

<予習問題>

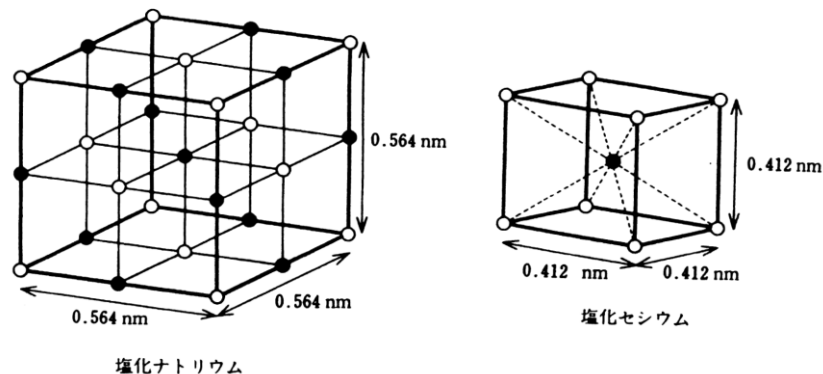
【1】次の文を読み、(1)、(2)に答えよ。

図は実験によって決められた塩化ナトリウムと塩化セシウムの結晶構造であり、陽イオンを黒丸で、陰イオンを白丸で示している。これらの結晶はともに立方格子で、単位格子の大きさは塩化ナトリウムが 0.564nm で、塩化セシウムが 0.412nm である。それぞれの結晶は、これらの単位格子が規則正しく積み重なってできている。

塩化ナトリウム結晶中では、最も近いナトリウムイオンと塩化物イオンの距離は (a) nm であり、ナトリウムイオンに最も近いところに (b) 個の塩化物イオンがある。塩化物イオンに最も近いところには (c) 個のナトリウムイオンがある。最も近いナトリウムイオン間および塩化物イオン間の距離は共に (d) nm である。

一方、塩化セシウム結晶中では、最も近いセシウムイオンと塩化物イオンの距離は (e) nm であり、セシウムイオンに最も近いところに (f) 個の塩化物イオンがある。塩化物イオンに最も近いところには (g) 個のセシウムイオンがある。最も近いセシウムイオン間および塩化物イオン間の距離は共に (h) nm である。

各々のイオンには固有の大きさがあり、その半径をイオン半径という。イオン結晶では陰イオンと陽イオンの間に引力が働いて互いに近づき、その距離が各々のイオン半径の和になる。一方、同種のイオン間には反発力が働くために、互いに近接しないようになっている。塩化物イオンのイオン半径を 0.181nm として、図の結晶構造から2種の陽イオンのイオン半径を求めると、ナトリウムイオンのイオン半径は (i) nm となり、セシウムイオンのイオン半径は (j) nm となる。塩化ナトリウムが陽イオンと陰イオンの強い引力によって、塩化セシウムと同種の結晶構造になるとした場合、その単位格子の大きさは (k) nm になる。①ところが実際にはこのような結晶構造をとる塩化ナトリウムの結晶はできない。注： $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$



(1) (a)~(k)の空欄に下記の数値から適切なものを選んで、その記号(ア)~(フ)を記入せよ。

- (ア) 1 (イ) 2 (ウ) 3 (エ) 4 (オ) 5 (カ) 6 (キ) 7 (ク) 8 (ケ) 9
 (コ) 10 (サ) 11 (シ) 12 (ス) 14 (セ) 15 (ソ) 0.101 (タ) 0.175
 (チ) 0.181 (ツ) 0.202 (テ) 0.282 (ト) 0.326 (ナ) 0.356 (ニ) 0.362
 (ヌ) 0.398 (ネ) 0.412 (ノ) 0.488 (ハ) 0.564 (ヒ) 0.581 (フ) 0.713

(2) 下線部①で述べていることについて、その理由を100字以内で説明せよ。

(1997年 大阪大)

【2】以下の文章を読み、問いに答えよ。必要なら $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ を用い、数値は有効数字2桁で答えよ。

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 個と 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 個と 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 $\frac{r^+}{r^-} > \text{$ のときである(ただし、 $r^+ < r^-$)。この がNaCl型構造の限界半径比とよばれる値である。

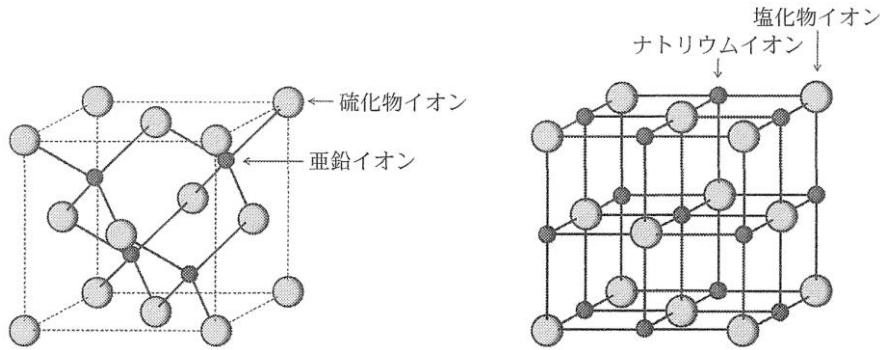


図1

図2

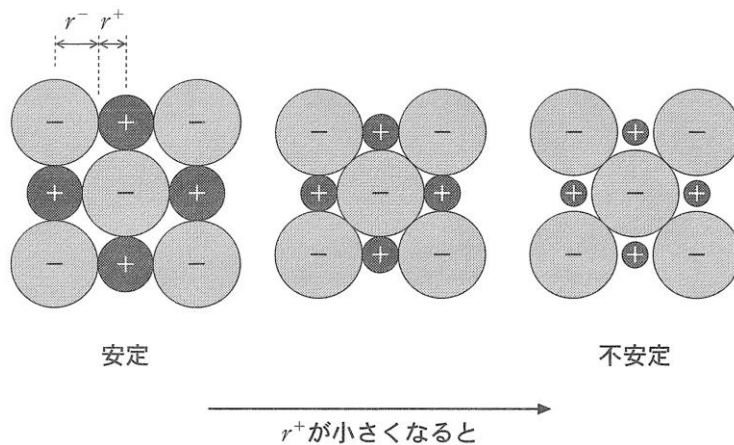


図3

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。

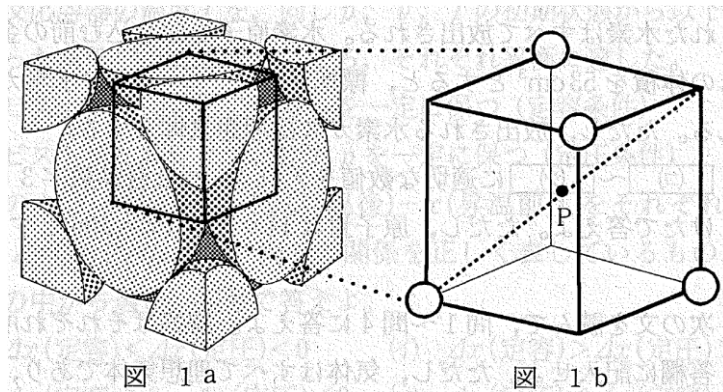
問3 下線部に関して、図1に示すようなZnS型構造の限界半径比を求め、適切な数値を答えよ。

(2014年 京都大)

【3】次の文(A), (B), (C)を読んで, 問1~問3に答えよ。解答はそれぞれ所定の解答欄に記入せよ。

(A) 面心立方格子をもつ金属単体の結晶の単位格子 (図 1a) を考える。原子が球であり, 互いに接していると仮定すると, 原子半径は単位格子の一辺の長さ a を用いて a と表される。結晶中には, 原子に囲まれた2種類の空間 (空間 I と空間 II) が存在する。空間 I は単位格子の中心に代表される位置にあり, 6個の原子に囲まれ, 最大半径 a の球が入ることができる。図 1b に面心立方格子の一部分を示す。

一辺の長さは $\frac{a}{2}$ であり, 白丸は原子の位置を示す。この立方体の中心 P に4個の原子に囲まれた空間 II があり, 最大半径 a の球が入ることができる。



問1 ~ に適切な数値を入れよ。平方根は根号を用いたままで答えよ。

(B) 上記の面心立方格子の原子の位置をあるイオンが占め, それとは符号の異なるイオンが全体として電気的に中性になるように空間 I, 空間 II に入っているイオン結晶がある。塩化ナトリウムでは, 陰イオンが面心立方格子を形成し, 空間 I のすべてに陽イオンが入っている。フッ化カルシウムでは, イオンが面心立方格子を形成し, のすべてに他方のイオンが入っている。三フッ化ビスマスでは, イオンが面心立方格子を形成し, のすべてに他方のイオンが入っている。三フッ化ビスマスの結晶中のある陽イオンに着目したとき, その陽イオンとの中心間距離が最短のイオンの数は 個であり, 2番目に近いイオンの数は 個である。

問2 文中の ~ に適切な語句または数を下の (あ) ~ (こ) の中から選び, 記号で答えよ。同じ記号を何度選んでもよい。

- | | | | |
|-----------------|--------|-------------|--------------|
| (あ) 陽 | (い) 陰 | (う) 空間 I のみ | (え) 空間 II のみ |
| (お) 空間 I および II | (か) 4 | (き) 6 | (く) 8 |
| (け) 10 | (こ) 12 | | |

(C) 金属パラジウムの結晶は面心立方格子からなり、それを水素気流中で加熱したのち冷却すると、空間 I に水素原子が取り込まれる。パラジウム原子と水素原子のモル比が 2 : 1 になるまで水素原子が取り込まれたとき、水素原子は単位格子あたり 個入る。そのとき、結晶の体積が 10.0% 膨張したとすると、密度は 12.0g/cm^3 から g/cm^3 に変化する。水素原子を取り込んだ金属パラジウムを真空中で加熱すると、吸収された水素はすべて放出される。水素原子を取り込む前の金属パラジウムの体積を 53cm^3 とすると、標準状態で l の水素ガスが放出される。ただし、放出される水素ガスは理想気体とする。

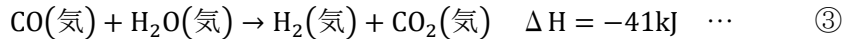
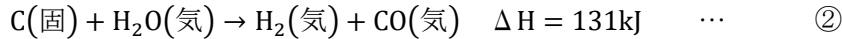
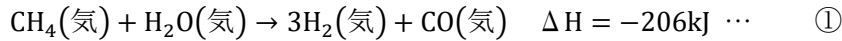
問 3 ~ に適切な数値を入れよ。(サ) は有効数字 3 けた、(シ) は 2 けたで答えよ。ただし、原子量は $\text{Pd} = 106$ とする。

(1998 年 京都大ー後期)

<演習問題> (15分)

【1】次の文章を読んで、(1)～(3)に答えよ。

水素は、ハーバー・ボッシュ法による〔ア〕の合成のほか、塩酸や有機化合物の合成に使われるなど、その用途は非常に多い。工業的には、次の反応エンタルピーを付した反応式①～③で表されるような水蒸気を用いた反応などで行われる。



これらのうち、反応①と②では、温度が〔イ〕くなるほど平衡状態における水素の割合が多くなる。

水素は、金属パラジウムに常温で容易に吸収され、これを真空または不活性ガス中に放置すると逆に放出される。この性質を利用すると、次に述べるように、水素を効率よく貯蔵することができる。金属パラジウムの単位格子は、図1で示される〔ウ〕格子である。水素は原子(H)に解離した後、結晶内部に取り込まれ、図2に示される単位格子の黒丸の位置のいくつかを占める。その占有する割合が多くなると、格子の各辺が少し長くなり、図1の a_0 から図2の a に変化する。いま、黒丸の位置が全て水素原子で占められたとすると、図2の単位格子の中に〔エ〕個の水素原子が存在することになる。この水素原子がすべて標準状態の気体 H_2 として放出された場合、その体積は、単位格子(図2)の体積の約〔オ〕倍になる。したがって、貯蔵に必要な空間の体積を考えた場合、気体の状態よりパラジウムに吸収させた状態の方が明らかに有利である。

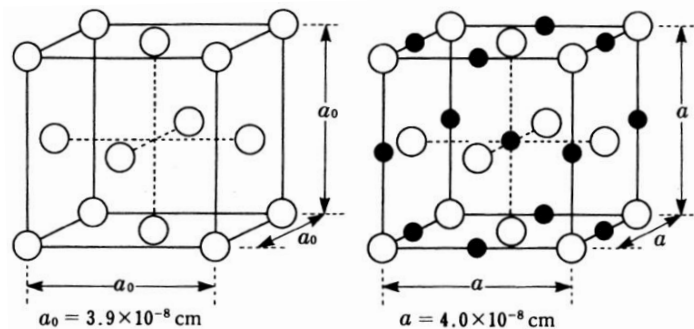


図 1

図 2

- (1) 空欄(ア)～(オ)に当てはまる、最も適切な語句または数値を記入せよ。
数値は四捨五入して有効数字2けたで答えよ。
- (2) ①～③式の反応が平衡状態にあるとき、加圧しても水素の割合が変化しない反応はどれか。該当する反応の番号を記入せよ。
- (3) 文中の反応エンタルピーを付した反応式と $\text{H}_2\text{O}(\text{気})$ の生成エンタルピー -242kJ/mol を用いて、メタン $\text{CH}_4(\text{気})$ 1molが完全燃焼して水蒸気($\text{H}_2\text{O}(\text{気})$)を生じるときの反応エンタルピー(kJ)を求めよ。

(1999年 神戸大)