルギー

【1】 次の問いに答えよ。

(1) 次の文章をそれぞれエンタルピー変化を付した反応式(有効数字3桁)で表せ。

(a) 硫酸 24.5g を水 975.5g に溶かすと、液温が 5.70K 上昇した。

(水溶液の比熱は $4.20\text{J/g}\cdot\text{K}$ とする。)

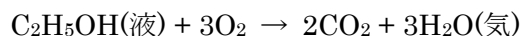
(b) メタノール 3.20g を単体から生成するときの反応エンタルピーは、 -20.2kJ である。

(c) プロパン(C_3H_8) 2.20g を完全燃焼すると、 111kJ の熱が発生する。

(2) 二酸化炭素、水(液体)、エタノールの生成エンタルピーは、それぞれ -394 、

-286 、 -277kJ/mol であり、水の蒸発エンタルピーは 44kJ/mol である。

次の化学反応の反応エンタルピー ΔH を求めよ。



(3) 標準状態のエタン(C_2H_6)とプロパン(C_3H_8)の混合気体 22.4L を完全燃焼させた

ところ、 1956kJ の発熱があった。この燃焼に必要な最小限の空気の体積(標準状態)を

有効数字3桁で求めよ。

ただし、エタンの燃焼エンタルピーは -1560kJ/mol 、プロパンの燃焼エンタルピーは

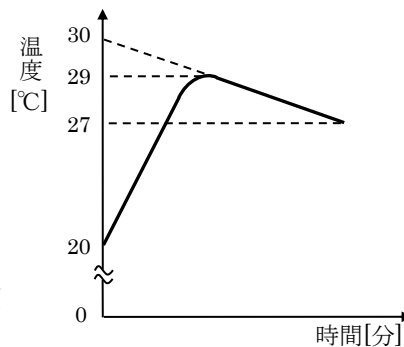
-2220kJ/mol 、また、空気の体積組成は $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4 : 1$ とする。

【2】次の文を読み，下の問いに答えよ。

大型試験管に水を 50g 入れ，すばやくはかりとった固体の水酸化ナトリウム 2.0g を加えてよくかき混ぜ，温度変化を調べた。右図は，水溶液の温度を，混合の瞬間から時間とともに記録したものである。

ただし，水溶液の比熱は $4.2\text{J/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ とする。

- (1) この実験から発熱量を求めるとき，図中のどの温度を反応後の温度として用いればよいか。
- (2) この実験で発生した熱量は何 kJ か。
- (3) 水酸化ナトリウムの溶解エンタルピーは何 kJ/mol になるか。



【3】実測困難な一酸化炭素の生成エンタルピーを，結合エネルギーを使って近似的に求めよ。ただし，CO 分子の解離エネルギーを 1071kJ/mol ， $\text{O}=\text{O}$ の結合エネルギーを 494kJ/mol ，炭素（黒鉛）の昇華エンタルピーを 715kJ/mol とする。

【4】次の文章を読んで、あとの問いに答えよ。

1molのNaClの結晶を、気体状態のNa⁺とCl⁻にばらばらにするのに必要なエネルギーを格子エネルギーという。格子エネルギーを直接測定するのは困難であるが、この値は次にあげる①～⑤のエネルギーの値を使うと、ヘスの法則を用いて計算で求めることができる。

- ① Naの昇華エンタルピーは109kJ/molである。ここで、Na(気)は単原子分子とする。
- ② Cl₂の結合エネルギーは243kJ/molである。
- ③ Naの第1イオン化エネルギーは498kJ/molである。
- ④ Clの電子親和力は356kJ/molである。
- ⑤ NaCl結晶の生成エンタルピーは-410kJ/molの発熱である。

(1) ①～⑤の内容をエンタルピー変化を付した反応式で表せ。

(2) NaCl結晶の格子エネルギーは何kJ/molか。

(3) 1molの気体状態のNa⁺が多量の水に溶解すると406kJの発熱がある。このときのエンタルピー変化をNa⁺(気)の水和エンタルピーといい、エンタルピー変化を付した反応式で表すと、 $\text{Na}^+(\text{気}) + \text{aq} \rightarrow \text{Na}^+\text{aq}$ $\Delta H = -406\text{kJ}$

となる。同様に、Cl⁻(気)の水和エンタルピーは-373kJ/molである。

以上のことから、NaCl結晶の水への溶解エンタルピーは何kJ/molになるか。

【5】以下の文章を読み、以下の(i)~(iii)の問いに答えよ。

共有結合を切断するために必要なエネルギーを結合エネルギーといい、結合 1mol あたりの熱量で表す。水素分子の結合エネルギーは 436kJ/mol であり、これは以下の①のように表される。



(a)黒鉛は炭素原子だけから構成されており、(b)黒鉛から気体状の炭素原子を生成させるためには、1mol あたり 717kJ の熱量が必要である。

また、メタンとエタンの生成エンタルピーはそれぞれ -75kJ/mol 、 -84kJ/mol であり、これらは以下②、③で表される。



メタンは互いに等価な C-H 結合(炭素原子と水素原子との共有結合)だけから構成されている。エタンは互いに等価な C-H 結合に加えて、C-C 結合(炭素原子間の共有結合)をもつ。

(i) 下線部(a)の黒鉛と同様に、ダイヤモンドも炭素原子だけから構成されている。

このように、同じ元素から構成されるが、性質の異なる単体は互いに何と呼ばれるかを答えよ。また、この関係にあるものを(ア)~(ケ)よりすべて選び、記号で答えよ。

- | | |
|------------------|----------------|
| (ア) 酸素とオゾン | (イ) 斜方硫黄とゴム状硫黄 |
| (ウ) 塩酸と塩化水素 | (エ) 黄リンと赤リン |
| (オ) 二酸化炭素とドライアイス | (カ) 水晶と石英 |
| (キ) 水素と重水素 | (ク) 鉄とステンレス |
| (ケ) 黄銅と青銅 | |

(ii) 下線部(b)をエンタルピー変化を付した反応式で表せ。また、この反応が吸熱反応か発熱反応かを答えよ。

(iii) メタン分子中の C-H 結合の結合エネルギー[kJ/mol]と、エタン分子中の C-C 結合の結合エネルギー[kJ/mol]を求め、小数点以下を四捨五入してそれぞれ整数で答えよ。ただし、C-H 結合の結合エネルギーはメタン分子とエタン分子で等しいとする。

(2014年 広島大)