

五訂版刊行にあたって

高校の化学を、暗記ではなく、現象の背景にある理由がわかり、系統的に深く学べるようになれる…そんな参考書にという想いから、約40年前に「理系の化学」を出版し、1990年にはそれを発展させた「新理系の化学」を出版しました。以降、課程の変更が何度も行われ、教科書で扱われる内容も変遷しました。その都度、本書も、少しずつの変更をしてはきました。しかし、高校生が、真に化学を理解しようとするれば、絶対に必要と考えられるものは、たとえ、課程で扱われなくなったとしても、変わるわけがありません。今では普通に扱われる平衡定数、希薄溶液の性質の公式でさえ、課程から消えた時期もあったのです。私は、たとえ教科書から消えた項目であったも、しっかり学ぶのには欠かせないと判断することは、頑固に本書で扱い続けました。たとえば、

電子配置での軌道、混成軌道、 σ 結合と π 結合、エネルギーと乱雑さ、

結合の切断と生成の原則と電子対の動きに注目した有機反応の説明

などは、1985年以降の「理系の化学」「新理系の化学」で、おれることなく扱いました。今回の過程では、これらの内容は＜発展＞という形になることもありますが、すべて何らかの形で今の教科書に載せられています。約40年を経て、教科書が本書の内容に近づいてきたとも言え、感慨深いです。

しかし、エネルギーと乱雑さについては、大学で学ぶ熱力学で使われているエンタルピー、エントロピー、ギブズエネルギーという用語で説明されるようになりました。筆者は、高校で、これらの用語を扱うのは無理ではないかと思っていたので、これには、最初当惑しました。ただ、現実に高校化学にこれら用語が“舞い降りてきた”からには、これらを高校生が心から理解できる教え方を新しく開発しなくてはなりません。約2年の検討を経て、やっとその方法が見えてきました。そこで、この新しい用語を全面的に使った内容に「新理系の化学」を改訂することにしました。実際の高校の授業では、この分野の教え方をめぐって試行錯誤が続くと思われそうですが、改訂された本書の内容は、高校生の皆さんだけではなく、高校の先生方にも十分に役に立つと思っています。実際にそうなることを願っています。

2024年7月

著者

新 理 系 の 化 学(上)

第1章 化学の基本

1. 自然科学における化学	2
① 化学は物質を対象とする学問である	
② 自然科学における化学の位置	
③ Micro と Macro	
2. 原子の構造確立の歴史	4
① 質量保存, 定比例の法則	
② 原子説	
③ 分子説	
④ 周期表	
⑤ 原子の内部構造	
3. 化学式	12
① 物質の表し方	
② 化学式	
4. 化学反応式, イオン反応式	13
① 化学反応式	
② イオン(を含む)反応式	
5. 化学で使われる量とその計算	15
① 比較量(相対量)	
② 原子量, 分子量等にグラムをつけた量	
③ アボガドロ数, mol, 物質質量	
④ モル計算	

第2章 原子

1. 原子の構造	21
① 原子の構成粒子	
② 電子殻の構造	
③ 電子配置	
2. 原子の性質の周期性	27
① 周期表	
② 原子と電子の出入り	
③ 原子, イオンの大きさ	

第3章 結合

1. 原子間の結合をもたらしているものは何か	35
2. 粒子間に働く力とエネルギー	36
3. 結合の分化	37
① まず共有結合が生じる	
② 共有結合から金属結合へ	
③ 共有結合からイオン結合へ	
4. 電気陰性度	40
① 電気陰性度の値の算出法	
② 周期性	
③ 電気陰性度と化学結合の関係の整理	

5. 周期表での位置と化学結合	44
① 単体 (A-A 結合)	
② 化合物 (A-B 結合)	

第4章 物質の構造と性質

1. 構造の一般的な見方	47
① 配位数	
② 構造の同一性	
③ 構造の最小単位	
2. 金属結晶の構造と性質	49
① 構造を決める要因	
② 構造	
③ 金属の性質	
3. イオン結晶の構造と性質	53
① 構造を決める要因	
② 構造	
③ イオン結晶の性質	
④ イオン結晶中の共有結合性	
4. 共有結合による物質の構造と性質	57
① 構造を決める要因	
② 構造	
③ 分子性物質の性質	
5. 水素結合による物質の構造と性質	69
① 水素結合とは	
② 水の体積変化と水素結合	
③ 沸点と水素結合	
④ 酸性度と水素結合	
⑤ 水素結合の例	
6. 物質の構造と性質 (まとめ)	73

第5章 物質の状態

1. 状態図	74
2. 気体の法則	76
① 気体とは何か	
② 気体の法則の歴史	
③ 最も適切な式の決め方	
④ 実在気体と理想気体	
3. 状態変化	85
① 一種類の物質のみが容器に入っているとき	
② 混合物が容器に入っているとき	
4. 蒸気圧	89
① 平衡ではなぜ気相の圧力が1つの値しかとりえないのか	
② 蒸気圧と系内で起こることの判定	
③ 具体例	

5. 溶液	92
① 溶解の可否	② 濃度
③ 溶質の平衡……溶解平衡	④ 溶媒の二相間平衡……溶液の性質
6. コロイド溶液	105
① 微粒子が分散する理由	② コロイド粒子を構成する物質
③ コロイド粒子の合体を妨害する要因	④ コロイド溶液の性質
⑤ コロイド粒子の析出	⑥ 界面現象

第6章 基本的な化学反応

1. 酸, 塩基と中和反応	113
① 酸, 塩基, 塩の定義	
② 酸, 塩基の強さの評価方法	
③ 中和反応	
④ $[H^+]$	
⑤ 中和滴定	
2. 酸化還元反応	137
① 酸化・還元の定義	
② 酸化数の定め方	
③ 還元剤と酸化剤	
④ 酸化還元反応式	
⑤ 酸化還元滴定	
3. 沈殿生成反応	152
① どんなときに沈殿が生じるか	
② なぜ K_{sp} や溶解度が塩によって違うか	
③ 沈殿する陽, 陰イオンのペア	
④ 沈殿反応式の組み立て方	
4. 錯イオン生成反応	156
① 錯イオンはどうしてできる	
② 配位子の例	
③ 配位子と錯イオンの形	
④ 代表的な配位子が配位する金属イオン	
⑤ 水溶液中での錯イオン生成反応の考え方	
⑥ 錯化合物の色の原因	

第7章 無機化学反応の系統的理解のために

0. 無機化学反応の学習の仕方	164
1. 無機物質の基本的分類に関する反応	165
① 単体の反応	
② 酸性物質, 塩基性物質	
③ 各物質間の基本的変換関係	
2. 基本的な化学反応	180
① 中和反応	
② 沈殿生成反応	
③ 錯イオン生成反応	
④ 酸化還元反応	
3. 反応の進む理由を考える	186
① 分解反応	
② 平衡移動	
③ 2. と 3. のまとめ	
④ 酸・塩基, 酸化剤・還元剤の強さと反応予測 (補足説明)	
4. 応用	198
① 気体の生成反応	
② 気体検出法	
③ 両性元素の反応	
④ 陽イオン分析	
⑤ 陰イオンの検出	

第1章 化学の基本

1. 自然科学における化学

① 化学は物質を対象とする学問である

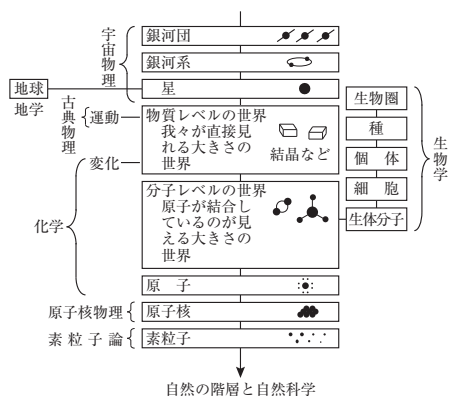
水、空気、木、石、……見渡せば私たちのまわりには、なんと多様な物質が存在していることであろう。しかも、木を燃やせば、あたたかい火とともに木とは似ても似つかぬ灰が残り、土からはいつの間にか草花が生長していくことに見られるように、すべての物質は、消えては生まれ、生まれては消えて、絶えず生成—消滅を繰り返している。永遠に不滅な物質というのは1つとしてないのである。

地球が生まれ、その地球に生命が誕生し、そして遂に、人類が登場した。知的生物である人類は、なぜ物質は生成したり消滅したりするのか、いったい物質とは何なのか、この多様性はどこからくるのかを考え続けてきた。宗教、哲学、……あらゆる方向から人類は物質を探っていった。そして幾多のジグザグを繰り返しながらも、約200年前、遂に、確固とした科学的認識——物質は原子から構成されている——に到達することができた。さらに、地球上には、原子からなる約100種類もの違った元素があることを知った。そして、この元素の多様な離合集散こそ、物質の生成—消滅、多様性をもたらしていることを知るようになったのである。

このように、物質の正体を追いつけてきた人類は、原子という基本粒子を探り当てたことによって、飛躍的に物質についての知識を増大させることができるようになった。現在の化学は、この物質に関する事実や法則を、原子レベルの認識を交えながら明らかにする学問だと言ってよいであろう。

② 自然科学における化学の位置——化学はどういうレベルの問題を扱うか

自然は幾多の階層から成り立っている。私たちから小さい方へ目を向けると、私たちは分子からでき、分子は原子からでき、原子は素粒子からでき、そして素粒子は……と続いていく。一方、大きな方向に目をやると、私たちは地球に含まれ、地球は太陽系に含まれ、太陽系は銀河系に含まれ、銀河系は……と果てしなく続いていく。そして、それら1つ1つの階層は、独自の法則にしたがって、独自の運動を行っている。それら1つ1つの階層



の事実や法則を明らかにするのが自然科学であり、現在では、それらの階層に対応して、宇宙物理、地球物理、化学、原子核物理、素粒子論、生物学などに分かれている。ただ、現在の宇宙物理が最もミクロなレベルの素粒子論と結びついて発展していることに示されるように、各階層を対象とする学問は相互浸透しながら発展してきている。それでも、対象の大きさを問題にするなら、やはり前ページの図のように自然科学を分類することができよう。化学は其中で、だいたい私たちと同じ大きさのレベルから原子のレベルまでの範囲の事柄に関する事実や法則を明らかにする学問だと言ってよいであろう。

③ Micro と Macro

木が燃える、氷が融ける、……私たちが目にする物質のマクロな変化や性質は、必ず原子間、分子間の結合状態の変化など、ミクロな変化や性質と結びついている。だから、物質を対象としている化学では、

- ① 物質のマクロな世界の事実や法則、
- ② 原子、分子、電子などミクロな世界の事実や法則だけでなく、
- ③ マクロな世界とミクロな世界とがどのようにつながっているか

が常に問題になる。化学を学ぶとき、ミクロとマクロの關係に十分に注意を払うことが必要である。

マ ク ロ

例 1. 水素と酸素は 1 : 8 の質量比で反応する。

⇔

ミ ク ロ

$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の反応が起こり、 H_2 と O_2 の質量比は 1 : 16 なので、 $1 \times 2 : 16 = 1 : 8$ の質量比で水素と酸素は反応する。

例 2. 水の沸点は硫化水素に比べて異常に高い。

⇔

液体の H_2O は、 $\text{H}-\underset{\text{H}}{\text{O}}\cdots\underset{\text{H}}{\text{O}}-\text{H}$ のような水素結合を多く形成している。

例 3. 遷移元素の単体の多くは高融点の金属である。

⇔

内殻の d 軌道の不対電子もまた自由電子として働いて、金属結合を強化している。

巻末の図表 1 は、私たちが化学で学習する各内容はどのレベルにあるのかなど、その位置づけと各内容間の相互関係を明らかにしたものである。化学は電子殻の構造から物質の変化におよぶ広い範囲の事柄を扱うわけだから、いろいろなレベルの法則が、また事実が、雑多な感じで出されている場合が多い。1 つ 1 つの事実や法則が、全体の中でどのような位置にあり、他の事柄とどのような関連を持っているのかをしっかりと学ぶことによって、事実や法則の理解を一層深くすることができるであろう。

2. 原子の構造確立の歴史

① 質量保存、定比例の法則

① 自然科学の歴史を学ぶ時に注意すること

T： 質量保存則って何ですか。

S： 反応しても全質量は変化しないということでしょう。

T： この法則を実感することができますか。

S： そりゃー、物質は一定の質量を持った原子からできており、原子と原子がくっついたり離れたりにしているのが化学反応であるから、成り立って当たり前だと思います。

T： でも、木を燃やしたら、熱が出てあとには軽い灰しか残りませんね。質量は熱に変わったと考えたらいけないのですか。

S： 先生、それはないですよ。確かに軽い灰しか残りませんよ。でも、 CO_2 とか H_2O とかが空気中に逃げたから軽くなったのであって、それらをちゃんとかき集めたら質量は保存されているはずですよ。

T： そうですね。でも、燃えたとき CO_2 や H_2O が出ているなんてどうして君は知っているんですか。見えるわけではないですね。ここが大切なんですよ。私たちにとって、空気は常に透明で均一であり、これがいろいろな気体の混合物であるとか、燃えると CO_2 が生じてこの空気に混ざっていくなどということは、なかなか気づくものではないのです。むしろ、木は灰と熱に変わったと考える方が人間の認識にとっては、ずっと当たり前のことであり続けたのです。このことをまず認識しておかないと、質量保存則という人類の科学的認識上の大発見の革命的な意義が見えてこないのです。この質量保存則に限らず、自然科学についての発見や発明の意味を考えると、現在私たちが持っている知識を持ち込まないことが大切です。科学的認識の発見というのはそれまで人類が持たなかった認識の発見であり、その認識は、それ以降はそれらが自由に使われていくため私たちが生きてるとき通常は意識しない空気のような存在になってしまうのです。発見の意味を考えるとというのは、**無から有が生じたときの意味を考えることであり、それは、あくまで、無の時点から理解すべきです。有の時点つまり現在の地点からみたら、これらはいつも当たり前になってしまうのです。**

② 気体の発見

人類にとって、空気つまり気体は実にとらえにくいものだった。実際、固体や液体には色とりどりの物質があるが、空気は全く無色透明であり、どう見ても一種類の物質（つまり元素）としか考えられなかった。固体については錬金術などを通して古くからそれなりに研究がなされていたが、気体については研究しようという考えさえほとんど出てこなかったのである。その転機は、ワットの蒸気機関の発明の頃にやってきた。蒸気という気体の膨張、収縮を通じ

て動力を得るということが大々的に行われるようになると、気体や燃焼についての性質をもっと知る必要が生じてきた。まず、木などの燃焼や石灰石の加熱のときに生じる気体（今でいう CO_2 ）が発見された。石灰石を加熱したときに残る固体（今でいう CaO ）を空气中に放置すると再び石灰石になることにより、空气中にこの気体（ CO_2 ）が存在することもわかった。次に、ローソク、リンで燃焼させたあとの気体を石灰水（ Ca(OH)_2 ）に通じてもおお、気体に残り、その中では生物は生きることができないため、空气中には生物を窒息させる気体、窒素があることも発見された。さらに、金属と酸が反応するときに生じる気体（ H_2 ）なども次々としっかりと分離されて研究されるようになった。

③ 質量保存則の発見

相次ぐいろいろな気体の分離、発見の中で、気体について何かまとまった説明が必要となってきた。そして、この頃になってやっと、空気も視野に入れて反応を考えるという発想が出てきた。ただ化学変化を追っている者にとって、その変化の外面的な姿に目が行きがちになるため、それにともなう量の収支を測定しようとする考え方はなかなか出てこなかった。空気を視野に入れて反応を考え、正確な量の測定を通じて何かを見出そうとしていたのが、フランスのラボアジェであった。空気を視野に入れるためには空気を逃がさないことが必要である。彼はある実験を密閉容器の中で行い、まずは質量の変化を調べてみた。そうすると、容器内で変化が起こり熱の出入りがあるにもかかわらず、密閉容器の全質量は全く変化していないことに気づいた。彼は、このことが他の反応についても成り立つかどうかを知るため、次から次へと実験を重ねた。そして、遂に、化学反応が起こったとき**質量は決してつくり出されたり、失われたりすることはない**ことを明らかにした。この瞬間、人類は、変化における熱と質量の間にくさびを打ち込むことに成功したのである。「化学反応では熱と質量は互いに変換する」という人類が持っていた誤った認識を打ち破るという革命的な業績を残したラボアジェは、当時王権の徴税機関で働いていたため、不幸にも、あのフランス革命の際、ギロチン台にかけられて、この世から去ってしまった。

④ 定比例の法則の発見

ラボアジェは不幸にもこの世から去ってしまったけれど、彼が反応に際し質量が保存されることを示したことは、残された人びとに研究の指針を与えた。つまり、質量をはじめ、正確な量を測定することが非常に大切であることが、化学の分野で初めて認識されるようになったのである（あのニュートンでさえ錬金術を信じ、化学の分野における量の重要性に気づかなかった！）。まず、酸 A と反応する塩基 B の質量比は常に一定であることが明らかにされた。このようなことが、もっと一般的に、つまり、元素 X と元素 Y から X と Y による化合物をつくるときにも成り立つかどうかを調べてみようとする実験を始めた人がプルーストである。ただ、当時では化合物と混合物の関係が十分に理解されていたわけではないので、かなり困難な作業であった。だが、骨の折れる実験を多くの物質について行い、彼は**物質を構成する元素の質量比は常に（場所、合成法などにかかわらず）一定であることを明らかにした**。