

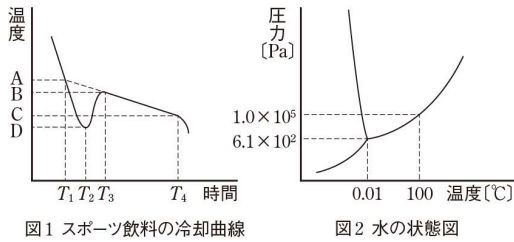
1 再結晶 [2012 早稲田大]

水に物質を溶解させていくとそれ以上溶解させることができなくなる限界がある。この限界に達した溶液を A () といい、溶質が溶解することができる限界の量をその物質の溶解度という。20℃での硫酸銅(II)の溶解度は20である。20℃で硫酸銅(II)の(A) 120 g を作り、同じ温度で放置したところ、3.0 g の B () の結晶が析出した。このとき蒸発した水の量は、およそ C () mL である。空欄に適合するものをそれぞれ選べ。ただし、原子量: H=1.0, O=16, S=32, Cu=64 とする。

- A: (イ) 飽和溶液 (ロ) 緩衝溶液 (ハ) 電解質溶液 (ニ) 融解液 (ホ) 過冷却水
 B: (イ) Cu (ロ) CuSO₄ (ハ) CuSO₄·5H₂O (ニ) CuO (ホ) Cu(OH)₂
 C: (イ) 8.5 (ロ) 9.6 (ハ) 15 (ニ) 24 (ホ) 30
 A [], B [], C []

2 スポーツ飲料の冷却曲線と浸透圧 [2016 慶応義塾大]

塩化ナトリウムとスクロースのみを成分とするスポーツ飲料がある。同じ大きさのビーカーを3個用意し、そのうちの2個に20℃のスポーツ飲料を500 mL ずつ入れ、残りの1個



に20℃の純水500 mLを入れた。1.0 × 10⁵ Paにおいて、これらの3個のビーカーを冷凍庫に入れてゆっくりと冷却した。ビーカー中のスポーツ飲料の温度は冷却時間とともに図1のように変化し、時間ア [] で液体は完全に凍結した。このとき、スポーツ飲料の凝固点はイ [] であり、時間 T₁ から T₂ の間の状態をウ [] と呼ぶ。

完全に凍ったスポーツ飲料が入ったビーカーのうち、1個を冷凍庫から取り出して温めた。融け出した液体が約50 mL たまるごとに液体をコップに取り出し、完全に融けるまで、①この操作を繰り返した。このとき、コップは1回の操作ごとに取り換えた。

続いて、純水を入れたビーカーを冷凍庫から取り出し、残りの1個のビーカーが入ったまま冷凍庫内の圧力を50 Pa まで下げた。長時間放置した結果、②ビーカーには粉末だけが残っていた。(H=1.0, C=12, O=16, Na=23, Cl=35.5)

- 問1 ア [], イ [] に入る適切な記号を、図1の中から選べ。
 問2 ウ [] に入る適切な語を書け。
 問3 ビーカー中の純水の冷却曲線を予想し、図を書け。

問4 時間 T₁ に比べて、T₄ ではスポーツ飲料の体積がどのように変化しているか、原理とともに30~45字で説明せよ。

問5 下線部①の後、コップの液体を取り出した順番に飲むと、スポーツ飲料の味の濃さはどのようになるか。適切な記号を選べ。 []

- a 最初に取り出した液体の味は薄く、徐々に濃くなる
 b 最初に取り出した液体の味は濃く、徐々に薄くなる
 c 味の濃さは最初から最後まで同じである

問6 問5の結果の理由について、75~100字で説明せよ。ただし、次の語をすべて使うこと [凝固点, 濃度]。

問7 図2は水の状態図である。下線部②の現象について、図から読み取れる情報を利用して50~75字で説明せよ。ただし、次の語をすべて使うこと [圧力, 温度, 三重点]。

問8 このスポーツ飲料は、37℃における浸透圧がヒトの血液の浸透圧 (7.6 × 10⁵ Pa) とほぼ同じであり、1 L 中には62 g のスクロース (C₁₂H₂₂O₁₁) が含まれる。このスポーツ飲料500 mL を調製するとき、必要な塩化ナトリウムは何 g か。有効数字2桁で書け。ただし、塩化ナトリウムの電離度は1.0、溶液の浸透圧はファントホッフの法則に従い、気体定数 R = 8.3 × 10³ Pa · L / (mol · K) とする。 [] g

ファントホッフの式 $\Pi = cRT$

Π : 浸透圧 (Pa), c : 溶質粒子のモル濃度 (mol/L), T : 温度 (K)

問9 スポーツ飲料を正確なモル濃度でつくる目的で、スクロースと塩化ナトリウムを正確に量り取った。この後に行う1)~3)の操作(詳細な操作は省略してある)について、□に入る最も適切な器具をa~eから選べ。

- a ホールピペット b メスシリンダー c メスフラスコ
 d ビーカー e こまごめピペット

- 1) 量り取った固体をア [] に移し、少量の純水を加えて完全に溶かす。
 2) この溶液をイ [] に移し、純水でウ [] を洗った液も加える。さらに標線より少し下まで純水を加える。
 3) カ [] を使って標線まで純水を加える。その後、均一になるまでよく混合する。

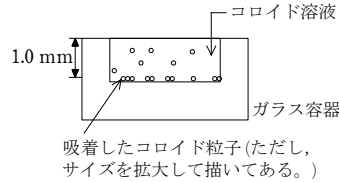
3 コロイドの観察 [2012 大阪大]

原子量: H=1.0, O=16, Cl=35.5, Fe=56, アボガドロ定数 $N_A=6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$
 ①モル濃度が 1.0 mol/L の塩化鉄(III) FeCl_3 の水溶液 0.10 g を 99.9 g の沸騰水に加えると、以下の反応 (i) が起こり、水酸化鉄(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色のコロイド溶液が得られた。



②得られたコロイド溶液に分散しているコロイド粒子のモル質量 (6.0×10^{23} 個のコロイド粒子の質量) を求めるために、コロイド溶液の沸点を 0.001 °C の精度まで読み取れる温度計を用いて測定したが、溶媒である水の沸点との差は認められず、得られたコロイド粒子のモル質量を沸点上昇法によって求めることはできなかった。

そこで、このコロイド粒子のモル質量を求める目的で、次の実験を行った。まず上記のコロイド溶液を水で希釈して、③水酸化鉄(III)のモル濃度が 1.0×10^{-8} mol/L の希薄なコロイド溶液を調製し、その一部を



図に示すガラス容器に入れ、高さが 1.0 mm の水平層を作った。溶液中の各コロイド粒子はブラウン運動をして、底のガラス面に到達したときに吸着した。しばらく待つと、全ての粒子はガラス面に吸着した。この吸着したコロイド粒子を、上から限外顕微鏡(チンダル現象を利用して、普通の光学顕微鏡では見えない微粒子の存在を見えるようにした顕微鏡)で観察し、1.0 mm² 当たりの粒子数を数えると、100 個であった。

以上の実験において、室温での塩化鉄(III)水溶液、水酸化鉄(III)コロイド溶液、および水の密度はいずれも 1.0 g/cm³ とし、また水酸化鉄(III)は水には全く溶解しないとす。さらに、水溶液中の全ての塩化鉄(III)は反応(i)を起こしてサイズの均一なコロイド粒子を形成し、限外顕微鏡観察においては、コロイド粒子は均一に底のガラス面に吸着し、2 個以上の粒子が重なって吸着することはないものとする。

(1) 下線部 ① の濃度の塩化鉄(III)水溶液を、塩化鉄(III)無水物、水、電子天秤、および 100 mL のメスフラスコを用いて調製する手順を 60 字以内で述べよ。

[]

(2) 室温まで冷却した下線部 ③ のコロイド溶液中に存在するコロイド粒子 1 個の質量を求めよ。また、このコロイド粒子のモル質量、およびコロイド粒子 1 個に含まれる鉄原子の数を求めよ。

(コロイド粒子 1 個の質量[] g
 (コロイド粒子のモル質量[] g/mol
 (コロイド粒子 1 個に含まれる鉄原子の数[] 個

(3) 下線部 ③ のコロイド溶液中に生じたコロイド粒子を球状として、コロイド粒子 1 個の体積を求めよ。ただし、水酸化鉄(III)の密度を 4.1 g/cm³ とする。また、コロイド粒子 1 個の半径は次のうちの範囲にあるかを記号で答えよ (1 nm = 1 × 10⁻⁹ m)。

[] cm³, []

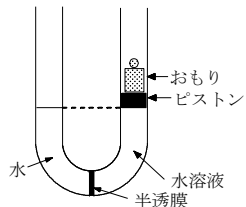
- (A) 1 nm 以上 5 nm 未満 (B) 5 nm 以上 10 nm 未満
 (C) 10 nm 以上 50 nm 未満 (D) 50 nm 以上 100 nm 未満
 (E) 100 nm 以上 500 nm 未満 (F) 500 nm 以上 1000 nm 未満

(4) 下線部 ② のコロイド溶液が下線部 ③ のコロイド溶液と同じモル質量のコロイド粒子を含んでいるとし、水の 1.01 × 10⁵ Pa でのモル沸点上昇を 0.52 K · kg/mol とし、下線部 ② のコロイド溶液の沸点上昇度を計算せよ。ただし、このコロイド溶液のモル濃度と質量モル濃度の数値は等しいとする。 []

4 浸透圧の測定 [2003 名古屋大]

次の記述を読み、設問(1)~(3)に答えよ。ただし、解答は有効数字 2 桁で記せ。

溶液の浸透圧の大きさは、溶質粒子のモル濃度および絶対温度に比例することが知られている。この関係は理想気体の状態方程式と同じ形の式で表される。いま、グルコース $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ と尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の混合物 4.5 mg を溶かした水溶液 50 mL がある。右図に示すように、U 字管の中央に半透膜を取り付けた浸透圧測定器を用意し、左側に水 50 mL を、右側にこの水溶液 50 mL を入れ、さらに、U 字管の右側におもり 77 g をのせて両方の液面が同じ高さになるようにつりあわせた。U 字管の内側の断面積は 5.0 cm² であり、測定はすべて 300 K で行った。なお、U 字管の中央に取り付けられた半透膜は水分子のみを通し、ピストンは重さの無視できる滑らかなものとする。

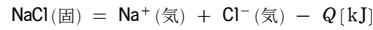


- (1) この水溶液の浸透圧は何 Pa か。ただし、1.0 × 10⁵ Pa を水銀柱の高さ 760 mm の示す圧力とし、水銀の密度を 13.5 g/cm³ とする。 [] Pa
 (2) この水溶液 50 mL 中に含まれるグルコースは何 mg か。ただし、気体定数を 8.3 × 10³ L · Pa / (K · mol) とする。 [] mg
 (3) 次に、おもりを取り除いて放置したところ、水溶液の液面が少しずつ上昇して止まった。このとき、左右の液面の差は何 cm か。ただし、水溶液の密度を 1.0

g/cm³ とする。 [] cm

5 格子エネルギー [2017 上智大]

1 mol のイオン結晶を気体状態のイオンにするのに必要なエネルギーを、格子エネルギーという。例えば、塩化ナトリウム NaCl の結晶の格子エネルギー Q [kJ/mol] は次式で表すことができる。



塩化ナトリウムの格子エネルギーは直接測定できないため、ヘスの法則を用いて、各過程の熱化学方程式から求めることができる。また、これらの熱化学方程式のエネルギーは図として表すことができる。このような、実験値に基づき格子エネルギーを算出するための循環過程を、ボルン・ハーバーサイクルという。

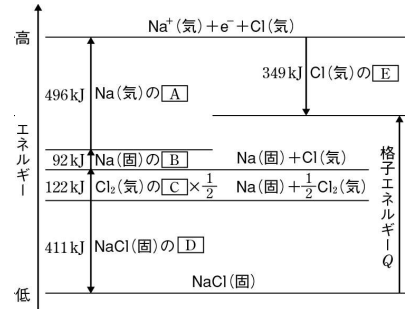


図 ボルン・ハーバーサイクル

[] に当てはまる語句を、次から一つ選べ。該当する選択肢がない場合は (z) と答えよ。

- (a) イオン化エネルギー (b) 活性化エネルギー (c) 凝固熱 (d) 凝縮熱
 (e) 結合エネルギー (f) 昇華熱 (g) 蒸発熱 (h) 生成熱
 (i) 電気陰性度 (j) 電子親和力 (k) 電離度
 (l) 熱エネルギー (m) 光エネルギー (n) 非共有電子対
 (o) 融解熱
 A [] B [] C [] D [] E []

6 生成熱と結合エネルギー [2017 慶応義塾大]

CH_4 (気), CO (気), CO_2 (気), および H_2O (液) の生成熱を表 1 に示す。表 2 には分子内における原子間の結合エネルギーを示す。また、炭素 C (黒鉛) の昇華熱は 717 kJ/mol である。気体はすべて理想気体として、[] に有効数字 3 桁の数値を入れよ。(H=1.00, C=12.0, O=16.0, 標準状態 (0 °C, 1.01 × 10⁵ Pa) における気体のモル体積 = 22.4 L/mol)

CH_4 (気)	75.0
CO (気)	111
CO_2 (気)	394
H_2O (液)	286

(i) 一酸化炭素 CO (気) の燃焼熱は (ア) [] kJ/mol である。また、メタン CH_4 (気) が完全燃焼して 571 kJ の熱量が発生するとき、そのメタン CH_4 (気) の物質量は (イ) [] mol である。ただし、生成する水は液体とする。

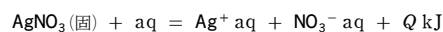
H-H	436
O=O	498
C-C	350
C-H	416
C-O	340
O-H	463

(ii) CH_3OCH_3 (気) の生成熱は (ウ) [] kJ/mol である。 CH_3CHO (気) の生成熱を 166 kJ/mol とすると、アセトアルデヒド分子内に存在する C=O 結合の結合エネルギーは (エ) [] kJ/mol となる。

(iii) CH_4 (気) と CH_3OCH_3 (気) のみを含み、25.0 °C, 1.01 × 10⁵ Pa においてその体積が 4.89 L である混合ガス A を調製した。この混合ガス A をすべて完全燃焼させたところ、 CO_2 (気) および H_2O (液) が生成し、201 kJ の熱量が発生した。したがって、混合ガス A の平均分子量は (オ) [] である。また、この混合ガス A の燃焼の際に生成した H_2O (液) の質量は (カ) [] g である。

7 溶解熱 [2014 早稲田大]

AgNO_3 結晶の水への溶解は、次の熱化学方程式で表される。



この溶解を次の 2 つに分けて考える。(1) AgNO_3 結晶 1.0 mol がその構成要素である Ag^+ と NO_3^- に分かれてばらばらになる際に、全部で 820 kJ の熱を吸収する。(2) これらのイオンすべてが水和する際に、797 kJ の熱を放出する。熱化学方程式の Q の値を求めよ。また、25 °C の水 83 g に AgNO_3 17 g を溶かしたとき、この水溶液の温度を求めよ。ただし、H=1.0, N=14.0, O=16.0, Ag=108 とし、この水溶液の比熱を 4.2 J/(g · °C) とする。 Q の値 [] kJ, 温度 [] °C

8 雨水と体液中のpH [2017 札幌医科大]

雨水の pH は、大気中の二酸化炭素の影響を受ける。二酸化炭素は水に溶解すると、以下のように炭酸になる。



この反応 (1) の地表温度における平衡定数 K は、

$$K = \text{炭酸濃度} / \text{大気中の二酸化炭素の分圧} = 10^{-1.6} \text{ mol} / (\text{L} \cdot \text{atm})$$

である。

現在大気中には二酸化炭素が体積で (あ) % ほど含まれているので、大気中

の二酸化炭素の分圧は $10^{-3.4} \text{ atm}$ と記述でき、雨水中の炭酸濃度は $10^{-0.9}$ mol/L だと計算される。

雨水中の炭酸の一部は水素イオンと炭酸水素イオンに電離する。



この反応 (2) の地表温度における炭酸の電離定数 K_a は

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.4} \text{ mol} / \text{L} \quad (3)$$

と記述される。このとき $[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ と近似できるので、大気中の二酸化炭素と平衡状態にある雨水の pH は (お) と計算できる。

日本のおよそ 90% の降水中には火山や工業活動で大気中に放出された硫酸なども含まれるため pH が (お) よりもかなり低く、酸性雨と呼ばれている。霧の発生時には、肺に吸い込まれた酸性の霧の水滴が気管支表面に付着する。この水滴に含まれる酸を希釈しようと組織は体液を気管支内に分泌するので、呼吸障害を生じることもある。特に血液中の pH はわずかな変化も人体にとって致命的である。そのため、人の血漿中の pH は炭酸—炭酸水素塩系などの (か) 作用により、正常時はほぼ 7.4 に保たれている

(か) 溶液中の pH は、式 (3) を変形した以下のような式で表せるといふ。

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (4)$$

体温における化学式 (2) の $\text{p}K_a$ は 6.1 なので、人の血漿中の (き) と (え) との濃度比は

(く) : 1 と計算される。

人体内では常に大量の炭酸が代謝反応により生産されているので、血液中の pH を正常値に保つ臓器が備わっている。肺組織の肺胞の血管内では、反応 (1) の逆反応で生じた二酸化炭素が、肺の毛細血管膜を通して呼吸により体外へ排出される。また、腎臓組織内にも、血液から尿中に酸成分を排出するはたらきがあり、通常時の尿中の pH は 6 程度と血液よりも酸性である。

また、腎臓組織中の溶液内では以下のような化学平衡も成立している。



尿を膀胱に運ぶ組織である腎尿細管中の尿と血管中を流れる血液との間を細胞膜が隔てている。非 (け) のアンモニア分子はその細胞膜を通ることができるが、(け) イオンであるアンモニウムイオンは細胞膜を通ることができない。そのため、式 (5) を通じて (こ) 血液中のアンモニアは尿へと移動する。

問 1 説明文中の (あ)、(い)、(お) および (く) に当てはまる数値を有効数字 2 桁で記入せよ。必要ならば、 $\log 2 = 0.30$ として計算せよ。

問 2 説明文中の (う)、(え) および (き) に当てはまる物質の濃度項を記入せよ。

問 3 説明文中の (か) と (け) に当てはまる語句をそれぞれ漢字 2 文字で書け。

問 4 説明文中の下線 (1) のようになぜ近似できるか 60 字以内で説明せよ。

[]

問 5 説明文中の下線 (2) で示した日本の雨水中にはたいい分子量 98 の硫酸が 1.0 mg/L 以上含まれるという。雨水中の pH がその硫酸濃度のみで規定されると仮定すると、雨水の pH の値は何以下になると計算されるか。有効数字 2 桁で答えよ。必要ならば、 $\log 2 = 0.30$ として計算せよ。 []

問 6 尿の pH が血液よりも酸性であると、説明文中の下線部 (3) のように、血液中のアンモニアが血液から除かれて腎尿細管中の尿に移動する。その仕組みをルシャトリエの原理を用いて 200 字以内で説明せよ。

[]

9 二段階中和 [2013 慶応義塾大]

炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを不純物として含む純度 75.0% の水酸化ナトリウム 10.0 g を水に溶かして 1000 mL の水溶液を作成した。この水溶液を 10.0 mL 取り、フェノールフタレインを加えた後、 $1.90 \times 10^{-1} \text{ mol} / \text{L}$ の塩酸で滴定したところ、指示薬の変色までに 10.0 mL が必要であった。さらに、メチルオレンジを加えて滴定を続ける

と、メチルオレンジの変色までに 1.50 mL を要した。上記の実験について、以下の問いに答えよ。ただし、塩基としての電離定数 K_b は、 CO_3^{2-} ($K_b = 10^{-3.7}$)、 HCO_3^- ($K_b = 10^{-7.7}$)、 OH^- ($K_b = 10^{1.7}$) とする。(H=1.00, C=12.0, O=16.0, Na=23.0)

(1) フェノールフタレイン変色時までに起こった反応を化学反応式で記せ。

[]

(2) フェノールフタレイン変色時からメチルオレンジ変色時までに起こった反応を化学反応式で記せ。

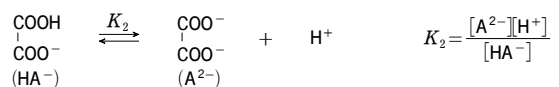
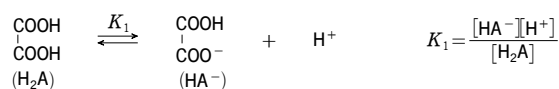
[]

(3) 水酸化ナトリウム 10.0 g 中に含まれていた不純物である炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムはそれぞれ何 g であるか答えよ。

炭酸ナトリウム : [] g 炭酸水素ナトリウム : [] g

10 シュウ酸の中和と緩衝作用 [2013 京都大]

二価のカルボン酸であるシュウ酸は、水溶液中で下のように 2 段階に電離し、その電離定数はそれぞれ $K_1 = 5.4 \times 10^{-2} \text{ mol} / \text{L}$ 、 $K_2 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol} / \text{L}$ である。ここで、 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} はそれぞれ分子型、一価のイオン、二価のイオンのシュウ酸を表す。



$8.0 \times 10^{-2} \text{ mol} / \text{L}$ のシュウ酸水溶液 100 mL に対して、1.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を徐々に滴下したところ、図 1 に見られるように、8 mL および 16 mL 滴下したときをそれぞれ第 1 中和点、第 2 中和点とする滴定曲線を得た。また、加えた水酸化ナトリウム水溶液の量が 12 mL 付近では pH は 4 程度で変化量は小さい。このような作用を緩衝作用とよぶ。

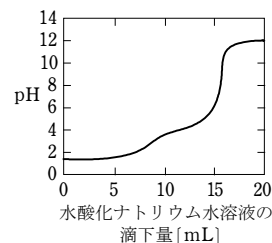


図 1

水溶液の pH に依存して H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} の存在比がどのように変化するか考えよう。水溶液中に存在するシュウ酸のモル濃度を c とすると、 $c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$ となる。ここで、 $[\text{HA}^-]$ 、 $[\text{A}^{2-}]$ を $[\text{H}_2\text{A}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 K_1 、 K_2 を用いて表すと、

$[\text{HA}^-] = \frac{K_1 [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+] + K_1}$ 、 $[\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{A}]}{([\text{H}^+] + K_1)([\text{H}^+] + K_2)}$ と表される。これらを式

(1) に代入し整理すると、 $\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_1 + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+] + K_2}}$ を得る。同様に、

2 種類のシュウ酸イオンについても $\frac{[\text{HA}^-]}{c}$ 、 $\frac{[\text{A}^{2-}]}{c}$ を $[\text{H}^+]$ 、 K_1 、 K_2 の関数として表すことが可能である。

以上から、緩衝作用が現れている pH 4 における濃度の比を算出すると、

$[\text{H}_2\text{A}] : [\text{HA}^-] : [\text{A}^{2-}] = 1 : \text{あ} : \text{い}$ となる。

ただし、計算の過程において $\left| \frac{y}{x} \right| < 0.01$ であるとき、 $x + y = x$ と近似し、 $[\text{X}]$ は

mol/L を単位とした分子またはイオンの濃度を表すものとする。

問 1 ア～ウ の空欄を埋めよ。

問 2 あ、い に入る適切な数値を有効数字 2 桁で書き入れよ。

問 3 下線部について、シュウ酸水溶液が緩衝作用を示す理由を書け。

[]