

2025 年度入試からの課程への対応について

2025 年度入試から、反応の理論の分野にエンタルピー、エントロピー、ギブズエネルギーという大学で使われている熱力学用語が導入され、熱量データの表記方法や熱化学の計算の仕方が大きく変化しました。その結果、熱化学に関する今日までの入試問題はすべて、そのままでは使えなくなりました。また、反応の進行に関わる要因は従来は「エネルギーと乱雑さ」という用語で考えていましたが、「エンタルピーとエントロピー、さらにギブズエネルギー」で考えるようになりました。そこで、本書の問題文や解説文も、すべてこの新しい課程に対応するものに書き換えました。これで、新しい課程での熱化学の分野のハイレベルな問題にも十分対処できるようになったと思います。皆さんの学習に大いに役立つことを願っています。

今回の改訂にあたり、開成学園の小笹哲夫先生には多くの貴重なご意見をいただきました。それにより本書の内容がよくなり、本書を利用する受験生により役に立つものになりました。本当にありがとうございました。

2025 年 10 月

著 者

2015 年度入試からの課程への対応について

2015 年度入試からの課程の教科書では選択分野がなくなるとともに、「発展」などの形で詳しい説明やトピックスがのせられています。これらの内容が入試問題でどう取り上げられるのか不明であり、いわゆるグレーゾーンが広がっています。ただ、「新理系の化学」では、これらの内容はもともとほとんどのせてあり、ある意味では、文科省がしっかり教える方針に舵を切った結果、「新理系の化学」に近づいたと言えます。ですから、その問題集にあたる本書は新课程にも十分に対応していると言えます。本書をしっかり学べば、新しい課程の入試にも対応ができます。確信をもって本書に取り組んでください。

2015 年 3 月

著 者

増補改訂に際して

本書を出版してからはや 19 年も経ちました。この間、ほう大な入試問題が作られましたが、私は毎年そのほとんどに目を通して、要注意の問題がないかチェックし、また、重要と思われる問題は予備学校での教材に取り入れてきました。ただ、一見すると目新しい問題でも、結局、この 100 選の問題をマスターしておけば、解けることに気づき、改めてこの問題集の生命力の強さに、私自身驚いています。長きにわたり、本書が化学の真の学力をつけようとする皆さんに利用され続けてきたのは、きっと、内容の点でそれなりの理由があったからでしょう。著者としては、本当にうれしい限りです。

とはいうものの、2006 年度入試からは、選択分野ではあるものの、染色、DNA、医薬品など、今までの高校化学になかった分野が入ってきたので、これには新たな対策が必要です。まだ、この分野の入試問題もなく、それゆえに皆さんの不安も大きいでしょう。そこで、今回の改訂では、圧力の単位の $\text{atm} \rightarrow \text{Pa}$ の変換とともに、予想問題を新作して、+a の問題として付け加えることにしました。これで新课程にも対応できるようになったと思います。本書が皆さんの学力向上に役立つことを切に願っています。

2005 年 10 月

著 者

改訂に際して

参考書『理系の化学』を大幅に書き直し、新しく『新理系の化学』として出版したのにも関わらず、『理系の化学』の演習書としての位置づけもあった本書にも改訂の必要があるのかどうかを検討しました。まず、問題の選択や配列、さらにその解説については、当時、十分に検討したこともあって、幸いにも、今その改訂は必要ないという結論に達しました。ただ、分離分割方式が定着するにともない、後期試験には、大学の研究者的発想が色濃く出ている問題も出されるようになってきました。もちろん、本書で学んだ学力さえあれば、これらの問題でもなんとかものにする事ができるはずですが、どう手をつけたらよいのかと悩んでいる人もいます。そこで、このような後期試験で出た問題の例と解説を2,3つけ加えることにしました。問題数は $100 + a$ となるのですが、そのままタイトルでは100題としておきます。

諸君の化学の学力向上に、少しでも本書が役立てば、筆者にとって、これほどうれしいことはありません。そのためにも、解説を繰り返し読んでそのときに学んだ考え方をいろいろな場面で生かす工夫をしてください。諸君の健闘を祈っています。

1991年6月

著者

旧版の序

前著『理系の化学』を書くに際し、

- ①高校での化学をより理論的に、また見通しのよいようにまとめ直すこと
- ②大学の教官が入試問題を作るときに背景として持っている見方を高校生にわかる範囲で明らかにすること
- ③いろいろな問題でバラバラに問われている内容を化学の学習の流れの中へ自然に組み込んでいくことによって、それら問題の中で問われている事柄の化学全体の中での位置や意味を明らかにすること

などに留意した。その努力のかいがあつてか、『理系の化学』を読んで、「今までの疑問がすっかりと消えた」「化学は暗記でないことがわかった」というようなうれしい便りをもらうことができた。しかし一方で、「たとえば異性体の求め方などはなるほどよくわかったが、有機物Xの構造決定の問題を解く際、どう使えばよいかわからない」「ある記述は“異常”に詳しいが、なぜこう詳しくするのか」「結局、どこが入試に出るのか、そしてどこを覚えたらよいのか」「自分の目指す大学は思考型の問題が多いといわれるが、どんな問題を解けばその力がつくのか」などの感想も聞いた。これらは、結局、入試問題を解くときに『理系の化学』で得た知識をどう生かせばよいのかという疑問であろう。実際、どんなによいといわれる参考書でもただ読み返しているだけでは、なかなか理解は深まらないし、すぐに問題が解けるようになるわけではない。こんなとき、その中に書かれている内容が問題形式で与えられているならば、その問題を解く過程で、自分が理解していたつもりだったのに本当はそうでなかった部分が発見できたり、読み流していたことに実は重要な意味があるのだということがわかったりする。そして、参考書に書かれている内容の理解を平面的なものから、立体的、構造的に発

展させていくことができる。何度も参考書を読み返して理解を深めようとする、問題にされたものを解いてみる、これらはすべての学習における車の両輪である。そこで、『理系の化学』で学んだ知識を生かすためにも、問題集が必要なのではないかと思うようになった。

ところで、問題というのは単純に言えば、「与えられた条件を変形して何かを求めさせるもの」であるから、その変形の仕方、つまり解への道筋はたいていいく通りもある。したがって、問題に対する解説も、出題した大学の先生の背景にある考え方から全面的に明らかにしていく方法、それぞれの問題に対する最短距離の解き方を示していく方法、とにかく解さえ得ればよいという（いわゆる受験技術的な）立場からの方法などいろいろである。しかし、本当の学力をつけるには、場当たりの解法を学んでいてはいけない。数学、物理、その他自然科学に共通する最も原則的で論理性のある解法を身につけることが必要である。私は、そのような論理性がありそれ故に最も simple な解法を、いろいろな化学入試問題に対して検討し、新しい解法を開拓してきた。この際、それらを諸君に示してみようと思った。

以上のようなことをふまえて、次の点を目標においてこの問題、解説集を作成した。

- ①過去十数年間の問題を基本的にすべて調べ上げて整理し、思考型の問題ばかりを集める。思考型はこれ1冊で完全とみなせるものにする。
- ②問題は、長文で総合力が必要なものをできるだけ多くする。
- ③解法を示すとき、どういう理由でその道すじをとるようになったのかをできるだけ明らかにする。その解法は、思いつきや主観の入らない、首尾一貫した論理の明快なものとする。

このようにしてでき上がったのが本書である。全力を尽くして書き上げたつもりであるが、私の力不足のため意味がわかりづらい所や飛躍を感じる所がやはりあると思う。それらは、今後諸君の意見を参考にして改善していきたい。しかし、少しわからない所があったからといってすぐに放棄してはいけない。諸君が必死になって目指している大学、その門をくぐり抜けたあと、飛躍だらけの数式がズラッと並んだ参考書や論文と対決しなくてはならないのだ。そのとき「クソ！ こんなもんでツブされてたまるか!!」と気迫を持ってウンウンうなりながら、1つ1つ論理的に筋道を立てて追っていくことが大切だ。自然科学は論理性で組み立てられている。それを学ぶ道はただ一つ、論理的にツメていくことだ。そうすれば、必ずわかるようになるはずだ。その確信を持って、すぐに放棄せず論理的に粘りづよくやり抜くこと、これが本当に大切なのである。また、特に君たち若い世代にとって、未来は常に見通しの立たないものであり、目の前の困難はあたかも絶対につき破れない壁のように立ちはだかって見えるであろう。しかし、このような未来に対する不安を抱きつつも、「必ずつき破れる」いや「つき破るんだ」と、決してくじけずにやり抜くことを通して君たちの青春は輝いていくのだと思う。ガンバレ！

1986年7月

著者

本書の利用法

1. ①～⑩⑩の問題の配列はほぼ『新理系の化学』（駿台文庫刊）の順にしてある。解説の最初にある「㊦（上）p.128」などの表示は、その問題と関係する説明が『新理系の化学（上）』のp.128に載せていることを意味している。本書の解説は『新理系の化学』とは独立にしてあるので同書を持っていない人は無視してよいが、持っている人はその対応した頁の記述をあわせて読むとより深く理解が進むであろう。
2. 問題数は100題あるが、そのほとんどが長文で設問が多いため、全設問数はおそらく1000に近いと思われる。①から順に全問をやれば完璧に近い力がつき、その方がよいに決まっている。ただ、時間がなかったり、学力が追いつかなかったり、あるいはある分野で特に難問が出る大学を受けるような場合は、強化したい分野の数題から十数題に限定して、解説を何度も読み返しながらその分野を完全にマスターして自信をつけるとよい。これだけでも十分な効果が出てくるであろう。（そういう良問が選んである！）
3. まず、自分で解答を書こうとすることが大切である。その上で本書の解答や解説を読むことにしよう。たとえ全問正解でも、解説を必ずしっかりと読んでほしい。解への道は多様であるからみなさんの解法と本書の解法はたいてい一致しないはずである。そのとき、みなさんの解法と本書の解法のどちらがよいのかを対決させないと、進歩はない。もし本書の解法がよいになったら、何日か後に、本書の解法に従って解いてみるとよい。そのときよいと思った解法通りに解けるであろうか。よい解法があることを知っていることと、その解法が自分の身についていることは全く別であることに注意しよう。身につけるところまでいかなければ、おぼろげに知っていることが問題を解くときの迷いにつながり、むしろ有害になることを忘れないでほしい。
4. もし手も足も出ない問題であつたら、解くのをやめて解説を読めばよい。難しい問題というのは、たとえ解説を読んでも自分で解けるようにはなかなかならないものである。本書の問題の多くはそのような問題であるので、解説を読むことに抵抗をもたず、参考書のつもりで繰り返し読もう。そして別の日に再度アタックしてみよう。

目 次

第1章 化学の基本

1. 原子量	2
2. モル計算	4

第2章 原子の構造と化学結合

3. 原子スペクトル, 化学結合	6
4. 化学結合の種類	8

第3章 化学結合と物質の構造

5. 単位格子-1	10
6. 単位格子-2	12
7. 単位格子-3	14
8. 電子式と分子の形	16
9. 分子間の引力	18

第4章 物質の状態

10. 状態変化-1	20
11. 状態変化-2	22
12. 気体の法則-状態の確定	24
13. 気体の法則の使い方	26
14. 気液平衡の判定	27
15. 実在気体	28
16. 塩の溶解平衡	30
17. 溶解度と凝固点降下	32
18. 気体の溶解平衡	34
19. 希薄溶液の蒸気圧	36
20. 希薄溶液の性質-1	38
21. 希薄溶液の性質-2	40
22. 希薄溶液の性質-3	42

第5章 基本的な化学反応

23. $[\text{H}^+]$ の 計 算	44
24. 中 和 滴 定	46
25. 指 示 薬	48
26. 酸 化 還 元 滴 定	50
27. 酸 化 還 元 反 応	52

第6章 無機反応の整理

28. 単 体	54
29. 気体の発生と検出	56
30. 塩 の 検 出	58
31. 陽 イ オ ン 分 析	60
32. 陽イオン, 陰イオン分析	62
33. 塩 X の 決 定	64

第7章 化学反応の理論

34. 熱 化 学 計 算-1	66
35. 熱 化 学 計 算-2	68
36. 化学反応を進める要因	70
37. 反応進行可否の判断, 比熱計算	72
38. 反 応 速 度-1	74
39. 反 応 速 度-2	76
40. 触媒濃度と速度定数	78
41. 平 衡 移 動	80
42. 気 体 平 衡-1	82
43. 気 体 平 衡-2	84
44. 酸 の 電 離 平 衡	86
45. 酸 の 混 合 水 溶 液	88
46. 酸と塩基の混合水溶液	90
47. 難溶性塩の溶解平衡	92
48. 陽イオン分析の理論的考察	94

第8章 電 気 化 学

49. 電 池 の 原 理	96
50. 標 準 電 極 電 位	98
51. い ろ い ろ な 電 池	100
52. 電 気 分 解	102
53. 食 塩 水 の 電 気 分 解	104

第9章 元 素 別 各 論

54. 炭 酸 塩	106
55. ア ル ミ ニ ウ ム	108
56. ケ イ 素	110
57. 鉄	112
58. 銅	114
59. 銀	116
60. 窒 素	118
61. リ ン	120
62. 硫 黄	122
63. 17 族	124

第10章 有 機 化 学

64. C_nH_{2n} の異性体	126
65. 酸化開裂によるアルケンの構造決定	128
66. 不飽和結合への付加	129
67. X の決定 - 数式の利用	130
68. $C_4H_{10}O$ の異性体	131
69. アルコールの構造決定	132
70. 脂肪族の構造決定	133
71. X の 構 造 決 定	134
72. エステル合成法と実験	136
73. エステル X の決定	138
74. ベンゼン環の反応 - 1	139
75. ベンゼン環の反応 - 2	140
76. X の 決 定 - 1	141

77. X の 決 定-2	142
78. X の 決 定-3	143
79. X の 決 定-4	144

第11章 天然有機化合物, 合成高分子

80. 糖 の 定 量	145
81. 糖 の 異 性 体	146
82. X の 分 子 量 の 決 定	148
83. ア ミ ノ 酸	149
84. アミノ酸の電離平衡	150
85. ジペプチドの異性体	151
86. タンパク質, 酵素	152
87. 油 脂 , 石 け ん	154
88. 油 脂	156
89. 有 機 工 業 化 学	157
90. 高 分 子 の 単 量 体	160
91. 高 分 子 化 合 物 の 決 定	161
92. イ オ ン 交 換 樹 脂	162
93. 高 分 子 に 関 す る モ ル 計 算	164

第12章 実 験 操 作 法

94. 実験-基 本 操 作	165
95. 実験-気 体 発 生	166
96. 実験-滴 定	168
97. 実験-有機化合物の合成	170
98. 実験-蒸 留	172
99. 実験-不 純 物 の 分 離	174
100. 実験-物 理 化 学	176

第 13 章 追加問題, 後期・論述対策 (a1 ~ a11)

出 典 一 覧	204
解 答	別冊

問題 1 ~ 100

第 1 章	化学の基本	2
第 2 章	原子の構造と化学結合	6
第 3 章	化学結合と物質の構造	10
第 4 章	物質の状態	20
第 5 章	基本的な化学反応	44
第 6 章	無機反応の整理	54
第 7 章	化学反応の理論	66
第 8 章	電気化学	96
第 9 章	元素別各論	106
第10章	有機化学	126
第11章	天然有機化合物, 合成高分子	145
第12章	実験操作法	165

5

〈単位格子－1〉

次の文を読んで問いに答えよ。ただし、アボガドロ定数 $=6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、原子量は $\text{Ar}=40$ 、 $\text{K}=39$ 、また $(5.25)^3=145$ 、 $(5.43)^3=160$ 、 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ 、円周率 $\pi=3.14$ として計算せよ。

ケイ素(Si)は結晶内でダイヤモンドと同じ原子配列をとり、その電気伝導率は絶縁体と金属の間を示す。アルゴン(Ar)は -253°C で単位格子の一辺の長さ 0.543 nm の立方最密構造(面心立方格子ともいう)の結晶になる。カリウム(K)の結晶は単位格子の一辺の長さ 0.525 nm の体心立方格子である。なお、 $1 \text{ nm}=10^{-9} \text{ m}=10^{-7} \text{ cm}$ である。

問1 Si, Ar, Kの結晶中の一原子に注目したとき、最も近い距離にある原子はそれぞれ何個か。

問2 Si, Ar, Kの結晶中ではたらいっている主な結合、力の名前を記せ。

問3 Si, Ar, Kの結晶中ではたらいっている主な結合、力の大きなものから順に並べよ。

問4 Siのような電気的性質を持つ物質を何と呼ぶか。

問5 Arの原子間にはたらくような力で結合している結晶を何と呼ぶか。

問6 ArとKの結晶の単位格子は、それぞれ何個の原子を含むか。

問7 原子を変形しない球と考え、隣りあう原子と原子とが密接していると仮定すれば、ArとKの原子半径[nm]はそれぞれいくらか。計算式も書け。

問8 ArとKは原子番号が1つしか違わないにもかかわらず原子半径はかなり異なっている。電子配置に注目してこの原因を推定してみよ。

問9 ArとKの結晶の密度を求めよ。答えは小数点以下第2位まで単位とともに書け。

問10 Siの充填率(<1)はいくらか。

(新潟大、問10は自作)

☞ (上)p.47～51

結晶の単位格子について問われることはほぼ以下のよう
にまとめられる。

(i) 単位格子内の原子間の幾何学的関係

配位数、原子半径と単位格子一辺の長さの関係、充填率、イオン半径比

(ii) 単位格子内の量と結晶のマクロな量との関係

単位格子はその名の通り結晶の単位となる格子であるから、この単位が多数集まったのが私たちが目にする結晶とみなせる。したがって、単位格子内で考えられる量($Q_{\text{単位格子}}$)をマクロな物体を構成する単位格子の数(N)倍するとマクロでの量($Q_{\text{マクロ}}$)になる。

$$Q_{\text{マクロ}} = Q_{\text{単位格子}} \times N \quad (Q: \text{g, 個, cm}^3, \dots)$$

そこで、密度などの値では、

$$X_{\text{マクロ}} = X_{\text{単位格子}}$$

(X : 密度 $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)$, 組成比 $\left(\frac{\text{個}}{\text{個}}\right)$, 充填率 $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3}\right)$, ...) の関係が成り立っている。

以上の点に留意しつつ、問題[5]～[7]の解法を示そう。

問1 配位数を求めさせる問いである。これに答えるためにはもちろん、単位格子が自分で描けなくてはならない。図1のダイヤモンド型の[4]、図2の体心立方格子の[8]はすぐにわかるだろう。

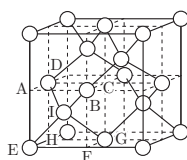


図1

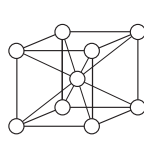


図2

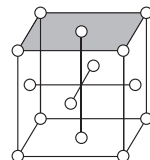
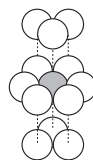


図3

図3の面心立方格子では、例えば[]の面心点にある原子は面内の4つの原子と接触している。格子は等方的なので、この原子を含む面はあと2つある。よって $4 \times 3 = [12]$ 個と接触している。あるいは、最密構造では、同一平面で6個、上下各3個と接触しているから $6 + 3 \times 2 = [12]$ 個と求めることもできる。

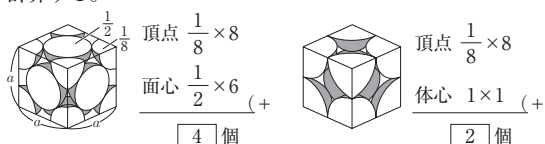


問2, 3, 5 Arなどの分子間には^{問2}ファンデルワールス[]が働いて^{問5}分子(性)結晶[]ができる。この引力は非常に弱く、これらの結晶の融点や沸点は低い。一方、共有結合、金属結合、イオン結合を比べて、一般的にどれが最も強いということとはできないが、具体的な物質中のこれらの結合の強弱は融点や沸点から判断できる。Kは典型元素であるから、その結晶中での^{問2}金属結合[]はそれほど強くないはずである。実際、1族の結晶の融点は 100°C 前後である。Siは周期表でCの下位に位置するから、ダイヤモンドと同じ構造をもった^{問2}共有結合[]による結晶をつくる。よって、

ダイヤモンドほどではないにしろかなり融点は高いと予想できる。⇒ $^{\text{III}}[\text{Si} > \text{K} > \text{Ar}]$

問4 金属の電気伝導性は温度を上げると低くなる。これは、温度を上げると原子の振動が激しくなり、自由電子の移動が妨げられるからである。ところが、Siの単体の温度を上げると共有電子対の一部の電子が励起して自由電子のようになり、その導電性が大きくなる。このような性質をもったものを「半導体」という。

問6 図2, 3から球の数を数えると、それぞれ9個、14個ある。しかし、本問では単位格子、つまり立方体内を考えている。したがって、下のような図から合計の粒子の数を計算する。



問7 面心立方格子では、立方体の面の対角線上で3つの球が接触している。よって、単位格子の一边を a とすると、
正方形の対角線 $= 4r = \sqrt{2}a$

$$r_{\text{Ar}} = \frac{\sqrt{2}}{4}a = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.543 \approx \underline{0.192} \text{ nm}$$

体心立方格子では、立方体の体対角線上で3つの球が接触している。よって

$$\text{立方体の体対角線} = 4r = \sqrt{3}a$$

$$r_{\text{K}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 0.525 \approx \underline{0.227} \text{ nm}$$

問8 結晶中の原子間距離 l は、(i)原子の最外殻が何殻であるかと、(ii)原子間の結合の強さによって決まる。Ar, Kで考えると、 $\text{Ar} = \text{K}^2\text{L}^8\text{M}^8$, $\text{K} = \text{K}^2\text{L}^8\text{M}^8\text{N}^1$ であるから、原子の大きさはKの方がはるかに大きいと考えられる。一方、結合力からすると、ファンデルワールス力 < 金属結合であるから、K原子間はAr原子間より接近する。したがって、この例では、(i)の効果が(ii)の効果を上回ったため、 $l_{\text{K-K}} > l_{\text{Ar-Ar}} \Rightarrow r_{\text{K}} > r_{\text{Ar}}$ となったと考えることができる。

問9 固体物質の密度はふつう g/cm^3 の単位で与えられる。したがって、単位格子の密度は格子の g を cm^3 で割れば得られる。もちろん、こうして求められた格子の密度はマクロに測定された密度と一致する。さて、単位格子の g を求めるには、粒子(原子、イオン)の1個の g と単位格子中の粒子の数が必要である。それには、原子量(M)とアボガドロ定数(N_A)がなくてはならないし、問6で示した粒子の数(b)の数え方ができなくてはならない。単位格子の体積は格子の一边の長さ a が与えられていれば a^3 となるが、原子間距離などが与えられているときは問7で示したような方法で a をまず求めなくてはならない。以上をまとめると、

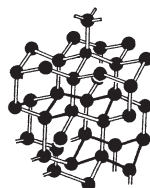
$$\text{単位格子の密度} = \frac{M}{N_A} \left| \times b \right| \times \frac{1}{a^3} \left| \right| = \text{結晶の密度} \quad \left(\begin{array}{l} \text{ミクロ} \\ \text{原子1個} \\ \text{の} g \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} \text{単位格子} \\ \text{の} g \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} \text{単位格子} \\ \text{の密度} \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{l} \text{マクロ} \end{array} \right)$$

という式が得られる。密度に関する問題は、上式を使えば必ず解くことができる。

$$\begin{aligned} d_{\text{Ar}} &= \frac{40}{6.0 \times 10^{23}} \times 4 \times \frac{1}{(5.43 \times 10^{-8})^3} \\ &= \frac{40 \times 4 \times 10}{6 \times 160} \approx \underline{1.67} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \\ d_{\text{K}} &= \frac{39}{6.0 \times 10^{23}} \times 2 \times \frac{1}{(5.25 \times 10^{-8})^3} \\ &= \frac{39 \times 2 \times 10}{6 \times 145} \approx \underline{0.90} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \end{aligned}$$

問10 ダイヤモンド型の単位格子は図1に示されている。

私たちがよくみかける右図のような構造を 45° の角度から眺め、立方格子になるように原子を取り出したのが図1である。充填率は



$$\frac{\text{原子の合計の体積}}{\text{単位格子の体積}}$$

で与えられる。よって、単位格子一边の長さ a を使った原子1個の体積と、単位格子内の原子の数をまず求める必要がある。図1のABCDEFGHで示される単位格子の $\frac{1}{8}$ の立方体を考えよう。この立方体の内部の点Iにある原子はB, D, E, Gの原子と接触しているから、 $\text{IB} = \text{ID} = \text{IE} = \text{IG}$ である。つまり、Iはこの立方体の中心に位置している。よって、原子半径を r とすると

$$\text{体対角線の長さ} = 4r = \frac{a}{2} \times \sqrt{3}$$

$$\text{より } r = \frac{\sqrt{3}a}{8} \text{ となる。}$$

一方、図1の単位格子中には、

$$\underbrace{\frac{1}{8} \times 8}_{\text{頂点}} + \underbrace{\frac{1}{2} \times 6}_{\text{面心}} + \underbrace{1 \times 4}_{\text{内部}} = 8 \text{ 個}$$

の原子がある。よって、充填率は

$$\frac{4}{3}\pi \times \left(\frac{\sqrt{3}a}{8} \right)^3 \times 8 \times \frac{1}{a^3} \approx \underline{0.34}$$

となる。この値は、最密構造の0.74、体心立方格子の0.68と比べてはるかに小さい。また、体心立方格子が8配位でその充填率が0.68に対し、4配位のダイヤモンド型の充填率がちょうどその半分の0.34になっている。なるほど図1のダイヤモンド型の単位格子は8個の体心立方格子の単位格子を集め(この中には $2 \times 8 = 16$ 個分の原子がある)、これらの中からすべてを4配位になるようにして半分の原子、つまり8個分を抜き去ったものになっている。またダイヤモンド型の充填率が小さいというこの計算結果から、ダイヤモンド型と同じ4配位の構造をもつ氷がすき間の多い構造であることもわかるであろう。

10

〈状態変化－1〉

図 a のように、漏れることなく滑らかに動くシリンダーが左右に分割された箱にはめ込まれている。左右の温度 T_A , T_B は独立に調節することができる。今、ピストンをシリンダー内の左右の容積が等しいように ($V_A = V_B = V_0$) 中央に止めて動かさないようにし、弁 A, B を開いて全体を排気して空気を除去した後、左側にメタノール、右側にエタノールを入れ、それぞれ飽和蒸気で満たす。メタノールとエタノールの飽和蒸気圧の温度変化は図 b の通りである。飽和蒸気圧以下の圧力の蒸気は理想気体として振る舞い、また凝縮して生じる液体の体積は無視でき、さらに過飽和の現象や物質の分解は起こらないものとする。以下の問いに答えよ。答えの数値は下の解答群の中から最も近いものを選び、その数値の記号(ア, イ等)を記せ。

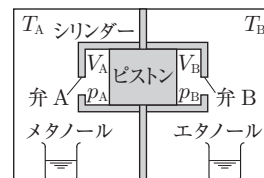


図 a

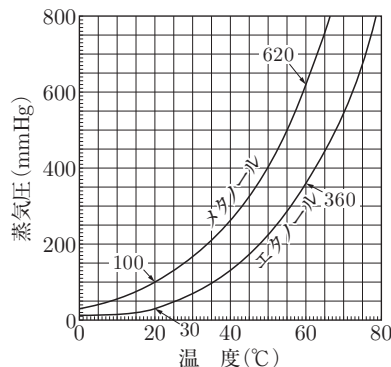


図 b

問1 温度 T_A , T_B を共に 60°C にした後、弁 A, B を共に閉じ、ピストンを可動にすると、ピストンは容積 V_A が V_0 の何倍になったところで止まるか。またこの時、左側のシリンダー内の圧力 p_A は何 mmHg になるか。

問2 温度 T_A , T_B を共に 20°C にした後、弁 A, B を共に閉じピストンを可動にすると、ピストンは容積 V_A が V_0 の何倍になったところで止まるか。またこの時、圧力 p_A は何 mmHg になるか。

問3 温度 T_A , T_B を共に 60°C にした後、弁 A, B を共に開いたままピストンを可動にすると、ピストンは容積 V_A が V_0 の何倍になったところで止まるか。またこの時、圧力 p_A は何 mmHg になるか。

問4 温度 T_A , T_B を共に 60°C にした後、弁 A, B を共に閉じ、さらに T_A , T_B を共に 100°C にしてピストンを可動にすると、ピストンは容積 V_A が V_0 の何倍になったところで止まるか。またこの時、圧力 p_A は何 mmHg になるか。

問5 温度 T_A , T_B を共に 60°C にした後、弁 A, B を共に閉じる。ピストンを可動にしてもピストンが動かず中央に止まっているようにするには T_B をさらに何 $^\circ\text{C}$ にすればよいか。

問6 温度 T_A , T_B を共に 60°C にした後、弁 A, B を共に開いたままにする。ピストンを可動にしてもピストンが動かず中央に止まっているようにするには T_B をさらに何 $^\circ\text{C}$ にすればよいか。

(解答群) (ア) 0 (イ) 0.28 (ウ) 0.76 (エ) 1.24 (オ) 1.27 (カ) 1.43
(キ) 1.72 (ク) 2 (ケ) 50 (コ) 70 (サ) 73 (シ) 103
(ス) 300 (セ) 360 (ソ) 490 (タ) 550 (チ) 620 (ツ) 830

(名古屋工業大)

☞ (上)p.74, 85, 86, 89, 90

気体の法則、蒸気圧などを使う問題に接したとき、まず内部の状態を確定しなくてはならない。液体状態なら気体の法則なんてもちろん使えるはずがないからである。ところで、内部の物質が1種類の場合、内部の状態は状態図を使えばたちどころに判断できる。一方、他に液化しにくい

気体が入っているときはすべてが液化することはないのだから、液化しやすい気体の蒸気圧の値を使って気液平衡ができるかどうかの判断をすることが内部の状態を確定する際のポイントになる。

本問では、ピストンの左右は、それぞれ CH_3OH と $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の1種類の物質のみで構成されている。したがっ

て、各間の条件下でのピストン左右の内部の状態は、状態図から簡単に判断できる。本問には状態図は与えられていないが、蒸気圧曲線がある。蒸気圧曲線は状態図における気液平衡線であったので、この線が状態図の必要な部分を与えていると考えればよい。すなわち、蒸気圧曲線より上が液体、下が気体を示す領域である。

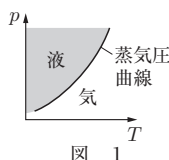


図 1

問1 ピストン内の圧力はそれぞれの物質が気液平衡を形成しているときの圧=蒸気圧であるから図2の1, 1'の値である。

$$p_A = 620 \text{ mmHg}$$

$$p_B = 360 \text{ mmHg}$$

弁を閉じてからピストンを可動にすると $p_A > p_B$ であるからピストンは右へ移動し、 p_A は1より1'へ向かって減少してい

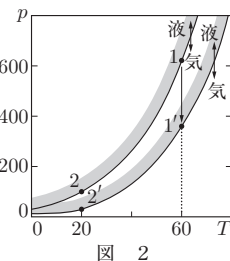


図 2

く。ただし、Aの体積は2倍以上にはなり得ないので、 p_A は $\frac{620}{2} = 310 \text{ mmHg}$ 以下になることはない。一方、B内ですべてが気体なら、ボイルの法則に従って p_B が増加していく。しかし、状態図より $p_B > 360$ ではBがすべて液体のときでないと存在しない。だから、すべてが液化するまでは圧縮された分だけ液化が起こり、 $p_B = 360$ のままである。よって、 $p_A = 360 = p_B (> 310)$ になった1'のとき、ピストンは止まる。このときのAの体積は、Aがすべて気体のままで、かつ物質質量一定、 T 一定で変化したこと、Aについてボイルの法則を適用すれば求まる。

$$\left\{ \begin{array}{l} p_A = 620 \\ V_A = V_0 \end{array} \right. \xrightarrow[T \text{一定}]{\text{mol一定}} \left\{ \begin{array}{l} p_{A'} = \boxed{360} \text{ (a)} \text{ mmHg} \\ V_{A'} \end{array} \right.$$

$$620 \times V_0 = 360 \times V_{A'}$$

$$\frac{V_{A'}}{V_0} = \frac{620}{360} \approx \boxed{1.72} \text{ (a)}$$

問2 問1と同じ操作であるが、 20°C であることが違っている。まず、ピストンを固定していた段階では図3の2, 2'の状態、すなわち

$$p_A = 100 \text{ mmHg},$$

$$p_B = 30 \text{ mmHg}$$

である。ピストンを可動にすると、 $p_A > p_B$ よりAが膨張し、 p_A は減少するが、Aの体積は2倍以上にならないので、 $p_A = \frac{100}{2} = 50 \text{ mmHg}$ 以下にはならない。そこで、B内はすべて液化し、液体のエタノールにかかる圧が 50 mmHg になったところ(図3の2'')で $p_A = p_B$ となりピストンは止まる。よって

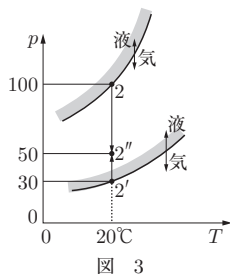


図 3

$$p_A = \boxed{50} \text{ (a)} \text{ mmHg}, \quad \frac{V_{A'}}{V_0} = \boxed{2} \text{ (a)}$$

問3 弁を開いたままピストンを可動にすれば、A, B内の圧は、常にそれぞれの蒸気圧の値(図2の1, 1')を示す。

$$p_A = 620 \text{ mmHg}, \quad p_B = 360 \text{ mmHg}$$

よって、常に $p_A = \boxed{620} \text{ (a)} > p_B = 360$ が成り立つから、ピストンは完全に右の位置に移動して止まる。

$$\frac{V_{A'}}{V_0} = \boxed{2} \text{ (a)}$$

Aでは V_0 だけ体積が増すが、メタノールが気化して $p_A = 620$ を保っている。Bでは V_0 だけ体積が減少するが、エタノールが液化して $p_B = 360$ を保つことになる。

問4 60°C で弁を閉じた

時点では $p_A = 620 \text{ mmHg}$,

$p_B = 360 \text{ mmHg}$ である。

まず、 V 一定で 100°C

にすると、それぞれ $p =$

kT に従って圧が増す。

この圧は、蒸気圧曲線

が温度とともに急激に

変化することから考え

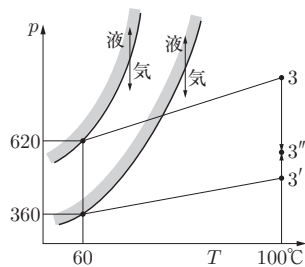


図 4

て、 100°C における蒸気圧よりもはるかに小さいと予想してよい。つまり、図4の3, 3'になる。よって、A, B内はすべて気体であり、かつピストンを可動にしたとき、図4の3''で $p_A = p_B$ となってピストンが止まり、この間AがBを圧縮しても一切液化が起こらないと考えてよい。ならば、A, Bいずれにも気体の法則が適用できる。それぞれモル一定で変化したのでボイル・シャルルの法則が適用される。この時の圧を p とすると次の式が得られる。

$$\text{Aについて} \quad \frac{620 \times V_0}{333} = \frac{p \times V_A}{373}$$

$$\text{Bについて} \quad \frac{360 \times V_0}{333} = \frac{p \times (2V_0 - V_A)}{373}$$

$$\therefore \frac{2V_0 - V_A}{V_A} = \frac{360}{620} \quad \frac{V_A}{V_0} \approx \boxed{1.27} \text{ (a)}$$

$$p = \frac{373}{333} \times 620 \times \frac{V_0}{V_A} = \frac{373}{333} \times \frac{620}{1.27} \approx \boxed{547} \text{ (a)} \text{ mmHg}$$

問5 60°C で弁を閉じると $p_A = 620 \text{ mmHg}$, $p_B = 360 \text{ mmHg}$ となる。Bの温度を上げて $p_B = 620 \text{ mmHg}$ にすれば、ピストンは動かない。このとき、Bのみが変化したが、B内ではモル一定、 V 一定で変化する。

$$\frac{p_B \cdot V_B}{T_B} = \frac{p_{B'} \cdot V_{B'}}{T_{B'}} \quad \frac{V_B = V_{B'}}{T_B = T_{B'}} \Rightarrow \frac{p_B}{T_B} = \frac{p_{B'}}{T_{B'}}$$

$p_B = 360$, $T_B = 333$, $p_{B'} = 620$ を代入すると

$$T_{B'} = \frac{620}{360} \times 333 = 573.5 \text{ K} \Rightarrow \boxed{300} \text{ (a)} ^\circ\text{C}$$

問6 弁を開いたままにすると、 p_A , p_B はどちらもその温度における蒸気圧の値になる。Aの温度を 60°C にするなら $p_A = 620 \text{ mmHg}$ は決まる。よって、 $p_B = 620 \text{ mmHg}$ になるような温度にBをもっていけばピストンを不動にできる。すなわち、図5の4'の位置の温度 $\boxed{73} \text{ (a)} ^\circ\text{C}$ にする。

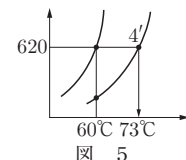


図 5

13

〈気体の法則の使い方〉

温度 T [K] で、圧力 P_1 [Pa] のヘリウムを充填した容積 V [L] の容器 A がある。この A を図のように触媒をわずかに含む一定温度に熱した真空の反応管 B と接続する。コック C を開いてヘリウムを B に導入すると、圧力は P_2 [Pa] になった。ヘリウムを A および B から除いたのち、コック C を閉じて A に T [K] で、全圧 P_3 [Pa] の一酸化炭素と水素の混合気体(体積比 1 : 2)を充填する。コック C を開いて、前と同じ温度に熱してある B に混合気体を導入し、メタノール合成反応

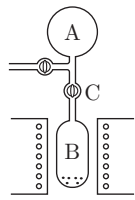


を行った。ただしコック C は開いたままである。

ある反応時間ののち、全圧を測定したところ P_2 [Pa] になっていた。以下の設問(1)~(3)に答えよ。ただし、反応物(一酸化炭素、水素)および生成物(メタノール)はすべて理想気体とみなし、また容器 A、B の温度は常に一定と考える。気体定数は R とする。

- (1) 上の実験でヘリウムは反応管 B の中に何 mol 導入されたか。
- (2) 生成したメタノールは何 mol か。
- (3) 生成したメタノールの分圧はいくらか。

(北海道大-改)



☞ (上)p.79

系は明らかに気体のみから成り、かつモル変化を伴い、さらに異なる温度、体積が与えられているので、 $PV = nRT$ を使って解くことにしよう。

He の全物質量 (mol) を x 、コック C を開いたとき A に残っていた He を x_A 、B 内に入った He を x_B とし、さらに B の体積を V_B 、温度を T_B としよう。次の式が得られる。

$$\begin{cases} PV = xRT & \cdots \cdots \textcircled{1} \\ P_2 V = x_A RT & \cdots \cdots \textcircled{2} \\ P_2 V_B = x_B RT_B & \cdots \cdots \textcircled{3} \end{cases} \quad (x_A + x_B = x)$$

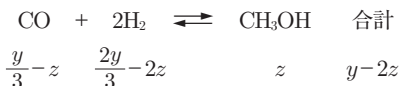
次に、CO と H_2 の混合気体の物質量を y 、反応後の A、B 内の物質量をそれぞれ y_A 、 y_B とする。

$$\begin{cases} P_3 V = y RT & \cdots \cdots \textcircled{4} \\ P_2 V = y_A RT & \cdots \cdots \textcircled{5} \\ P_2 V_B = y_B RT_B & \cdots \cdots \textcircled{6} \end{cases}$$

(1) x_B は③式で与えられる。しかし、 V_B 、 T_B が不明であるから③からは x_B は求まらない。一方、 $x_B = x - x_A$ に注目すると、①、②より x_B は求まる。

$$x_B = x - x_A = \frac{V}{RT} (P_1 - P_2)$$

(2) 生成した CH_3OH の物質量を z とすると、次のように



反応後の物質の量が与えられる。したがって、

$$\text{反応後の全物質量} = y_A + y_B = y - 2z$$

この中で、 y と y_A は④式、⑤式より求められるが、 y_B は⑥

式で V_B 、 T_B が不明であるから得られない。そこで残された①~③式をみると、③式は⑥式と同じであることがわかる。つまり $y_B = x_B$ である。ならば、 y_B は(1)ですでに求めている。以上より

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{2} (y - y_A - y_B) \\ &= \frac{1}{2} \times \frac{V}{RT} (P_3 - P_2 - P_1 + P_2) = \frac{V(P_3 - P_1)}{2RT} \end{aligned}$$

なお、反応後 P_2 になったということが反応後の物質量が He の物質量 x と等しいことを示すことに気づけばもう少し速く解けるであろう。

$$\begin{cases} PV = z_A RT & \cdots \cdots \textcircled{7} \\ PV_B = z_B RT_B & \cdots \cdots \textcircled{8} \end{cases} \quad (z_A + z_B = z)$$

の P を求める。これらの式は②式、③式と似ており、また①式より x 、(2)より z がすでに得られている。まず②式と⑦式、③式と⑧式より

$$x_A = \frac{P_2}{P} z_A, \quad x_B = \frac{P_2}{P} z_B$$

という式を導こう。そうすると、

$$x = x_A + x_B = \frac{P_2}{P} (z_A + z_B) = \frac{P_2}{P} z$$

が得られる。 x 、 z を代入して P が求まる。

$$P = \frac{z}{x} \times P_2 = \frac{(P_3 - P_1) P_2}{2 P_1}$$

なお、コック C を開いたとき、He が x [mol] 入っていて P_2 [Pa] であったから、同じ条件下で z [mol] ある場合は $P = \frac{z}{x} P_2$ になると判断できればもっと速く解ける。

追加問題，後期・論述対策

α 1	染料・染色	178
α 2	合成樹脂	180
α 3	DNA	182
α 4	医薬品	184
α 5	肥料	186
α 6	後期対策－1	188
α 7	後期対策－2	191
α 8	後期対策－3	193
α 9	論述対策－0	195
α 10	論述対策－1	199
α 11	論述対策－2	201

α2**〈合成樹脂〉**

合成樹脂(プラスチック)には、ポリエチレン、フェノール樹脂、^(A)ポリテトラフルオロエチレン、^(B)尿素樹脂などがあり、各種容器や建材に、また金属の代替物としても利用される。加熱するとやわらかくなる樹脂を(ア)、加熱により硬くなる樹脂を(イ)と呼ぶ。たとえば、ポリエチレンは(ア)に分類され、フェノール樹脂は(イ)に分類される。

ポリエチレンは、エチレンを重合させたときの反応条件によって、その枝分かれの程度が異なる。^(a)枝分かれの程度により固体中の結晶部分の割合が変化するため、ポリエチレンには、透明性が高くやわらかい低密度ポリエチレンと、不透明でかたい高密度ポリエチレンがあり、それぞれ用途にあわせて使い分けられている。

フェノール樹脂は、まず、フェノールとホルムアルデヒドから流動性のある中間生成物であるノボラックやレゾールを合成し、必要に応じて適当な物質を加えたのち、⁽ⁱ⁾それらを加熱することにより得られる。フェノール樹脂は、高温に加熱してもなかなか融解せず、溶媒にも溶けないので、家具や食器などに用いられる。

ポリテトラフルオロエチレンは、フライパンにこげがつかないための表面処理などに使われる。また、^(C)ポリメタクリル酸メチルは強化ガラスや光ファイバーの材料として、^(D)ポリ酢酸ビニルは接着剤として使用されるなど、合成樹脂はいろいろな用途に利用されている。

問1 文中の空欄(ア)、(イ)に最も適する語句を記入せよ。

問2 下線部(A)~(D)の合成樹脂を合成するためのすべての単量体(原料)の構造式を書け。

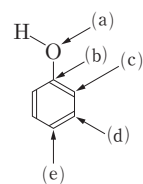
問3 下線部(B)~(D)の3種類の合成樹脂のうち、(ア)に分類されるものはどれか。該当するものすべて選んで、記号(B)~(D)で答えよ。

問4 下線部(a)について、次の問い(i)および(ii)に答えよ。

(i) 枝分かれが多いほどポリエチレン中の結晶化の程度はどうなっているか。「高い」もしくは「低い」で答えよ。

(ii) 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンで結晶部分の割合がより大きいのはどちらか。

問5 フェノール樹脂ができるとき、原料であるフェノールはどの位置で主に反応するか。右の図から2つ選んで、記号(a)~(e)で答えよ。ただし、同じ記号を2つ選んではいけない。



問6 下線部(i)では、反応が進行して、高分子中にある特徴的な構造が形成され、その結果、フェノール樹脂が(i)の性質を示すようになる。特徴的な構造とはどのような構造か、簡潔に答えよ。

問7 フェノール樹脂の合成について、以下の問い(i)および(ii)に答えよ。

(i) 2分子のフェノールと1分子のホルムアルデヒドが縮合するときにとれる分子は何か。化学式で答えよ。

(ii) フェノール 100g とホルムアルデヒド 45g 全てが付加縮合してできるフェノール樹脂は理論上何g か。整数で答えよ。ただし、他の物質は加えない。原子量は、H=1.0, C=12.0, O=16 (同志社大)

