昭和 2015 化学-略解

- 1 問 1 0.157 mol 問 2 5.59 g 問 3 0.416 g
 - 問 4 1) 4.76×10^{-2} mol/L 2) 3.81×10^{-3} mol
- ② 問1 286 kJ/mol 問2 $\mathcal{T}: C_2H_2$ $\mathcal{T}: \frac{5}{2}$ $\dot{\mathcal{T}}: 2$ $\mathcal{T}: 1300$
 - 問3 -226 kJ/mol 問4 ア: C₃H₈ イ:5 ウ:3 エ:2220
 - 問 5 プロパンの方が 3182 kJ 多い。 問 6 54 kJ
- 3 問1 Gly-Tyr-Asp-Met-Lys
 - 問2 (ア) ビウレット反応 (イ) キサントプロテイン反応
 - 問3 B、E 問4 硫黄
- 4 問 1 0.667 気圧 問 2 N₂+3H₂→2NH₃ 問 3 1.389 気圧
 - 問4 0.444 気圧
 - 問 5 残った気体: N_2 、 NH_3 、He 未反応の気体の分圧: N_2 0.278 気圧、 He 0.667 気圧
- **5** 問1 体心立方格子:ナトリウム、カリウム、鉄

面心立方格子:アルミニウム、銅、銀、金

六方最密構造:マグネシウム、亜鉛、コバルト

- 問2 構造名:面心立方格子 単位格子中の原子数:4
- 問3 構造名:体心立方格子 配位数:8

原則1.物質量とモル質量・モル濃度 → 問1~問4に利用

物質を構成している粒子(原子、分子、イオン等)の個数をもとに表現した物質の数量を、 物質量と呼ぶ。物質量は、次式で表される。

物質量 [mol] =
$$\frac{$$
粒子の個数} / アボガドロ定数 = $\frac{$ 粒子の個数} / 6.02 × 10²³ [/mol]

また、同一種類の粒子 1 mol あたりの質量のことをモル質量と呼ぶ。原子(分子、イオン)のモル質量は、原子量(分子量、式量)に単位 g/mol をつけたものである。例えば、 CO_2 の分子量は 44 であるから、 CO_2 のモル質量は 44 g/mol となる。また、次式のように、物質の質量をモル質量で割ったものは物質量となる。

例えば、 CO_2 88 g の物質量は、 CO_2 のモル質量が 44 g/mol であるから、 $\frac{88 \, [g]}{44 \, [g/mol]} = 2 \, [mol] と計算できる。$

質量だけでなく、濃度(=溶液中に存在する溶質の割合)についてもモルを使って表すことがあり、次式のように溶液 1L 当りの溶質の物質量で表した濃度をモル濃度と言う。

モル濃度
$$[mol/L] = \frac{溶質の物質量 [mol]}{溶液の体積 [L]}$$

例えば、NaCl 0.01 mol を溶かした 2 L の水溶液のモル濃度は、 $\frac{0.01 \text{ [mol]}}{2 \text{ [L]}} = 0.005 \text{ [mol/L]}$ と計算できる。なお、次式のように溶媒 1 kg 当りの溶質の物質量で表した濃度のことを質

質量モル濃度
$$[mol/kg] = \frac{溶質の物質量 [mol]}{溶媒の質量 [kg]}$$

原則2. 原子量と分子量・式量 → 問4に利用

量モル濃度と言う。

炭素原子の同位体 ¹²C の相対質量を 12 としたとき、各元素において、同位体の存在比を考慮した原子 1 個の相対質量の平均値を原子量と言う。例えば、水素 H、窒素 N、酸素 O、塩素 Cl の原子量の有効数字 3 桁の値は、それぞれ 1.01、14.0、16.0、35.5 である。なお、同位体とは、原子番号が同じであるが、質量数が異なるものである。また、質量数とは、原子核中の陽子数と中性子数の和である。例えば、塩素 Cl では、³⁵Cl、³⁷Cl と言う 2 つの同位体がある。ここで、³⁵Cl の左肩の数字は、質量数が 35 であることを表す。また、分子 1 個を構成する原子の原子量の総和を分子量と言う。また、分子を構成する原子の比で表した式を組成式と言い、組成式を構成する原子量の和を式量と言う。例えば、

マレイン酸 $C_4H_4O_4$ の分子量は、 $12\times4+1.0\times4+16\times4=116$ となる。また、マレイン酸の組成式は CHO となり、式量は $12\times1+1.0\times1+16\times1=29$ となる。なお、イオンからなる物質(例えば、NaCl)や金属単体(例えば、Ag)では、分子に相当する単位粒子がないので、組成式や式量が用いられる。

原則3.酸化数と酸化剤・還元剤 → 問3・問4に利用

化合物中のある着目した原子の酸化の程度を表した数値のことを、酸化数と言う。通常、電気的に中性な化合物であれば、化合物全体の酸化数を 0 とし、化合物中の水素原子、酸素原子の酸化数をそれぞれ +1、-2 として、他の原子の酸化数を計算すればよい。例えば、 HNO_3 (硝酸)中の N(窒素原子)の酸化数は、 $0-\{(+1)\times 1+(-2)\times 3\}=+5$ となる。なお、酸化数を物質の名称に用いる場合、酸化鉄(III)のようにローマ数字を用いなければならない。例えば、塩化鉄(III)は、酸化数が+3の Fe 原子による塩化鉄を表しており、その分子式は $FeCl_3$ となる。

また、ある物質が酸化剤として働くとき、その物質を構成する中心的な原子の酸化数は減少する。逆に、ある物質が還元剤として働くとき、その物質を構成する中心的な原子の酸化数は増加する。なお、主な酸化剤としては、オゾン (O_3) 、過マンガン酸カリウム $(KMnO_4)$ 、二クロム酸カリウム $(K_2Cr_2O_7)$ などが挙げられる。また、主な還元剤としては、水素 (H_2) 、硫化水素 (H_2S) 、チオ硫酸ナトリウム $(Na_2S_2O_3)$ などが挙げられる。

間1・問2

【方針】

「5.00 g の銅が析出した」と言う文言より、銅以外の物質量も求まることに気づく。この点を踏まえて、「原則1.物質量とモル質量・モル濃度」の知識などを利用して解く。

【解説】

塩化銅(Ⅱ)水溶液の電気分解を炭素電極を用いて行うと、反応式は以下のようになる。

陽極: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

陰極: Cu²⁺ + 2e⁻ → Cu

(間1)

上記の反応式より、流れた電子の物質量は、Cu=63.5であるから、

$$\frac{5.00}{63.5} \times 2 = 0.1574 = 0.157 \text{ [mol]}$$

となる。

(間2)

上記の反応式より、発生した塩素 (Cl_2) の質量は、 $Cl_2=71.0$ であるから、

$$71.0 \times 0.1574 \times \frac{1}{2} = 5.587 = 5.59 \text{ [g]}$$

となる。

問3・問4

【方針】

「 $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O_1$ と言う反応式より、 MnO_4^- (過マンガン酸イオン)1 mol は電子 5 mol と反応することに気づく。この点に着目して、「原則 1.物質量とモル質量・モル濃度」や「原則 2.原子量と分子量・式量」、「原則 3.酸化数と酸化剤・還元剤」の知識を利用して解く。

【解説】

硫酸酸性水溶液中での過マンガン酸カリウムは、酸化剤として次式の反応をする。

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \cdots$$

(間3)

硫酸鉄 (II) (FeSO₄) は次式のように還元剤としてはたらく。

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$

酸化剤が獲得する電子の物質量と還元剤が放出する電子の物質量は等しいので、 $2.00 \, \mathrm{g}$ の硫酸鉄(Π)を酸化するときに要する過マンガン酸カリウム($\mathrm{KMnO_4}$)の質量を $x \, \mathrm{[g]}$ とおくと、 $\mathrm{KMnO_4} = 158$ 、 $\mathrm{FeSO_4} = 152$ であるから、次式が成り立つ。

$$\frac{x}{158} \times 5 = \frac{2.00}{152} \times 1$$

これを解くと、x = 0.4157 = 0.416 [g] となる。

(間4)

1)

シュウ酸((COOH)₂) は次式のように還元剤としてはたらく。

$$(COOH)_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

また、シュウ酸二水和物 ((COOH)2·2H2O)の式量は、

$$(12.0 + 16.0 \times 2 + 1.00) \times 2 + (1.00 \times 2 + 16.0) \times 2 = 126$$

である。よって、シュウ酸二水和物のモル濃度は、

$$\frac{10.0}{126} \times \frac{1000}{1000} = 7.936 \times 10^{-2} \text{ [mol/L]}$$

となる。酸化剤が獲得する電子の物質量と還元剤が放出する電子の物質量は等しいので、 過マンガン酸カリウムのモル濃度を y [mol/L] とおくと、次式が成り立つ。

$$y \times \frac{20.0}{1000} \times 5 = 7.936 \times 10^{-2} \times \frac{30.0}{1000} \times 2$$

これを解くと、 $y = 4.761 \times 10^{-2} = 4.76 \times 10^{-2}$ [mol/L] となる。

2)

①式より、この反応で発生する H_2O の物質量は、 MnO_4^- (過マンガン酸イオン)の 4 倍であるから、

$$4.761 \times 10^{-2} \times \frac{20.0}{1000} \times 4 = 3.808 \times 10^{-3} = 3.81 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

となる。

原則1.物質量とモル質量・モル濃度 (前述)

→ 問5に利用

原則4. 熱化学方程式と結合エネルギー → 問1~問4・問6に利用

化学反応式($X\rightarrow Y$)に反応熱(Q)を書き加え、両辺を等号で結んだもの(X=Y+Q)を熱化学反応式と言う。化学反応式とは異なり、熱化学方程式にはエネルギーについての等式と言う役割がある。なお、熱化学反応式 X=Y+Q において、Q が正の場合は発熱反応、Q が負の場合は吸熱反応になる。また、反応熱 Q は着目した物質の 1 mol あたりの値を表すことになっているので、熱化学方程式においては着目した物質の化学式の係数を 1 にしておく必要がある。なお、反応熱 Q は、次式を用いて、求められる。

(反応熱 Q)=(生成物 Y の生成熱の和)-(反応物 X の生成熱の和) ところで、気体分子内のある共有結合を切断するのに要するエネルギーを結合エネルギー (単位:kJ/mol) と言う。この結合エネルギーを用いれば、反応熱 Q は次式にて求められる。

(反応熱 Q)=(生成物 Y の結合エネルギーの和)-(反応物 X の結合エネルギーの和)

問1

【方針】

O-H、H-H、O=O の各結合の結合エネルギーおよび水の蒸発熱が記載されているので、 $H_2O(液)$ の生成熱が求まることに気づく。この点を踏まえて、「原則 4. 熱化学方程式と結合エネルギー」の知識を利用して解く。

【解説】

液体の H_2O の生成熱を Q_1 [kJ/mol] とおくと、水の生成と蒸発についての熱化学方程式は、以下の 2 式で表される。

$$H_2(\mathfrak{A}) + \frac{1}{2}O_2(\mathfrak{A}) = H_2O(\tilde{\kappa}) + Q_1 \text{ kJ}$$

 $H_2O(\tilde{\kappa}) = H_2O(\mathfrak{A}) - 44.0 \text{ kJ}$

したがって、水蒸気の生成熱は、次式の熱化学方程式で表せる。

$$H_2(\text{\AA}) + \frac{1}{2}O_2(\text{\AA}) = H_2O(\text{\AA}) + (Q_1 - 44.0) \text{ kJ}$$

(反応熱)=(生成物の結合エネルギーの和)-(反応物の結合エネルギーの和)であるから、次式が成り立つ。

$$Q_1 - 44.0 = 2 \times 463 - \left(436 + \frac{1}{2} \times 496\right)$$

これを解くと、 $Q_1 = 286$ [kJ/mol] となる。

問2~問4

【方針】

「1 mol の気体の体積を 23.6 L とする」と言う文言より、アセチレンやプロパンの燃焼熱(1 mol 当りの熱量)が計算できることに気づく。この点を手掛かりにして、「原則 4. 熱化学方程式と結合エネルギー」の知識を利用して順に解いてゆく。

【解説】

(間2)

アセチレン (C_2H_2) の燃焼熱は、

$$5200 \times \frac{23.6}{94.4} = 1300 \text{ [kJ/mol]}$$

となる。したがって、アセチレンの燃焼の熱化学方程式は次式で表せる。

$$C_2H_2(\Xi) + \frac{5}{2}O_2(\Xi) = 2CO_2(\Xi) + H_2O(\pi) + 1300 \text{ kJ}$$

ゆえに、解答は ${\bf F}:C_2H_2$ 、 ${\bf A}:\frac{5}{2}$ 、 ${\bf p}:2$ 、 ${\bf E}:1300$ である。

(問3)

アセチレンの生成熱を Q_2 [kJ/mol] とおくと、(反応熱)=(生成物の生成熱の和)ー(反応物の生成熱の和) であるから、次式が成り立つ。

$$1300 = 2 \times 394 + 286 - Q_2$$

これを解くと、 $Q_2 = -226$ [kJ/mol] となる。

(問4)

プロパン (C₃H₈) の燃焼熱は

$$6660 \times \frac{23.6}{70.8} = 2220 \text{ [kJ/mol]}$$

となる。したがって、プロパンの燃焼の熱化学方程式は次式で表せる。

$$C_3H_8(\mathfrak{A}) + 50_2(\mathfrak{A}) = 3CO_2(\mathfrak{A}) + 4H_2O(液) + 2220 kJ \cdots ①$$

ゆえに、解答は $T: C_3H_8$ 、T: 5、D: 3、T: 2220 である。

問5

【方針】

 $7 \log$ のアセチレンと $7 \log$ のプロパンの各物質量は、分子量を用いて計算できることに気づく。この点を踏まえて、前問までに得られた各燃焼熱と「原則 1. 物質量とモル質量・モル 濃度」の知識を利用して解く。

【解説】

 $C_2H_2=26$ 、 $C_3H_8=44$ であるから、7 kg のアセチレン、7 kg のプロパンが完全燃焼するときの各発熱量は、以下のようになる。

アセチレン:
$$\frac{7\times10^3}{26}$$
 × 1300 = 350000 [kJ]

プロパン:
$$\frac{7\times10^3}{44}$$
 × 2220 = 353181.8 ≒ 353182 [k]]

したがって、プロパンの方が 353182 - 350000 = 3182 [kJ] 多い。

問6

【方針】

プロパンの生成熱がわかれば、求める反応熱が計算できることに気づく。この点を踏まえて、前問までの結果と「原則4. 熱化学方程式と結合エネルギー」の知識を利用して解く。

【解説】

プロパン (C_3H_8) の生成熱を Q_3 [kJ/mol] とおくと、(反応熱)=(生成物の生成熱の和)-(反応物の生成熱の和) であるから、問4の①式より、次式が成り立つ。

$$2220 = 3 \times 394 + 4 \times 286 - Q_3$$

これを解くと、 $Q_3 = 106$ [kJ/mol] となる。

1 mol のプロパンが水素と反応して、1 mol のエタンと 1 mol のメタンに分解する際の反応 熱を Q_4 [k]/mol] とおくと、この反応の熱化学方程式は次式で表せる。

$$C_3H_8(\Xi) + H_2(\Xi) = C_2H_6(\Xi) + CH_4(\Xi) + Q_4 kJ$$

よって、(反応熱)=(生成物の生成熱の和)-(反応物の生成熱の和)であるから、

$$Q_4 = 84.7 + 74.8 - 106 = 53.5 = 54 \text{ [k]/mol]}$$

となる。

原則5. 主要なアミノ酸 → 問1・問3・問4に利用

分類	名称	略号	示性式	等電点 pH
	グリシン	Gly	H-CH(NH ₂)COOH	6.0
	アラニン	Ala	CH ₃ -CH(NH ₂)COOH	6.1
	バリン*	Val	(CH ₃) ₂ CH – CH(NH ₂)COOH	6.0
中性	セリン	Ser	HO-CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	5.7
アミノ酸	システイン	Cys	HS-CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	5.1
	メチオニン*	Met	CH ₃ -S-(CH ₂) ₂ -CH(NH ₂)COOH	5.7
	フェニルアラニン*	Phe	C ₆ H ₅ -CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	5.5
	チロシン	Tyr	HO-C ₆ H ₄ -CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	5.7
酸性	アスパラギン酸	Asp	HOOC-CH ₂ -CH(NH ₂)COOH	2.8
アミノ酸	グルタミン酸	Glu	HOOC-(CH ₂) ₂ -CH(NH ₂)COOH	3.2
塩基性 アミノ酸	リシン*	Lys	H ₂ N-(CH ₂) ₄ -CH(NH ₂)COOH	9.7

*: 必須アミノ酸 (ヒトの体内で合成できないアミノ酸) を示す。必須アミ ノ酸は、上記4種類とロイシン、イソロイシン、トリプトファン、トレ オニン、ヒスチジンの計9種類がある。

原則 6. アミノ酸などに用いる主な検出反応 \rightarrow 問 $2 \sim$ 問 4 に利用

アミノ酸やタンパク質などの構造を確認する際に用いる主な検出反応を下表に示す。

反応名	操作	呈色	検出	
ニンヒドリン反応	ニンヒドリン水溶液を加え	青紫~赤紫色	アミノ基(-NH ₂)	
	て温める			
ビウレット反応	NaOH 水溶液と少量の	赤紫色	トリペプチド以上	
	CuSO4水溶液を加える			
硫黄反応	NaOH と酢酸鉛(Ⅱ)水溶	黒色沈殿	硫黄	
	液を加える			
キサントプロテイン	濃硝酸を加えて熱し、冷却	黄色→橙色	ベンゼン環	
反応	後にアンモニア水を加える			
ヨードホルム反応	ヨウ素と NaOH 水溶液を加	黄色沈殿	$-\mathrm{CH}(\mathrm{OH}) - \mathrm{CH}_3$	
	えて温める		または-CO-CH3	

化合物の特性を示す原子団(または原子)を官能基と呼ぶ。構造式が似ている2つの化合物の間でも、ただ一つの官能基が異なるだけで、特性が大きく異なる場合も多い。そこで、有機化合物において比較的頻繁に現れる官能基を、一覧として下表に示す。

官能基	同族体の名称	有機化合物の例
ヒドロキシ基 (-OH)	アルコール(※1、※2)	エタノール
	フェノール類	フェノール
カルボキシ基 (-CO - OH)	カルボン酸(※2、※3)	ギ酸、酢酸
アミノ基 (-NH ₂)	アミン (※3)	アニリン
アルデヒド基(-CO - H)	アルデヒド	ホルムアルデヒド
ケトン基 (-CO-)	ケトン	アセトン
ニトロ基 (-NO ₂)	ニトロ化合物	ニトロベンゼン
スルホ基 (-SO ₂ - OH)	スルホン酸	ベンゼンスルホン酸
シアノ基 (-CN)	ニトリル	アセトニトリル
チオール基 (-SH)	_	システイン
エーテル結合 (-0-) (※1)	エーテル(※1)	ジメチルエーテル
エステル結合 (-CO-O-) (※2)	エステル(※2)	酢酸メチル
アミド結合 (-CO-NH-) (※3)	アミド (※3)	アセトアニリド
ジスルフィド結合 (-S-S-)		シスチン

- (※1) アルコールどうしが縮合すると、エーテル結合を含むエーテルが生成される。
- (※2) カルボン酸とアルコールが縮合すると、エステル結合を含むエステルが生成される。なお、カルボン酸に限らず、オキソ酸(硝酸、硫酸、等)とアルコールの縮合で生じた化合物も、-CO-O-結合を含まないがエステルと言う。また、カルボン酸どうしが縮合すると、酸無水物ができる。
- (※3) カルボン酸とアミンが縮合すると、アミド結合を含むアミドが生成される。なお、 アミノ酸どうしのアミド結合をペプチド結合と言う。

間1

【方針】

「ペンタペプチド」および「リシンの C末端側のペプチド結合を加水分解する酵素で切断して小ペプチド A を得た」と言う文言より、A はペンタペプチドで C 末端側にリシンが位置することに気づく。この点を最初の手掛かりとして、操作 1)・操作 2) の記述内容および「原則 5. 主要なアミノ酸」や「原則 6. アミノ酸などに用いる主な検出反応」、「原則 7. 有機化合物の官能基」の知識を利用することにより、A のアミノ酸配列を絞り込んでゆく。

【解説】

ペンタペプチド A は、Lys(リシン)のカルボキシ基(-CO-OH)側のペプチド結合 (-CO-NH-) の加水分解により生じるので、下図のように C 末端は Lys となる。

(図はWEB上で見つからなかったため自作)

ペプチド B と C は、Asp(Pスパラギン酸)のカルボキシ基側ペプチド結合の加水分解により生じるので、新たにできた C 末端は Asp となる。操作 2)の結果から、ペプチド B が トリペプチドであり、ペプチド C が Met (メチオニン)を含むので、A のアミノ酸配列は、次の 2 通りが考えられる。

(図は WEB 上で見つからなかったため自作)

ペプチドD とE は、Tyr(チロシン)のカルボキシ基側ペプチド結合の加水分解により生じるので、新たにできたC 末端はTyr となる。操作2)の結果から、ペプチドD がトリペプチドでありMet を含むので、A のアミノ酸配列は、次の2 通りが考えられる。

$$(\neg) \quad \boxed{\square \neg \square \neg \mathsf{Asp} \neg \mathsf{Met} \neg \mathsf{Lys}} \longrightarrow \boxed{\square \neg \mathsf{Tyr} \neg \mathsf{Asp} \neg \mathsf{Met} \neg \mathsf{Lys}}$$

$$\mathsf{B} \qquad \mathsf{C} \qquad \mathsf{E} \qquad \mathsf{D}$$

(図はWEB上で見つからなかったため自作)

操作 1) の記述内容より、ペプチド B、C、D、E のそれぞれの分子量は、353、277、392、238 である。この条件を満たすのは、(イ) である (※)。よって、ペンタペプチド A のアミノ酸配列は確定し、次のようになる。

(図はWEB上で見つからなかったため自作)

(※) 例えば、ペプチド C の分子量は、(ア)では 149+133-18=264 となり、(イ)では 149+146-18=277 となるが、正しい分子量は 277 であるから、(イ) でなければならない。

問2~問4

【方針】

いずれの設問も、アミノ酸の知識やアミノ酸やペプチド鎖などに用いる検出反応の知識について問うている。したがって、問1の結果と「原則5.主要なアミノ酸」や「原則6.アミノ酸などに用いる主な検出反応」の知識を利用して順に解いてゆく。

【解説】

(間2)

アミノ酸やペプチド鎖(タンパク質)は、ペプチド結合やさまざまな官能基などを含んでいる。試薬を作用させることにより、官能基などに固有の呈色反応が起きるので、これらの構造を確認する手掛かりとなる。「原則 6. アミノ酸などに用いる主な検出反応」より、操作 2) の (ア) はビウレット反応で、(イ) はキサントプロテイン反応である。

5 種類のアミノ酸の中で、(イ) により橙黄色を示すものは、ベンゼン環を含む Tyr (チロシン) だけである。Tyr は B と E に含まれている。ゆえに、解答は B、E である。 (問 4)

5種類のアミノ酸の中で、(ウ) で黒色沈殿を生じるものは、硫黄を含む Met (メチオニン) だけである。Met は C と D に含まれており、B と E には含まれていない。よって、C と D には含まれ B と E に含まれない原子は、硫黄である。ゆえに、解答は硫黄である。

原則8. 気体の状態方程式と各法則 → 問1・問3~問5に利用

一般に、体積 V [L] 、圧力 P [Pa] 、温度 T [K] 、物質量 n [mol] の気体においては、次式で表される気体の状態方程式が成り立つ。

$$PV = nRT \cdots 1$$

なお、R は気体定数と呼ばれるもので、 $R = 8.31 \times 10^3 [Pa \cdot L/(K \cdot mol)]$ である。

また、気体の状態方程式より、標準状態(0 $^{\circ}$ 、 1.01×10^5 Pa)での気体 1 mol の占める体積は、気体の種類によらず 22.4 L となる。

ところで、物質量が一定であれば、気体の状態方程式(①式)より、次式で表されるボイル・シャルルの法則が導かれる。

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \cdots \cdots \quad \textcircled{2}$$

また、温度一定の条件下では、②式より、次式で表されるボイルの法則が導かれる。

$$P_1V_1 = P_2V_2 \cdots 3$$

同様に、圧力一定の条件下では、②式より、次式で表されるシャルルの法則が導かれる。

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \cdot \cdots \cdot \textcircled{4}$$

問1

【方針】

「容器内の気体の圧力測定はすべて一定温度で行われ」と「混合気体が反応をしないとき」と言う文言より、 N_2 、 H_2 、 H_2 のそれぞれに対してボイルの法則が適用できることに気づく。この点を踏まえて、「原則8. 気体の状態方程式と各法則」の知識を利用して解く。

【解説】

混合した後の気体 N_2 、 H_2 、He のそれぞれの分圧を p_1 [気圧] 、 p_2 [気圧] 、 p_3 [気圧] とおくと、ボイルの法則から、

$$1.00 \times 3 = p_1 \times 6 \rightarrow p_1 = 0.500$$
 [気圧]

$$4.00 \times 1 = p_2 \times 6$$
 → $p_2 = 0.6667 = 0.667$ [気圧]

$$2.00 \times 2 = p_3 \times 6 \rightarrow p_3 = 0.6667 = 0.667$$
 [気圧]

となる。よって、He の分圧は、0.667 気圧である。

問2~問5

【方針】

「 N_2 の 1 mol と H_2 の 3 mol が反応して 2 mol の気体 NH_3 が生成される」と言う文言より、

反応式が容易に導かれることに気づく。この点を最初の手掛かりとして、「原則 8. 気体の 状態方程式と各法則」の知識を利用して順に解いてゆく。

【解説】

(間2)

反応式は、次式のようになる。

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

(問3)

 N_2 、 H_2 、 NH_3 の各気体は体積と温度が等しいので、これらの気体の物質量と分圧は比例 関係にある。したがって、反応前後の物質量の変化は、分圧の変化として表すことができ る。よって、各気体の分圧は、以下のように変化する(単位:気圧)。

反応後の全圧は、上記の反応後の各分圧と He の分圧の和であるから、

$$0.2778 + 0.4444 + 0.6667 = 1.3889 = 1.389$$
 気圧

となる。

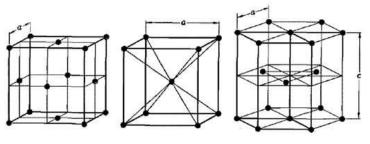
(問4)

問3の結果より、反応後の NH₃(アンモニア)の分圧は、 $0.4444 \equiv 0.444$ 気圧 となる。 (問5)

反応後に残った気体の種類は、 N_2 、 NH_3 、He の 3 つである。このうち、 N_2 、He の 2 つが未反応の気体である。問 3 の結果より、未反応の N_2 の分圧は、0.2778 = 0.278 気圧 となる。また、問 1 の結果より、未反応の He の分圧は、0.6667 = 0.667 気圧 となる。

原則9. 結晶格子の主な種類 → 問1~問3に利用

金属の結晶格子の主な種類としては、面心立方格子、体心立方格子、六方最密構造の3つがある(下図)。



面心立方格子

体心立方格子

六方最密構造

(図は http://kousyoudesignco.dip.jp/image/HEAT1.jpg より引用)

なお、各結晶格子について、単位格子中の原子数、配位数 (1 個の原子に隣接する他の原子の数)、充填率 (単位格子に占める原子の体積の割合) などを、一覧として下表に示す。

	面心立方格子	体心立方格子	六方最密構造
単位格子中の原子数 (注)	$\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4 \text{ [tb]}$	$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2 \left[\text{@} \right]$	$\frac{\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3}{3} = 2 \text{ [fill]}$
配位数	12	8	12
充填率	約74%	約 68 %	約 74 %
最近接原子間距離	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	$\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \text{or a}$
主な金属元素	Al , Cu , Ag , Au 等	Li , Na , K , Fe 等	Mg , Zn , Co , Ti 等

(注) 六方最密構造の単位格子は、正六角柱(上図の右)の 1/3 になる。

問1~問3

【方針】

いずれの設問も体心立方格子、面心立方格子、六方最密構造のそれぞれの特徴や違いなどを問うていることに気づく。したがって、「原則9.結晶格子の主な種類」の知識を利用して解く。

【解説】

(問1)

それぞれの結晶格子に対応する元素は、以下のようになる。

・体心立方格子:ナトリウム、カリウム、鉄

・面心立方格子:アルミニウム、銅、銀、金

・ 六方最密構造:マグネシウム、亜鉛、コバルト (問2)

単位格子中の原子数は、以下のようになる。

・体心立方格子: $\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$ [個]

· 面心立方格子: $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ [個]

・ 六方最密構造: $\left(\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3\right) \times \frac{1}{3} = 2$ [個]

よって、面心立方格子は、単位格子中の原子数が 4 個と最も多い。 (問3)

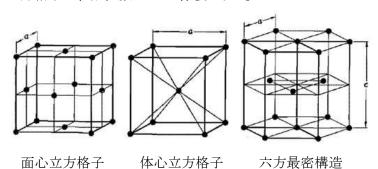
配位数は、1個の原子に隣接する他の原子の数であるから、以下のようになる。

・体心立方格子:下図(中央)の中央の原子を囲んで隣接する原子は8個であるから、配位数は8である。

・面心立方格子:下図(左側)を 2 個つなげて考えると、1 個の原子を囲んで隣接する原子は 4+4+4=12 個となるから、配位数は 12 である。

・ 六方最密構造: 下図(右側)を縦に2個つなげて考えると、1個の原子を囲んで隣接する原子は3+6+3=12個となるから、配位数は12である。

よって、体心立方格子は、配位数が8と最も少ない。



(図は http://kousyoudesignco.dip.jp/image/HEAT1.jpg より引用)