

1 [2013 慶応義塾大]

互いに混じり合わない溶媒への溶解度の違いを利用して、水溶液に溶解した化合物を有機溶媒相へ抽出することができる。化合物 X は水にも有機溶媒にも溶解し、これらが十分に攪拌されて平衡に達した際、その溶解度の比は、分配係数 $P = (\text{有機溶媒相の濃度}) / (\text{水層の濃度})$ で表すことができる。化合物 X が $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の濃度で溶解した水溶液 A が 100 mL ある。この水溶液 A から化合物 X を有機溶媒相に抽出する実験を行う。

- このような水溶液からの物質の抽出操作に用いる有機溶媒として不適当と考えられるものはどれか。記号で答えよ。
 (ア) クロロホルム (イ) ヘキサン (ウ) ベンゼン (エ) エタノール (オ) ジエチルエーテル
- 100 mL の水溶液 A には有機溶媒を 100 mL 加え、よく攪拌した後静置し、有機溶媒相と水相を分離させた。有機溶媒相に含まれる化合物 X の物質量を、分配係数 P を用いて答えよ。
 [] mol
- 上記 2 の操作の代わりに 100 mL の水溶液 A には有機溶媒を 50.0 mL 加えて 1 回目の抽出を行い、有機溶媒相を分取した後、残った水相に新たに有機溶媒 50.0 mL を加えて 2 回目の抽出を行った。これら 1 回目、2 回目の抽出操作によって有機溶媒相に回収される化合物 X の物質量を、分配係数 P を用いて答えよ。
 1 回目 [] mol, 2 回目 [] mol
- 分配係数 P が 2.00 であった場合、上記 3 の 2 段階の抽出作業を行うことによって、上記 2 の 1 段階の抽出作業のみの場合に比して、化合物 X の抽出量は何 % 増加するか答えよ。
 [] %
- 実際の抽出操作では、水相の混入を防ぐために、水相、有機溶媒相ともに、各操作において全量は回収しなかった。分配係数 2.00 の化合物 X は、上記 3 の 50.0 mL の 2 回の抽出操作を行った場合、回収率が何 % より大きければ、上記 2 の 100 mL の 1 回の抽出操作による収量を超えることができるか、導出過程も併せて答えよ。ただし、各操作において、水相および有機溶媒相の回収率は同じであるものとする。

2 [2009 東京大]

次の文章を読み、(1)~(3) に答えよ。

元素の多くは、複数の同位体が一定の比率で混ざった状態で天然に存在する。表 1 に、天然に存在する主な元素の同位体とその存在比 [%] をまとめた。これらの元素から構成される分子の質量は、各元素の同位体存在比を反映した分布を示す。例えば天然に存在する二酸化炭素分子の質量分布は、表 2 のようになる。ただし、各同位体原子の相対質量はその質量数と同じであるものとし、分子の質量はその分子を構成する各原子の相対質量の和で表されるものとする。

- 銅は、 ^{63}Cu と ^{65}Cu の二つの同位体がある一定の比率で混ざった状態で天然に存在する。天然に存在する ^{63}Cu と ^{65}Cu の存在比 [%] を有効数字 2 桁で求め、表 1 にならって記せ。ただし、銅の原子量は 63.5 とする。

- 天然の同位体比の原子で構成された硝酸銀水溶液 X がある。ここに、天然の同位体比の原子で構成された臭化ナトリウム水溶液を添加し、臭化銀を沈殿させた。沈殿した臭化銀の質量分布を表 2 にならって記せ。ただし、臭化銀はその組成式である AgBr として沈殿したものとする。

- (2) と同じ硝酸銀水溶液 X に、銀原子として ^{109}Ag のみを含む $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ の硝酸銀 ($^{109}\text{AgNO}_3$) 水溶液 10.0 mL を添加した後、(2) と同じ臭化ナトリウム水溶液を添加し、臭化銀を沈殿させた。沈殿した臭化銀の質量分布を測定したところ、表 3 に示す結果が得られた。硝酸銀水溶液 X に含まれていた硝酸銀の物質量 [mol] を有効数字 2 桁で求めよ。
 [] mol

表 1

元素	同位体	存在比 [%]
C	^{12}C	99
	^{13}C	1
N	^{14}N	100
O	^{16}O	100
Br	^{79}Br	50
	^{81}Br	50
Ag	^{107}Ag	50
	^{109}Ag	50

表 2

質量	存在比 [%]
44	99
45	1

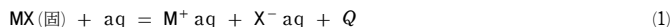
表 3

質量	存在比 [%]
186	20
188	50
190	30

3 [2014 東京大]

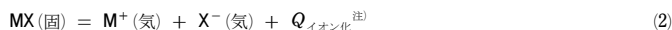
アルカリ金属は a が大きく、常温で激しく水と反応する。一方、銅や銀は a が小さいため、水と反応しないが、 b の大きい硝酸を用いると一酸化窒素を発生し、溶ける。また、アルカリ金属 M はハロゲン X_2 と反応し、ハロゲン化物 MX を生成する。

MX の水に対する溶解度はアルカリ金属イオン M^+ とハロゲン化物イオン X^- のイオン半径の大きさと関係がある。 MX の水への溶解は次の熱化学方程式 (1) で表される。



MX の溶解熱 Q が大きい程、 MX の溶解度は高い。ここで、 MX の溶解の過程を MX のイオン化と水和に分けて、次のように考える。

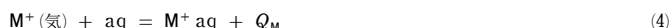
固体の $MX(\text{固})$ の気相のイオン $M^+(\text{気})$ と $X^-(\text{気})$ へのイオン化は熱化学方程式 (2) で表される。



$M^+(\text{気})$ と $X^-(\text{気})$ の間には静電的な引力が働き、イオン化熱 $Q_{\text{イオン化}}$ は負で、 $Q_{\text{イオン化}}$ の大きさはイオン間の距離に反比例する。そこで、 $Q_{\text{イオン化}}$ と M^+ のイオン半径 r_M 、 X^- のイオン半径 r_X との間に、近似的に式 (3) が成り立つとする。

$$Q_{\text{イオン化}} = -\frac{\alpha}{r_M + r_X} \quad (\alpha \text{ は正の定数}) \quad (3)$$

つづいて、 $M^+(\text{気})$ 、 $X^-(\text{気})$ の水和はそれぞれ熱化学方程式 (4) と (5) で表される。



Q_M および Q_X は正で、イオン半径が小さいほど大きい。水和熱 $Q_{\text{水和}}$ は Q_M と Q_X の和で表される。そこで、 $Q_{\text{水和}}$ と M^+ のイオン半径 r_M 、 X^- のイオン半径 r_X との間に、近似的に式 (6) が成り立つとする。

$$Q_{\text{水和}} = Q_M + Q_X = \beta \left(\frac{1}{r_M} + \frac{1}{r_X} \right) \quad (\beta \text{ は正の定数}) \quad (6)$$

MX の溶解熱 Q におよぼす $Q_{\text{イオン化}}$ と $Q_{\text{水和}}$ の効果を考えると、 $Q_{\text{イオン化}}$ の絶対値が c ほど、また $Q_{\text{水和}}$ が d ほど、 MX の溶解度は高くなる。

ここで、陽イオンが同じで陰イオンの異なる 2 種類のアルカリ金属のハロゲン化物、塩 A 、 B について考える。 A の陰イオン半径は陽イオン半径と等しく ($r_X = r_M$)、 B の陰イオン半径は陽イオン半径の半分である ($r_X = 0.5r_M$)。 B の $Q_{\text{イオン化}}$ から A の $Q_{\text{イオン化}}$ を差し引くと e となり、一方、 B の $Q_{\text{水和}}$ から A の $Q_{\text{水和}}$ を差し引くと f となる。したがって、陰イオン半径が変わると、 $Q_{\text{イオン化}}$ と $Q_{\text{水和}}$ の変化の度合いが異なり、 MX の溶解熱が変化する。このため、陰イオン半径の異なる MX について水に対する溶解度の違いを推測することができる。

注) $Q_{\text{イオン化}}$ には固体の $MX(\text{固})$ が気体の $MX(\text{気})$ へ変化する昇華熱が含まれる。

(ア) 空欄 a 、 b にあてはまる語を選択肢 (1)~(6) の中から選べ。

- (1) 酸性 (2) 塩基性 (3) イオン化傾向 (4) 酸化力 (5) 電気陰性度
(6) 原子半径

(イ) 空欄 c 、 d にあてはまる語を選択肢 (1) および (2) から選べ。

- (1) 大きい (2) 小さい

(ウ) 空欄 e 、 f にあてはまる式を α 、 β 、 r_M を用いて記せ。

(エ) NaF のイオン化熱 Q_{NF} 、 Na^+ イオンおよび F^- イオンの水和熱 Q_{Na} 、 Q_{F} 、イオン半径 r_{Na} 、 r_{F} を以下に示す。 NaF について式 (3)、(6) の定数 α 、 β を有効数字 2 桁で求めよ。

$Q_{\text{NF}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$Q_{\text{Na}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$Q_{\text{F}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$r_{\text{Na}} [\text{nm}]$	$r_{\text{F}} [\text{nm}]$
-923	406	524	0.12	0.12

(オ) (エ) で求めた α 、 β を用い、塩 A と塩 B のどちらの溶解度が高いか答えよ。また、その理由を $Q_{\text{イオン化}}$ と $Q_{\text{水和}}$ の絶対値の変化量を比較し 50 字程度で述べよ。

理由: []

4 [2005 東京工業大]

酸素の同位体として ^{16}O と ^{18}O だけを含む酸化鉄 (III) の粉末がある。この酸化鉄 (III) 65.50 g を Fe まで完全に還元したところ、質量が 20.70 g 減少した。この酸化鉄 (III) に含まれる ^{16}O と ^{18}O の物質量の比を $x:1$ とすると、 x はいくらか。小数点以下第 3 位を四捨五入して求めよ。ただし、 Fe の原子量は 56、 ^{16}O の相対質量は 16、 ^{18}O の相対質量は 18 とする。 []

5 [2005 東京大]

直鎖状アルカンの末端にカルボキシ基が 1 個ついたカルボン酸 (以下、直鎖状カルボン酸と呼ぶ) を、ベンゼンなどの揮発性溶媒に溶かして水の上に滴下すると、溶媒は揮発し、水面上に直鎖状カルボン酸分子の膜ができる。適当な条件下では、この膜は、直鎖状カルボン酸分子が水面全体に一層に広がった単分子膜となる。

図 1 に示すような横 1.00 m、縦 0.50 m の容器に入った水の水面を二つに仕切る板を浮かべた。この板は左右に自由に動くことができる。容器の横方向の中央に板を固定し、板の左側に直鎖状カルボン酸 X の溶液を滴下して左側の水面全体に単分子膜をつくった。板の固定をはずすと、あたかも単分子膜が板を押しているかのように板が右側に移動した。この板を動かす力は表面圧 (P) と呼ばれる。表面圧は単位長さ当たりにはたらく力として

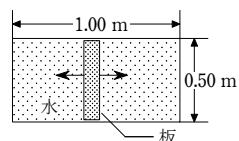


図 1 水の入った容器と水に浮かべた板を上から見た模式図

表され、その単位は $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ である。単分子膜中で一分子が占める面積を $A [\text{m}^2]$ とする。分子 X の単分子膜の P と A の関係を図 2 に実線で示す。また、炭素数が異なる直鎖状カルボン酸 Y の単分子膜の P と A の関係を破線で示す。

このような直鎖状カルボン酸単分子膜に関する以下の問い (1)~(4) に答えよ。ただし、板と容器の壁が接する場所での直鎖状カルボン酸分子のものはなく、板の横方向の幅は無視できるものとする。

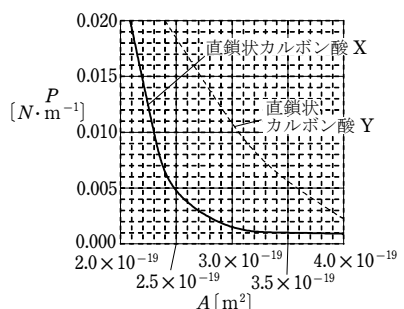


図 2 表面圧 p と一分子が占める面積 A の関係

(1) 図 1 の中で表面圧が十分大きい領域においては、直鎖状カルボン酸分子の長軸が水面に対して立っている。このとき、直鎖状カルボン酸分子の末端のメチル基とカルボキシ基のうち、水面側に向いているのはどちらか。理由とともに述べよ。

(2) 図 1 の容器の右端に板を固定し、0.019 mol の直鎖状カルボン酸 X を 1.00 L のベンゼンに溶かした溶液 0.100 mL を水面に滴下して水面全体に単分子膜をつくった。板の固定をはずし、容器の左端から 0.50 m のところまで板を押したところ、分子 X の単分子膜の表面圧は $0.010 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ になった。この実験結果と図 2 のグラフから、アボガドロ数を有効数字 2 桁で求めよ。 [] mol^{-1}

(3) 図 1 の容器の横方向の中央に板を固定した。板で仕切られた左右の水面に対して、(2) で用いた X の溶液 0.080 mL を左に、同じモル濃度の Y の溶液 0.070 mL を右に滴下したところ、それぞれ水面全体に広がった単分子膜ができた。板の固定をはずすと、板は左右どちらに動くか。ただし、アボガドロ数は $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ を用いよ。 []

(4) (3) において、板はやがて静止した。このときどのような条件が成立しているか。 []

6 [1998 東京工業大]

分子量 160 の化合物 A の飽和水溶液 100 g を 80°C で調製したところ、その質量パーセント濃度は 70.0%、溶液の密度は 1.19 g/cm^3 であった。この水溶液の温度を 20°C まで低下させたところ、溶解していた化合物 A のうち 9.1 g が析出した。次の問いに答えよ。

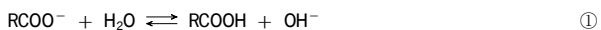
- (1) 80°C での飽和水溶液のモル濃度 (mol/L) として最も近いものは、次のうちのどれか。記号で答えよ。 []
(ア) 3.7 (イ) 4.1 (ウ) 4.4 (エ) 4.8 (オ) 5.2 (カ) 5.5
(2) 20°C での飽和水溶液の質量モル濃度 (mol/kg) として最も近いものは、次のうちのどれか。記号で答えよ。 []
(ア) 3.8 (イ) 4.2 (ウ) 4.5 (エ) 5.0 (オ) 10.7 (カ) 12.7

[12][2012 京大]

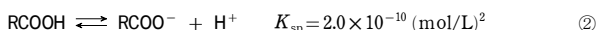
セッケンの水溶液に関する次の文章を読んで、問いに答えよ。ただし、温度は 25℃であり、気体が水に溶解する際の水溶液の体積変化、水の蒸発、および水面でのセッケン分子の吸着は無視する。L はリットルを表し、[X] は mol/L を単位とした分子またはイオン X の濃度を表す。また、水のイオン積は $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ とする。計算の過程で $\frac{y}{x} \leq 0.01$ であるとき、 $x + y = x$ と近似せよ。

ヤシ油などを原料とする天然セッケンの主成分はラウリン酸ナトリウム(式量 222)で、炭素数 11 のアルキル基(C₁₁H₂₃-)をア部分、カルボキシ基(-COOH)をイ部分とする飽和脂肪酸のナトリウム塩である。このアルキル基を R と書いて、ラウリン酸ナトリウムを RCOONa と表す。

ラウリン酸ナトリウムを水に溶かすと、すべて電離したのち、ラウリン酸イオンが水と反応して、



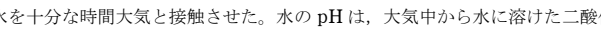
という平衡状態になり pH が大きくなる。飽和脂肪酸は総炭素数が 12 以上のとき水に溶けにくくなる性質があり、実際、ラウリン酸(RCOOH)は水溶液中で微結晶となって析出して浮遊し、水溶液が濁って見える一因となる。この溶解平衡は、次の式②で表される。



ここで、 K_{sp} は溶解度積である。

ラウリン酸ナトリウムの濃度を高くすると、微結晶とは別の分子集合体であるウが生じる。ウは、ア部分を内側に向けたコロイド粒子で、水と接する部分がイ部分となるため、水中で分散して安定に存在できる。

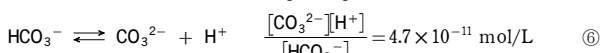
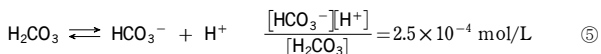
いま、大気と十分な時間接触させたラウリン酸ナトリウム水溶液について考えてみよう。まず、水を十分な時間大気と接触させた。水の pH は、大気中から水に溶けた二酸化炭素に影響される。水に溶けた二酸化炭素は、式③のように炭酸を生じる。



この反応に化学平衡の法則を当てはめると、水の濃度は一定とみなせるので、式④のように書ける。



生じた炭酸が電離する 2 段階の電離平衡は、次の式⑤および式⑥で表される。



十分な時間大気と接触させた水の pH は 5.5 であった。酸性条件では炭酸の 2 段階目の電離は無視できるので、このときの濃度 [CO₂] は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。

次に、ラウリン酸ナトリウム 4.66 g を水に溶解して 1.00 L とし、この水溶液を十分な時間大気に触れさせると pH = 8.0 になった。このとき、式②の溶解平衡が成り立ち、ウは生じていなかった。この水溶液のラウリン酸イオンの濃度 [RCOO⁻] は $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。また、水溶液が塩基性になると、式⑥で示した炭酸の 2 段階目の電離は無視できない。水溶液中での陽イオンと陰イオンの電荷量が等しいことから、次の式⑦が成り立つ。



以上のことから、水溶液中の濃度 [CO₂]、[HCO₃⁻]、[CO₃²⁻] は、それぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ と求められる。

- ア～ウ に適切な語句を記せ。
- a および b に適切な数値を有効数字 2 桁で記せ。
- A に入る適切な式を記せ。
- c～e に適切な数値を有効数字 2 桁で記せ。

[13][2013 慶応義塾大]

不揮発性の溶質が溶解している希薄溶液において、溶質の種類には無関係に溶質の粒子数のみに依存する溶液の性質を束一的性質とよび、沸点上昇、凝固点降下などがある。次式のように、溶液の沸点上昇度 Δt [K] は質量モル濃度 m [mol/kg] に比例し、その比例定数 K_b をモル沸点上昇という。モル沸点上昇は、溶質の種類に関係せず、溶媒の種類により一定となる。

$$\Delta t = K_b m$$

ベンゼン 50.0 g に 0.952 g の不揮発性炭化水素 A を溶かした溶液の沸点を測定したところ、純ベンゼンの沸点より 0.271℃ 高い温度で沸騰した。この結果から、炭化水素 A の分子量を計算すると 100 g/mol となる。炭化水素 A に含まれる炭素が全体の重さの 94.4% とすると、分子式は $C_{10}H_8$ である。ただし、ベンゼンのモル沸点上昇は

2.54 K·kg/mol である。

モル沸点上昇と同様に考え、溶媒 1 kg 中に溶質 1 mol を含む溶液の凝固点降下度をモル凝固点降下という。ベンゼン 37.0 g に 0.550 g の安息香酸を溶かした溶液の凝固点降下度は 0.318 K であった。この結果から、ベンゼン中の安息香酸の分子量を計算すると 122 g/mol となる。ただしベンゼンのモル凝固点降下は 5.12 K·kg/mol である。

問 1 空欄 ア～ウ に入る適切な数値または分子式を書き入れよ。(H=1.0, C=12, O=16)

問 2 ウの結果から、安息香酸分子の大部分は、ベンゼン中ではどのような状態であると考えられるか。構造式で示せ。



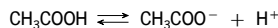
問 3 固体ベンゼンと液体ベンゼンの蒸気圧 P [Pa] の温度による変化が、それぞれ以下の式で与えられるものとする。ただし、温度 T の単位は K とする。なお、ln P は P の自然対数であり、log₁₀ P の 2.3 倍で近似される。ベンゼンの三重点の温度 [°C] を小数点以下 1 桁で求めよ。(0℃ = 273 K)

$$\text{固体ベンゼン} \quad \ln P = 22.59 - \frac{5296}{T}$$

$$\text{液体ベンゼン} \quad \ln P = 18.33 - \frac{4110}{T}$$

[14][2015 東京大]

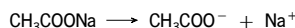
酢酸は水溶液中でその一部だけが電離しており、電離していない分子と電離によって生じたイオンの間に、以下に示す電離平衡が成り立っている。



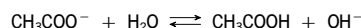
酢酸の電離定数を K_a とする。また、酢酸水溶液のモル濃度を c 、電離度を α とすると、 c と α を用いて、 $K_a = \frac{c\alpha^2}{c(1-\alpha)}$ と表される。酢酸の電離度は 1 に比べて十分小さい

ので、 $1 - \alpha \approx 1$ と近似すると、 c と K_a を用いて、 H^+ のモル濃度は $[H^+] = \sqrt{cK_a}$ と表される。

まず、①溶液 A (0.10 mol·L⁻¹ の酢酸水溶液) をビーカーにとり、pH を測定した。次に、1000 mL の溶液 A に、500 mL の溶液 B (0.10 mol·L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液) を加えた。②この混合溶液を C とし、pH を測定した。このとき、酢酸ナトリウムは、以下のように、ほぼ完全に電離している。



次に、③1500 mL の溶液 C に、10 mL の溶液 D (1.0 mol·L⁻¹ の水酸化ナトリウム水溶液) を加え、pH を測定した。その結果、pH に大きな変動はなく、緩衝作用が確認された。一方、④1000 mL の溶液 A に、1000 mL の溶液 B を加えて中和反応を行った。このとき、溶液は中性にはならず、塩基性を示した。これは、以下に示すように、酢酸イオンの一部と水が反応して OH⁻ が生じるためである。



ただし、すべての実験は 25℃ で行い、溶液の混合による体積変化は無視できるものとする。(log₁₀ 2 = 0.30, log₁₀ 3 = 0.48)

問 1 空欄 a, b に入る適切な式を記せ。

問 2 下線部 ① に関して、溶液 A の pH を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、25℃ における酢酸の電離定数を $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とする。 []

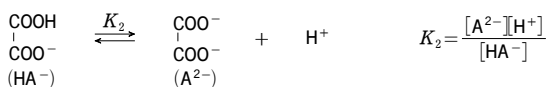
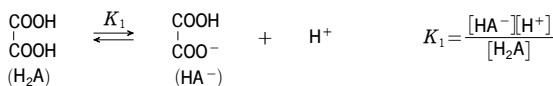
問 3 下線部 ② に関して、溶液 C の pH を有効数字 2 桁で答えよ。 []

問 4 下線部 ③ に関して、このときの pH を有効数字 2 桁で答えよ。 []

問 5 下線部 ④ に関して、このときの pH を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、水と反応して生成する酢酸の量は、酢酸イオンの量と比べて極めて少ないものとする。また、水のイオン積を $K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ とする。 []

15 [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 $K_1 = 5.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 $K_2 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 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。



$8.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 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。

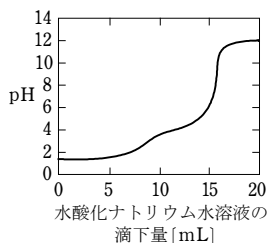


図1

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、

$[\text{HA}^-] = \text{ア}$, $[\text{A}^{2-}] = \text{イ}$ と表される。これらを式

(1) に代入し整理すると、 $\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c} = \text{ウ}$ 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、 $[\text{H}_2\text{A}] : [\text{HA}^-] : [\text{A}^{2-}] = 1 : \text{ホ}$: ヘ 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、 $[X]$ 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。

16 [2014 慶応義塾大]

L-アスコルビン酸はビタミンCとして知られ、レモン、アセロラ、キウイなどの果物や、ピーマン、キャベツ、ブロッコリーなどの野菜に多く含まれている。清涼飲料水には「ビタミンC入り」と表示されているものがある。ビタミンC入り清涼飲料水に含まれるL-アスコルビン酸を、以下の方法で定量することにした。

(i) 清涼飲料水 5 mL、1% メタリン酸 ($[\text{HPO}_3]_n$) 10 mL、0.1 mol/L ヨウ化カリウム 5 mL を で正確に量り、コニカルビーカーに入れた。さらに、駒込ピペットでデンブロン水溶液を5滴加えた。

(ii) 0.001 mol/L ヨウ素酸カリウム (KIO_3) を から滴下し、わずかに 色になったところを終点とした。そのときのヨウ素酸カリウムの滴下量を記録した。

(iii) 以上の実験を3回行い、ヨウ素酸カリウムの滴下量の平均値を測定値とした。

① メタリン酸は水溶液中ではリン酸として存在し、ヨウ素酸カリウムおよびヨウ化カリウムと反応してヨウ素を生成する。L-アスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) には還元作用があり、ヨウ素と反応してL-デヒドロアスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) に変化する。



コニカルビーカー内のL-アスコルビン酸が消費されるとヨウ素が残るので、あらかじめデンブロン水溶液を加えておけばヨウ素とデンブロンが反応して 色に呈色し、滴定の終点を知ることができる。

問1 空欄(ア)~(ウ)に入る最も適切な語を、下記の語群から選べ。ただし、同じ語は1回だけ使用できるものとする。

- (a) 赤 (b) 黄 (c) 駒込ピペット (d) 橙
(e) ビーカー (f) ビュレット (g) 分液漏斗 (h) ホールピペット

- (i) 紫 (j) メスシリンダー (k) メスフラスコ

問2 下線部①の化学反応式を書け。

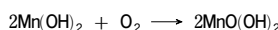
問3 問2と(1)の反応式を用い、滴定実験の反応を一つの化学反応式として書け。

問4 文章中の方法でL-アスコルビン酸を定量したところ、滴定に要したヨウ素酸カリウムの量は15.0 mLだった。清涼飲料水 100 mL に含まれるL-アスコルビン酸量 (mg) を求め、小数点以下第1位を四捨五入して答えよ。ただし、実験で使用したメタリン酸、ヨウ化カリウム、デンブロン水溶液に不足はないものとする。
(H=1.0, C=12, O=16) mg

17 [2005 東京工業大]

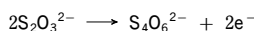
水の汚染や水中での生物活動などを知るために、水に溶けている酸素(溶存酸素)を定量することは重要である。酸化還元反応を利用することによって溶存酸素を定量することができる。基本的な原理は①~③の通りである。

① 塩基性水溶液中で $\text{Mn}(\text{OH})_2$ が O_2 により酸化され $\text{MnO}(\text{OH})_2$ を生じる。



② $\text{MnO}(\text{OH})_2$ を含む水溶液を酸性にして I^- を加えると、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ は Mn^{2+} に還元され、それに伴い I^- が酸化され I_2 を生じる。

③ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を用いて、②で生じた I_2 を定量する。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は、次の反応にしたがって $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ に酸化され、 I_2 を還元する。



(1) 溶存酸素の定量のためには、③で用いる $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の濃度を正確に決定しておく必要がある。 $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ の I_2 をすべて還元するには 30.0 mL の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液が必要であった。この $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液の濃度を求めよ。解答は有効数字2桁まで求めよ。 mol/L

(2) ある湖の水 100 mL をとり、上述の①~②の原理にしたがって溶存酸素から I_2 を生成させた。生じた I_2 をすべて還元するには、(1)で濃度を決定した $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液が 4.00 mL 必要であった。湖水の溶存酸素濃度の酸素飽和濃度に対する割合は何%か。ただし、湖水の温度において、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ の酸素の飽和濃度は $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であり、湖水採取時の酸素分圧は $2.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。解答は小数点以下第1位を四捨五入せよ。 %

18 [2017 東京大]

($H=1.0$, $O=16.0$, $S=32.1$, $Pb=207$, $R=8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$)

図1のように、鉛と酸化鉛(IV)を電極に用い、電解液として希硫酸を用いた鉛蓄電池と、白金を電極として用いた電解槽を接続できるようにした。鉛蓄電池を十分に充電した後、以下の操作を行った。

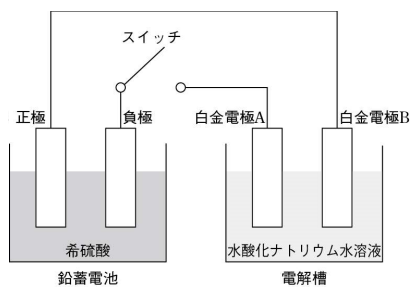


図1 鉛蓄電池と電解槽の模式図

操作：スイッチを接続し、水酸化ナトリウム水溶液を電気分解したところ、電解槽の両極で気体が発生した。電解槽の白金電極Bで発生した気体を、水上置換法を用いて捕集した。

問 ア 鉛蓄電池の放電時に、正極および負極で起こる変化を、それぞれ電子 e^- を用いたイオン反応式で示せ。

正極：[]
負極：[]

イ 図2は、操作を行ったときの、鉛蓄電池における放電時間に対する物質の重量変化を示している。電解液の重量が(6)のように変化したとき、鉛蓄電池の正極および負極の重量変化を示す直線として最も適当なものを、図2の(1)~(6)のうちから、それぞれ一つずつ選ぶ。ただし、同じものを選んでよい。

正極：[] 負極：[]

ウ 操作において、1000秒間電気分解した。このとき、(i) 白金電極Bで発生した気体は何か、(ii) その物質は何 molか。またこのとき、(iii) 27°C , $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水上置換法を用いて捕集した気体の体積は何 Lか。それぞれ、有効数字2桁で答えよ。ただし、水の飽和蒸気圧は 27°C で $4.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。また、発生した気体は水に溶けず、理想気体として扱えるものとする。

(i) [] (ii) [] mol (iii) [] L

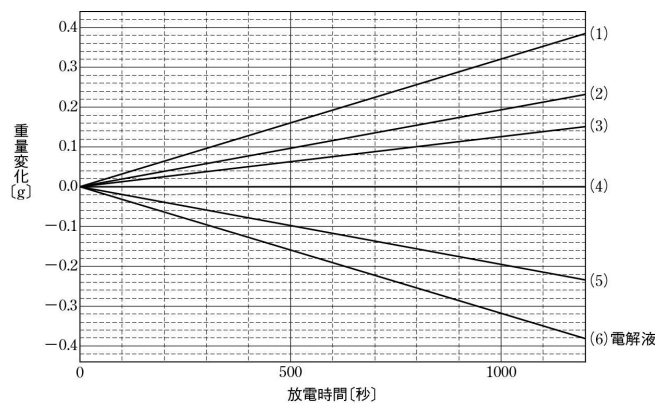
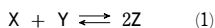


図2 放電時間に対する物質の重量変化

19 [2013 東京工業大]

容積 V [L] の密閉容器に気体 X と気体 Y を入れ、温度 T [K] に保ったところ、式(1)で表される可逆反応によって、気体 Z が生成し平衡状態となった。この状態を A とする。



この反応において、正反応の反応速度は、気体 X と気体 Y の濃度の積に比例し、速度定数は a [L/(mol·s)] で表される。逆反応の反応速度は、気体 Z の濃度の2乗に比例する。気体はすべて理想気体としてふるまうものとし、気体定数は R [Pa·L/(mol·K)] とする。

問 i 式(1)の反応に関する記述のうち、正しいものはどれか。ただし、1つまたは2つの正解がある。 []

- 触媒を加え活性化エネルギーを減少させると、正反応の反応速度が減少する。
- 温度を上昇させると、逆反応の反応速度が増大する。
- 正反応が発熱反応であるとき、温度を上昇させると、平衡定数の値は増加する。
- 温度一定のまま、この混合気体の体積を変化させると、平衡定数の値は変化する。
- 全圧一定のまま温度を変化させても、平衡定数の値は変わらない。

問 ii 状態 A における気体の全圧は P [Pa] であった。また、気体 X と気体 Y の分圧は等しく、気体 Z の分圧は全圧の半分であった。状態 A における逆反応の反応速度 v_A [mol/(L·s)] を、 a , P , T , R を用いて表せ。

[] mol/(L·s)

問 iii 状態 A において温度 T [K] に保ち、触媒を加え、状態 A における気体 X の物質と同一物質の気体 X を追加したところ、新しい平衡状態になった。この状態を B

とする。状態 B における正反応の速度定数は b [L/(mol·s)] となった。状態 B における逆反応の反応速度は v_A の何倍になるかを、 a , b , P , T , R のうちから必要なものを用いて表せ。

[] 倍