

1 [2017 川崎医科大]

解説

解答 ③

解説 ③ 蒸留とは，加熱して発生した蒸気を冷却して液体を得る操作のことである。
海水を蒸留することで取り出せるのは水である。蒸留後，塩化ナトリウムは固体として残るが，海水に含まれる他の成分（塩化マグネシウムなど）も同様に固体として残るので，分離できない。

2 [2017 日本医科大]

解説

解答 問1 実験1：0.012 MPa 実験2：0.028 MPa

問2 実験1： 4.8×10^{-3} mol/L 実験2： 1.1×10^{-2} mol/L

問3 50 mL 問4 3.4×10^{-4} mol 問5 0.117 MPa 問6 逆浸透

解説 問1 液面差による圧力は2000 Paであり，これは0.0020 MPaである。ショ糖水溶液側にかかる圧力と純水側にかかる圧力のつり合いより，浸透圧を実験1と実験2でそれぞれ Π_1 [MPa]， Π_2 [MPa] として，
実験1： $0.1000+\Pi_1=0.1100+0.0020$
 $\Pi_1=0.012$ (MPa)
実験2： $0.1000+\Pi_2+0.0020=0.1300$
 $\Pi_2=0.028$ (MPa)

問2 浸透圧は，溶液のモル濃度と絶対温度の積に比例するので，モル濃度を実験1と実験2でそれぞれ C_1 [mol/L]， C_2 [mol/L] として， $\Pi=CRT$ より，

実験1： $0.012\times 10^6=C_1\times 8.31\times 10^3\times 300$

$$C_1=\frac{4}{831}\approx 4.8\times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

実験2： $0.028\times 10^6=C_2\times 8.31\times 10^3\times 300$

$$C_2=\frac{28}{2493}\approx 1.1\times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

問3 液面差分の溶液の体積は20 cm³ (=20 mL) であり，Gの水位は一定である。
求める体積を x [mL] とすると，実験1でのショ糖水溶液の体積は $(x+20)$ [mL] であり，実験2でのショ糖水溶液の体積は $(x-20)$ [mL] である。ショ糖水溶液中の溶質の物質量は変わらないので，

$$\frac{4}{831}\times \frac{x+20}{1000}=\frac{28}{2493}\times \frac{x-20}{1000}$$
$$x=50 \text{ (mL)}$$

問4 ショ糖の物質量は，

$$\frac{4}{831}\times \frac{50+20}{1000}\approx 3.4\times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

問5 高さが等しいときのショ糖水溶液の浸透圧は，

$$\frac{4}{831}\times \frac{50+20}{1000}\times \frac{1000}{50}\times 8.31\times 10^3\times 300=1.68\times 10^4 \text{ (Pa)}$$

よって，0.0168 MPa

C内の圧力は，

$$0.0168+0.1000\approx 0.117 \text{ (MPa)}$$

問6 ショ糖水溶液側に浸透圧より高い圧力をかけて，溶媒分子を純水側に移動させた。この現象を逆浸透という。

3 [2017 川崎医科大]

解説

解答 ①，③

解説 ① 両辺の係数の和が等しいので，平衡がどちらの方向に移動しても分子数が変化しない。したがって，圧力を変化させても平衡は移動しない。
② 吸熱反応の方向(左辺方向)に平衡が移動する。
③ 反応に影響のないアルゴンを加えても，体積が一定であれば NO₂ や N₂O₄ の分圧は変化しないので，平衡は移動しない。
④ NH₄⁺aq が増加するので，これが減少する方向(左辺方向)に平衡が移動する。

4 [2017 京都府立医科大]

解説

解答 (1) 8.7×10^{-9} mol/(L・Pa) (2) 6.9×10^{-5} mol/L (3) 6.1 L

(4) 7.4×10^{-2} mol/L (5) 9.4×10^{-7} mol/L

解説 (1) 水の蒸気圧は 1.7×10^4 Pa なので，

$$P_{\text{CO}}=1.0\times 10^5-1.7\times 10^4=8.3\times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$[\text{CO}]=\frac{3.6\times 10^{-4}}{0.50}=7.2\times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$K_3=\frac{[\text{CO}]}{P_{\text{CO}}}=\frac{7.2\times 10^{-4}}{8.3\times 10^4}\approx 8.67\times 10^{-9} \text{ (mol/(L・Pa))}$$

(2) 平衡時の CO の体積百分率が 8.0 % なので，分圧も気相全体の 8.0 % である。

$$P_{\text{CO}}=1.0\times 10^5\times \frac{8.0}{100}=8.0\times 10^3 \text{ (Pa)}$$

$$K_3=\frac{[\text{CO}]}{P_{\text{CO}}} \text{ より，} \frac{[\text{CO}]}{8.0\times 10^3}=8.67\times 10^{-9}$$

$$[\text{CO}]\approx 6.93\times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

(3) 27 ℃，水溶液を入れる前の混合気体の体積が 8.3 L なので，混合気体の総物質量 n [mol] は，気体の状態方程式 $pV=nRT$ より，
 $1.0\times 10^5\times 8.3=n\times 8.3\times 10^3\times 300$

$$n=\frac{1}{3} \text{ (mol)}$$

CO と N₂ の体積比は 1 : 1 なので，物質量はどちらも $\frac{1}{6}$ mol である。

次に，57 ℃，平衡時について考える。N₂ の分圧は，
 $1.0\times 10^5-8.0\times 10^3-1.7\times 10^4=7.5\times 10^4 \text{ (Pa)}$

気相の体積を V [L] とすると，N₂ について気体の状態方程式 $pV=nRT$ より，

$$7.5\times 10^4\times V=\frac{1}{6}\times 8.3\times 10^3\times 330$$

$$V=\frac{8.3\times 1.1}{1.5}\approx 6.09 \text{ (L)}$$

(4) (3) より，CO は合計 $\frac{1}{6}$ mol なので，平衡時の気相の CO の物質量を n_{CO} [mol] とすると，

$$n_{\text{CO}}=([\text{CO}]+[\text{HCOOH}]+[\text{HCOO}^-])\times 2.0=\frac{1}{6} \quad \cdots (*)$$

気体の状態方程式 $pV=nRT$ より，

$$8.0\times 10^3\times \frac{8.3\times 1.1}{1.5}=n_{\text{CO}}\times 8.3\times 10^3\times 330$$

$$n_{\text{CO}}=\frac{4}{225} \text{ (mol)}$$

(2) より， $[\text{CO}]=6.93\times 10^{-5}$ mol/L

$$\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{CO}]}=10 \text{ より，} [\text{HCOOH}]=6.93\times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

よって，(*)式より，

$$\frac{4}{225}+(6.93\times 10^{-5}+6.93\times 10^{-4}+[\text{HCOO}^-])\times 2.0=\frac{1}{6}$$

$$[\text{HCOO}^-]\approx 7.37\times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

(5) $K_2=\frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]}=1.0\times 10^{-4}$ より，

$$\frac{7.37\times 10^{-2}\times [\text{H}^+]}{6.93\times 10^{-4}}=1.0\times 10^{-4}$$

$$[\text{H}^+]\approx 9.40\times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$$

5 [2017 札幌医科大]

解説

- 問 1 (あ) 4.0×10^{-2} (い) 5.0 (お) 5.7 (く) 20
- 問 2 (う) $[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]$ (え) $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ (き) $[\text{HCO}_3^-]$
- 問 3 (か) 緩衝 (け) 水性
- 問 4 炭酸水素イオンはさらに電離するが、電離度が小さく無視できるため、水素イオンと炭酸水素イオンのモル濃度はほぼ等しくなる。(59 字)
- 問 5 4.7
- 問 6 尿の pH が血液よりも酸性であると、ルシャトリエの原理により式 (5) の平衡が右へ移動し、尿中のアンモニアが水素イオンと結びつきアンモニウムイオンとなってアンモニア濃度が少なくなる。これを補うために血液中から尿中にアンモニアが移動し、血液中のアンモニアが除かれて腎尿細管中の尿に移動する。生じたアンモニウムイオンは細胞膜を移動できないので、尿中に留まる。(173 字)

解説 問 1 (あ) 大気中の二酸化炭素分圧が $10^{-3.4}$ atm なので、大気中の二酸化炭素の体積パーセントは、

$$\frac{10^{-3.4}}{1.0}\times 100=10^{-1.4}=4.0\times 10^{-2}(\%)$$

(い) 雨水中の炭酸濃度を C [mol/L] として、

$$\frac{C}{10^{-3.4}}=10^{-1.6}$$

$$C=10^{-5.0}(\text{mol/L})$$

(お) 雨水の pH は、

$$[\text{H}^+]=\sqrt{10^{-6.4}\times 10^{-5.0}}=10^{-5.7}(\text{mol/L})$$

$$\text{pH}=5.7$$

(く) 式 (4) より、

$$7.4=6.1+\log_{10}\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}=10^{1.3}\approx 20$$

$$\text{よって、}[\text{HCO}_3^-]:[\text{H}_2\text{CO}_3]=20:1$$

問 2 (き) 式 (3) より、

$$K_{\text{a}}=\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

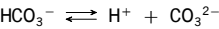
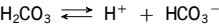
両辺の逆数の常用対数をとって、

$$\text{p}K_{\text{a}}=\text{pH}-\log_{10}\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH}=\text{p}K_{\text{a}}+\log_{10}\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

問 3 (け) アンモニアは非水性 (脂溶性) で、細胞膜を通過し細胞内へ移行できるが、アンモニウムイオンは水性 (非脂溶性) で細胞膜を通過できない。

問 4 炭酸は次のように 2 段階で電離する。



しかし、2 段階目の電離は、1 段階目に比べて非常にわずかで無視できるため、

$$[\text{H}^+]\approx [\text{HCO}_3^-]\text{と近似できる。}$$

問 5 硫酸中の水素イオン濃度は、

$$[\text{H}^+]=\frac{1.0\times 10^{-3}}{98}\times 2\approx 2.0\times 10^{-5}(\text{mol/L})$$

$$\text{pH}=4.7$$

6 [2017 川崎医科大]

解説

解答 1) ② 2) ②

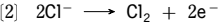
解説 1) 1. より、どれも常温の水と反応しなかったの、イオン化傾向が Na 以上の金属は使用していないとわかる。

2) 4. では、イオン化傾向が小さいほうが正極になるので、イオン化傾向は $\text{Y}>\text{X}>\text{Z}$ であるとわかる。

7 [2017 京都府立医科大]

解説

解答 [1] ア 塩素 イ 水素 ウ 水酸化物 エ 水酸化ナトリウム
オ 陽



[4] 8 : 1

[5] 陽極で $2\text{H}_2\text{O}\longrightarrow \text{O}_2+4\text{H}^++4\text{e}^-$ の反応が起こり、水溶液中の H^+ の濃度が増加するので、pH は小さくなる。

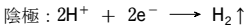
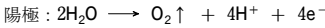
[6] 電解槽Ⅲの陽極では塩素、陰極では水素が発生し、これらを反応させると、塩化水素が生じる。したがって、これを水に溶かして得られる水溶液は、塩酸であり、酸性である。

[7] 電気分解の進行に伴い、陽極室と陰極室の電気的中性を保つため、陽イオン交換膜を通過することのできるナトリウムイオンが、陽極室から陰極室へ移動する。したがって、陽極室のナトリウムイオンの濃度は減少する。

$$[8] 12.6 \quad [9] 6.5\times 10^{-8}\text{ mol/L}$$

解説

[4] 電解槽Ⅰの両極では、次の反応が起こる。



よって、 O_2 は電解槽Ⅰを流れた e^- の $\frac{1}{4}$ 、 H_2 は電解槽Ⅰを流れた e^- の $\frac{1}{2}$ だけ発

生するので、発生する O_2 と H_2 の物質量は、

$$\frac{1}{4}:\frac{1}{2}=1:2,$$

質量比は、

$$(1\times 32):(2\times 2.0)=8:1$$

[8] 電流計を流れた e^- の物質量は、

$$\frac{1.80\times \{(5\times 60+21)\times 60+40\}}{9.65\times 10^4}=0.360(\text{mol})$$

[4] より、電解槽Ⅰで発生した O_2 と H_2 の物質量比 (=体積比) は 1 : 2 なので、陽極で発生した O_2 の物質量は、

$$\frac{1.344}{22.4}\times \frac{1}{3}=0.0200(\text{mol})$$

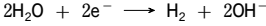
よって、電解槽Ⅰを流れた e^- の物質量は、

$$0.0200\times 4=0.0800(\text{mol})$$

したがって、電解槽Ⅲを流れた e^- の物質量は、

$$0.360-0.0800=0.280(\text{mol})$$

電解槽Ⅲの陰極では、次の反応が起こっており、



生成する OH^- と等量の Na^+ が陽極室から移動してくるので、陰極室で増加した NaOH は流れた e^- の物質量と等しく、0.280 mol である。よって、陰極室の NaOH 水溶液は、

$$0.200+\frac{0.280}{1.00}=0.480(\text{mol/L})\text{となった。}$$

一方、電解槽Ⅰの両極の反応を 1 つにまとめると、 $2\text{H}_2\text{O}\longrightarrow \text{O}_2+2\text{H}_2$ であり、希硫酸の濃度は最初と変わらず 0.200 mol/L である。

この NaOH 水溶液と希硫酸を、500 mL ずつ混合したとすると、次の中和反応が起こる。



よって、反応せずに残る NaOH は、

$$0.480\times \frac{500}{1000}-0.200\times \frac{500}{1000}\times 2=0.0400(\text{mol})$$

溶液は 1.00 L になっているので、0.0400 mol/L の NaOH 水溶液の pH を求めればよい。

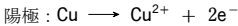
$$[\text{OH}^-]=0.0400\text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+]=\frac{K_{\text{w}}}{[\text{OH}^-]}=\frac{1.0\times 10^{-14}}{0.0400}$$

$$=2^{-2}\times 10^{-12}(\text{mol/L})$$

$$\text{pH}=-\log_{10}[\text{H}^+]=-\log_{10}(2^{-2}\times 10^{-12})=12.6$$

[9] 電解槽Ⅱの両極では、次の反応が起こる。



よって、電気分解後の CuSO_4 水溶液は最初と変わらず 0.200 mol/L である。この水溶液 10.0 mL に希塩酸を加えて 100 mL にしたので、 CuSO_4 の濃度は、

$$0.200\times \frac{10.0}{100}=0.0200(\text{mol/L})\text{となった。}$$

また、 $K_1=\frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ 、 $K_2=\frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ より、

$$K_1K_2=\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \Leftrightarrow [\text{S}^{2-}]=\frac{[\text{H}_2\text{S}]K_1K_2}{[\text{H}^+]^2}$$

よって、pH 0.50 で H_2S を飽和させた溶液中の S^{2-} の濃度は、

$$[S^{2-}] = \frac{0.10 \times 1.0 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-15}}{(10^{-0.50})^2}$$
$$= 1.0 \times 10^{-22} \text{ (mol/L)}$$

CuS が沈殿していないと仮定すると、

$$[Cu^{2+}][S^{2-}] = 0.0200 \times 1.0 \times 10^{-22}$$
$$= 2.0 \times 10^{-24} > 6.5 \times 10^{-30} = K_{sp}$$

したがって、CuS は沈殿しており、

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]} = \frac{6.5 \times 10^{-30}}{1.0 \times 10^{-22}}$$
$$= 6.5 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

8 [2016 東京慈恵会医科大]

解説

解答 問1 ア 単位時間 イ モル濃度 エ 温度

問2 $[1] = 7.2 \times 10^{-3} - [HCl]$ 問3 $-\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$ 問4 $4.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

解説 問2 (1) 反応の係数比より、初期濃度 $7.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の化合物 1 (塩化トリフェニルメチル) は、 $[HCl]$ だけ減少する。

問3 反応速度は、時間当たりのモル濃度の変化量で表す。

問4 図2より、(1) 反応は化合物 1 の 1 次反応であり、反応速度は、 $v = k[1]$ で表される。

$$2.7 \times 10^{-5} = k \times (6.0 \times 10^{-3})$$
$$k = 4.5 \times 10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

9 [2016 滋賀医科大]

解説

解答 問1 ① mC_1 ② nC_1 ③ $m^m n^n C_1^{m+n}$ ④ C_2 ⑤ fC_2

⑥ fC_2^2

問2 (a) 硫化鉄(II) : 0.50 g 硫化鉛(II) : 0.014 g

(b) Ni^{2+} : 3.5 以上 Zn^{2+} : 5.0 以上 問3 $4fC_3^3$

解説 問1 ③ $K_{sp} = (mC_1)^m (nC_1)^n = m^m n^n C_1^{m+n}$

④ $C_2 \text{ [mol/L]}$ の MS が M^{2+} と S^{2-} に解離し、 M^{2+} の形は変化しないので、 $[M^{2+}] = C_2 \text{ [mol/L]}$

⑤ S^{2-} は一部あるいは大部分が HS^- や H_2S に変化するので、 $[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = C_2 \text{ [mol/L]}$

よって、 $[S^{2-}] = fC_2 \text{ [mol/L]}$

⑥ $K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}] = C_2 \times fC_2 = fC_2^2 \text{ (mol}^2\text{/L}^2\text{)}$

問2 (a) 図より、pH 1.0 では、 $\log_{10} f = -19$ $f = 1.0 \times 10^{-19}$

$K_{sp} = fC_2^2$ より、硫化鉄(II) FeS について、 $4.0 \times 10^{-19} = 1.0 \times 10^{-19} C_2^2$

$C_2 = 2.0 \text{ (mol/L)}$

飽和水溶液の濃度は 2.0 mol/L なので、水溶液 1.0 L には、 $2.0 \times 88 = 176 \text{ (g)}$ の FeS が溶けることができる。よって、 0.50 g すべて溶ける。

硫化鉛(II) PbS についても同様に、 $3.6 \times 10^{-28} = 1.0 \times 10^{-19} C_2^2$

$C_2 = 6.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$

飽和水溶液の濃度が $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ なので、水溶液 1.0 L には $6.0 \times 10^{-5} \times 239 \approx 0.014 \text{ (g)}$ の PbS しか溶けることができず、沈殿が生じる。

(b) Ni^{2+} および Zn^{2+} を硫化物として沈殿させ、水溶液中に残存するイオンの濃度をそれぞれ

$$2.0 \times 10^{-4} \times \frac{1000}{100} \times \frac{0.1}{100} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

以下にしたい。 S^{2-} 、 HS^- 、 H_2S の濃度の総和は、

$$1.0 \times 10^{-2} \times \frac{1000}{100} = 0.10 \text{ (mol/L)}$$

よって、 S^{2-} の濃度は、 $[S^{2-}] = 0.10 f \text{ [mol/L]}$ と表される。飽和水溶液中の Ni^{2+} の濃度は、 $[Ni^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]}$ であり、これが 2.0×10^{-6} 以下となればよいので、

$$\frac{2.0 \times 10^{-21}}{0.10 f} \leq 2.0 \times 10^{-6}$$
$$f \geq 1.0 \times 10^{-14}$$

図より、 Ni^{2+} については、pH を 3.5 以上に保てばよい。

Zn^{2+} についても同様に、

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[S^{2-}]}$$
$$= \frac{2.0 \times 10^{-18}}{0.10 f} \leq 2.0 \times 10^{-6}$$
$$f \geq 1.0 \times 10^{-11}$$

図より、 Zn^{2+} については pH を 5.0 以上に保つ。

問3 X_2S は次のように溶解するので、 $X_2S \longrightarrow 2X^+ + S^{2-}$

$[X^+] = 2C_3 \text{ [mol/L]}$ 、 $[S^{2-}] = fC_3 \text{ [mol/L]}$ となる。

$K_{sp} = [X^+]^2[S^{2-}] = (2C_3)^2 \times fC_3 = 4fC_3^3$

10 [2016 東京医科歯科大]

解説

問1 酸 : A 酸化数 : +7

問2 (ア) 三角錐形
(イ) 折れ線形

問3 $3NaClO \longrightarrow 2NaCl + NaClO_3$

問4 0.31 % 問5 7.5

問6 右図

問7 塩素は、常温・常圧で気体であるため取り扱いが難しく、また人体に有害な物質であり危険性が高いから。

解説 問1 塩素のオキソ酸は、Cl に結合する O の数が多いものほど H^+ が電離しやすく、酸性が強い。

酸の強さ : $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$

問2 (b) は (a) の正四面体から 1 つの頂点をとった形、(c) は (a) の正四面体から 2 つの頂点をとった形に近い構造となる。

問4 与式 1 より、 $K_a = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]}$

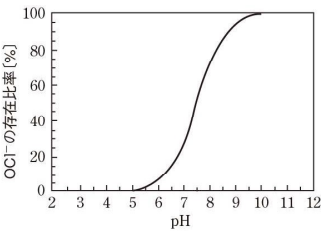
pH 10 のとき、 $\frac{[HOCl]}{[OCl^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{3.2 \times 10^{-8}} = \frac{1.0}{3.2 \times 10^2}$

図 1 より、 $[HOCl]$ は $[OCl^-]$ に比べて非常に小さいので、 $[HOCl] + [OCl^-] \approx [OCl^-]$ とすると、 $HOCl$ の存在比率 (%) は、 $\frac{[HOCl]}{[HOCl] + [OCl^-]} \times 100 \approx \frac{[HOCl]}{[OCl^-]} \times 100 = 0.3125 \approx 0.31 \text{ (%)}$

問5 $[OCl^-] = [HClO]$ のとき、 $[H^+] = \frac{[HOCl]}{[OCl^-]} K_a = K_a = 3.2 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$

$pH = -\log(32 \times 10^{-9}) = 9 - \log 2^5 = 7.5$

問6 図 1 において、pH が 4 よりも小さい領域で $HOCl$ の存在率が減少しているのは、 Cl_2 の存在率が増加するためである。 OCl^- は pH が 5 よりも小さい領域では、ほぼ存在しない。



11 [2016 京都府立医科大]

解説

- 【解答】 (1) (ア) 鉄 (イ) ハーバー・ボッシュ (ハーバー) (ウ) オストワルト
(エ) 白金
[2] a, d [3] NaNH_2
[4] $2\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaN}_3 + \text{NH}_3 + \text{NaOH}$
[5] 44.4 L [6] 4.61 m^3

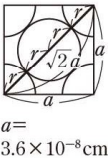
解説

- [2] (b) 水の密度は、液体より固体のほうが小さい。
(c) どちらの液体、固体とも、自由電子はなく、電気を通しにくい。
(d) どちらも、溶媒としてさまざまな極性分子を溶解することができる。
[3] 水の反応と同様に、水素が置換されて NaNH_2 が生成する。
 $2\text{Na} + 2\text{NH}_3 \longrightarrow 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$
[5] この反応の化学反応式は、次のようになる。
 $2\text{NaN}_3 \longrightarrow 2\text{Na} + 3\text{N}_2$
よって、 NaN_3 (式量 65) 78 g から発生する N_2 の物質量は、 $\frac{78}{65} \times \frac{3}{2} = \frac{117}{65}$ (mol)
求める体積を $V[\text{L}]$ とすると、 $pV = nRT$ より、
 $1.01 \times 10^5 \times V = \frac{117}{65} \times 8.31 \times 10^3 \times 300$
 $V = 44.42 \cdots \approx 44.4$ (L)
[6] オストワルト法は、次の 3 段階の反応からなる。
 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$
 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$
これらを 1 つの反応式にまとめると、次式になる。
 $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdots \cdots (1)$
濃度 84 % の硝酸 1.0 L の質量は 1470 g である。これに含まれる HNO_3 の物質量は、
 $1470 \times \frac{84.0}{100} \times \frac{1}{63} = 19.6$ (mol)
(1) 式より、必要な酸素は、 $19.6 \times 2 = 39.2$ (mol)
必要な空気は、 $39.2 \times \frac{100}{21.0}$ (mol) であるから、求める体積を $V[\text{L}]$ とすると、
 $pV = nRT$ より、
 $1.01 \times 10^5 \times V = 39.2 \times \frac{100}{21.0} \times 8.31 \times 10^3 \times 300$
 $V = 4.607 \cdots \times 10^3 \approx 4.61 \times 10^3$ (L) = 4.61 (m³)

12 [2016 京都府立医科大]

解説

- 【解答】 (1) (ア) 11 (イ) 濃塩酸
(2) 1 段階目 $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{CN}^- + 2\text{O}_2 \longrightarrow 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{SO}_4^{2-}$
2 段階目 $2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Zn} \longrightarrow 2\text{Ag} + [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$
(3) $3\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Al} + 12\text{NaHCO}_3$
 $\longrightarrow 6\text{Ag} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 6\text{CO}_2$
(4) ① $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ② 63
(5) 陽極：粗銅 陰極：純銅
 Ag は Cu よりイオン化傾向が小さいので、単体のままイオンにならず陽極泥として沈殿する。 Ni は Cu よりイオン化傾向が大きいため、陽イオンとなって溶け出し、還元されずに溶液中に留まる。
(6) 方向性のある結合とは異なり、金属結合は原子 (陽イオン) 相互の位置が多少ずれても、すぐに自由電子が原子 (陽イオン) を取り囲み、変形前と同じ結合力を維持するから。
(7) (A) Ag (B) Pb (C) Cu (D) Cd
【解説】 (3) Al は Ag よりイオン化傾向が大きいため、 Al が放出した e^- を Ag^+ が受け取って (還元されて) 単体になり、金属光沢が回復する。 Al は $\text{Al}(\text{OH})_3$ になり、 NaHCO_3 は Na_2CO_3 になる。
(4) ① 銅原子の半径を $r[\text{cm}]$ とすると、単体格子の面の対角線は $4r$ に相当するので、
 $r = \frac{3.6 \times 10^{-8} \times \sqrt{2}}{4}$
 $= 1.269 \times 10^{-8}$
 $\approx 1.3 \times 10^{-8}$ (cm)
② Cu の原子量を M とすると、
 $\frac{M}{\frac{6.02 \times 10^{23}}{(3.6 \times 10^{-8})^3} \times 4} = 9.0$
 $M = 63.1 \cdots \approx 63$



- (7) (操作 I) 与えられた陽イオンから沈殿 P1 は、 AgCl と PbCl_2 と考えられる。
(操作 II) 沈殿 P2 は AgCl で、 NH_3 水で $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ となり溶ける。溶液 A は Ag を含む。
ろ液 F2 には Pb^{2+} が含まれ、 K_2CrO_4 と反応して黄色沈殿 B の PbCrO_4 が生成する。
(操作 III) ろ液 F1 には Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} (Pb^{2+} は PbCl_2 の沈殿をつくるが、いかにか溶解している) が含まれると仮定すると、塩酸性下で H_2S を通じると沈殿 P3 (CuS 、 CdS 、 PbS) が生成する。
(操作 IV) 沈殿 P3 (CuS 、 CdS 、 PbS) を溶かした後、硫酸を加えると沈殿 P4 の PbSO_4 が生成する。ろ液 F4 には Cu^{2+} と Cd^{2+} が含まれる。
(操作 V) 沈殿 P4 は $\text{PbSO}_4 \longrightarrow \text{Pb}^{2+} \longrightarrow$ 黄色沈殿と変化し、黄色沈殿は沈殿 B (PbCrO_4) と一致した。
(操作 VI) ろ液 F4 (Cu^{2+} 、 Cd^{2+}) を炎色反応で確かめると、 Cu^{2+} が青緑色を示す。 Cu^{2+} は $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と赤褐色沈殿 $\text{C Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を生成する。沈殿 C をろ過した後のろ液に H_2S を通じると、黄色沈殿 D CdS が生成する。 CdS は黄色顔料である。

13 [2016 札幌医科大]

解説

- 【解答】 問1 1.0×10^{-14} mol/L
問2 ① $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$
② $3\text{Fe}^{2+} + \text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
問3 $[\text{Cd}^{2+}] = 2.1\times 10^{-6}$ mol/L
 $[\text{Fe}^{2+}] = 1.0\times 10^{-3}$ mol/L
 $[\text{Mn}^{2+}] = 1.0\times 10^{-3}$ mol/L
問4 8.7 問5 7.4 以上
問6 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{Na}^+$
問7 (A) (オ) (B) (ク) (C) (ウ) (D) (エ)

【解説】 操作1 で沈殿 A CdS (黄色) が沈殿し、 $\text{Fe}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ になる。

操作2 で $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$ に戻し緩衝溶液で塩基性になると、沈殿 B と C $\text{Al}(\text{OH})_3$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成する。

操作3 で塩基性下で H_2S を吹き込むと沈殿 D MnS (桃色) が生成する。

操作4 で過剰の NaOH aq を加えると両性水酸化物の沈殿 B $\text{Al}(\text{OH})_3$ (白色) が錯イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ になり溶ける。よって、沈殿 C は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (赤褐色)。

- 問1 $K_1\times K_2 = 9.1\times 10^{-8}\times 1.1\times 10^{-12}$
 $\approx 1.00\times 10^{-19}$
 $= \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$
 $= \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$
 $[\text{S}^{2-}] = 1.00\times 10^{-19} \times \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$
 $= 1.00\times 10^{-19} \times \frac{1.0\times 10^{-1}}{(1.0\times 10^{-3})^2}$
 $= 1.0\times 10^{-14}$ (mol/L)
問2 ① $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \cdots \cdots \text{(i)}$
 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} \quad \cdots \cdots \text{(ii)}$
(i)+(ii) $\times 2$ より、
 $2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S} + 2\text{H}^+$
② $\text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \cdots \cdots \text{(iii)}$
 $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \quad \cdots \cdots \text{(iv)}$
(iii)+(iv) $\times 3$ より、
 $3\text{Fe}^{2+} + \text{HNO}_3 + 3\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
問3 与えられた溶解度積より、 Fe^{2+} と Mn^{2+} は沈殿しないので、ともに 1.0×10^{-3} mol/L である。 Cd^{2+} は沈殿を生じるので溶解平衡である。
 $[\text{Cd}^{2+}] = \frac{2.1\times 10^{-20}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{2.1\times 10^{-20}}{1.0\times 10^{-14}}$
 $= 2.1\times 10^{-6}$ (mol/L)
問4 $K_{\text{b}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{4.6\times [\text{OH}^-]}{1.0}$
 $= 2.3\times 10^{-5}$
ゆえに、 $[\text{OH}^-] = \frac{1}{2}\times 10^{-5}$ (mol/L)
 $\text{pOH} = -\log_{10}\left(\frac{1}{2}\times 10^{-5}\right) = 5 + \log_{10}2 = 5.3$
よって、 $\text{pH} = 14 - 5.3 = 8.7$
問5 沈殿 D MnS が沈殿する条件は次の通り。
 $[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] > 5.0\times 10^{-9}$ (mol/L) 2
 $[\text{H}^+] = x$ (mol/L) とすると、問1, 3 より、
 $[\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] = (1.0\times 10^{-3})\times \left(\frac{1.0\times 10^{-20}}{x^2}\right) = 5.0\times 10^{-9}$
 $x^2 = \frac{10^{-14}}{5.0}$
 $x = \frac{10^{-7}}{\sqrt{5.0}}$
 $\text{pH} = -\log_{10}\frac{10^{-7}}{\sqrt{5.0}} = 7 + \frac{1}{2}\log_{10}5 = 7.35$
 ≈ 7.4
よって、pH 7.4 以上で MnS の沈殿が生成する。

14 [2015 日本医科大]

解説

- 【解答】 問1 ヘンリーの法則 問2 $n_{\text{A}} = nx_{\text{A}}$ 問3 0.090 問4 0.42
問5 0.030 問6 19 mL 問7 6.8 L
【解説】 問2 モル分率 $= \frac{\text{特定の物質の物質質量}}{\text{全物質質量}}$ より、 $x_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{n}$ よって、 $n_{\text{A}} = nx_{\text{A}}$
問3 $x_{\text{A}} + x_{\text{B}} = 1$ であり (1), (2) 式より、 $p_{\text{A}} = 53.6x_{\text{A}}$ $p_{\text{B}} = 7.33(1 - x_{\text{A}})$
 $p_{\text{A}} + p_{\text{B}} = P = 11.5$ (kPa) なので、
 $53.6x_{\text{A}} + 7.33(1 - x_{\text{A}}) = 11.5$ $x_{\text{A}} = 0.09012\cdots \approx 0.090$
問4 $p_{\text{A}} = P\cdot x'_{\text{A}}$ また $p_{\text{A}} = K_{\text{A}}x_{\text{A}}$ より、 $P\cdot x'_{\text{A}} = K_{\text{A}}x_{\text{A}}$
 $11.5x'_{\text{A}} = 53.6\times 0.0901$ $x'_{\text{A}} = 0.4199\cdots \approx 0.42$
問5 $n_{\text{A}} = nx_{\text{A}}$, $n'_{\text{A}} = n'x'_{\text{A}}$, $n + n' = 1.00$ mol
また、 $X_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}} + n'_{\text{A}}}{n + n'} = \frac{0.100}{0.900 + 0.100} = 0.100$ より、
 $n_{\text{A}} = 0.0901n$, $n'_{\text{A}} = 0.420n'$ を X_{A} の式に代入して、
 $\frac{0.0901(1 - n') + 0.420n'}{1.00} = 0.100$ $n' = 0.03000\cdots$
よって、 $\frac{n'}{n + n'} = \frac{0.0300}{1.00} \approx 0.030$
問6 気体の物質量の合計が 0.030 mol、液体が $1.00 - 0.030 = 0.970$ mol である。また $x_{\text{A}} + x_{\text{B}} = 1$ より、
メタノール： $n_{\text{A}} = 0.970\times 0.0901 \approx 0.0874$ (mol)
水： $n_{\text{B}} = 0.970\times (1 - 0.0901) \approx 0.883$ (mol)
溶液の質量は、 $0.0874\times 32.0 + 0.883\times 18.0 = 18.69\cdots \approx 18.7$ (g)
溶液の密度が 1.0 g/cm 3 なので、その体積は $\frac{18.7}{1.0} \approx 19$ (mL) となる。
問7 気体は全体で 0.030 mol 存在するので、
 $11.5\times 10^3\times V = 0.0300\times 8.31\times 10^3\times 315$ $V \approx 6.8$ (L)

15 [2015 東京慈恵会医科大]

解説

解答 問1 拡散 問2 10 kPa 問3 5.0 mmol 問4 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
問5 35 kPa 問6 70 mL 問7 10

解説 問1 粒子の熱運動によって粒子が移動し、均一に広がる現象を拡散という。

問2 $\text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ のように電離するので、濃度を2倍して、
 $P_1 \times 10^3 \times 1.00 = 2.00 \times 10^{-3} \times 2 \times 8.3 \times 10^3 \times 300$
 $P_1 = 9.96 \approx 10$ (kPa)

問3 $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

の反応が生じ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は沈殿する。反応後の物質量を示すと、

	CuSO_4	$+ 2\text{NaOH}$	$\longrightarrow$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$+ \text{Na}_2\text{SO}_4$
(反応前)	2.00	x		0	0 (mmol)
(反応量)	-2.00	-4.00		+2.00	+2.00 (mmol)
(反応後)	0	$x - 4.00$		2.00	2.00 (mmol)

溶液中のイオンの総物質量は

$$2 \times (x - 4.00) + 3 \times 2.00 = 2x - 2.00 \text{ (mmol)}$$

である。このとき、浸透圧が $2P_1$ [kPa] となるので、物質量も、操作(1)の2倍になる。

$$2x - 2.00 = 2 \times (2.00 \times 2) \\ x = 5.0 \text{ (mmol)}$$

問4 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$

の反応が起こる。

問5 2.0 mmol の $\text{Cu}(\text{OH})_2$ と反応した NH_3 は 8.0 mmol で、 NH_3 は逆浸透膜を通過できるので、A、B 両室内の濃度は等しい。A 室内のイオンは次の通りである。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		2.0 (mmol)
Na^+		5.0 (mmol)
SO_4^{2-}		2.0 (mmol)
OH^-		5.0 (mmol)
合計		14.0 (mmol)

よって、

$$P_2 \times 10^3 \times 1.0 = 14.0 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \\ P_2 \approx 35 \text{ (kPa)}$$

問6 NH_3 と HCl が反応するときの物質量の変化を示すと、

	NH_3	$+ \text{HCl}$	$\longrightarrow$	NH_4Cl
(反応前)	155 - 8	0.100 y		0 [mmol]
(反応量)	-0.100 y	-0.100 y		+0.100 y [mmol]
(反応後)	147 - 0.100 y	0		0.100 y [mmol]

0.100 y [mmol] の NH_4Cl が B 室内に存在する。A、B 両室の浸透圧がつりあったので、両室内のイオンの物質量が等しくなった。

$$2 \times 0.100y = 14.0 \quad y = 70 \text{ (mL)}$$

問7 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ の反応が起こる。

反応後の NH_3 の物質量は、

$$155 - 8 - 0.100 \times 70 = 140 \text{ (mmol) となる。}$$

また、 NH_4Cl は $0.100 \times 70 = 7.0$ (mmol) 生じる。B 室内で NH_3 が $\frac{140}{2} = 70.0$ (mmol)、 NH_4Cl 7.0 mmol を含む緩衝液となるので、

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot K_b = \frac{70.0 \times 10^{-3}}{7.0 \times 10^{-3}} \times 10^{-5} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

よって、 $\text{pOH} = 4.0$ より、
 $\text{pH} = 14.0 - 4.0 = 10$

16 [2015 滋賀医科大]

解説

解答 (ア) 光によって分解しやすいため、褐色びんに保存する。

(イ) ホールピペット

(ウ) 過マンガン酸カリウム水溶液の赤紫色が消えずに残るようになったところを終点とする。

(エ) 2.50×10^{-2} mol/L

(オ) 塩酸は Cl^- が還元剤として MnO_4^- と反応してしまうため、用いることができない。

硝酸は NO_3^- が酸化剤として $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と反応してしまうため、用いることができない。

(カ) $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 10\text{I}^- \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{I}_2$

(キ) I_2 はヨウ素デンプン反応により青紫色を呈するが、 I^- は呈色しない。このため、 I_2 がすべて還元されて I^- になると、青紫色が消失する。

(ク) 0.100 mol/L

解説 (ウ) 還元剤である $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が残っていると、 MnO_4^- は滴下直後に還元されて無色

の Mn^{2+} になるが、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ がなくなると MnO_4^- の赤紫色が消えずに残るようになる。

(エ) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 水溶液の濃度は、

$$\frac{2.01}{134} \times \frac{1000}{200} = 0.0750 \text{ (mol/L)}$$

与式より、 MnO_4^- は五価の酸化剤で、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ は二価の還元剤であることがわかる。

KMnO_4 水溶液の濃度を x [mol/L] とすると、

(酸化剤が受け取る e^- の物質量)=(還元剤が失う e^- の物質量) より、

$$x \times \frac{12.0}{1000} \times 5 = 0.0750 \times \frac{10.0}{1000} \times 2$$

よって、 $x = 2.50 \times 10^{-2}$ (mol/L)

(カ) I^- の反応は $2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ で表される。

この式と MnO_4^- の反応式から e^- を消去する。

(ク) I^- の一部を MnO_4^- で I_2 に酸化して、それを $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ によって再び完全に I^- に還元したところが、この滴定の終点である。まず、生成した I_2 は、(カ)のイオン反応式の係数比より、

$$2.50 \times 10^{-2} \times \frac{10.0}{1000} \times \frac{5}{2} = 6.25 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

I_2 と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の反応のイオン反応式を完成させると、

$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ となり、物質量比 1 : 2 で反応することから、

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の濃度を y [mol/L] とすると、

$$y \times \frac{12.5}{1000} = 6.25 \times 10^{-4} \times \frac{2}{1}$$

よって、 $y = 0.100$ (mol/L)

17 [2014 東京慈恵会医科大]

解説

解答 問1 (ア) $\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ (イ) 1.2×10^{-22} (ウ) $[\text{X}^+][\text{Y}^-]$ 問2 2.4×10^4

問3 塩基性の水溶液中では、式(1)・(2)の平衡が右辺の方向に移動し、硫化物イオン濃度が大きくなるため。(45 字)

解説 問1 (ア) $K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$ $K_{1,2} = K_1 K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$

$$\begin{aligned} \text{(イ)} [\text{S}^{2-}] &= \frac{[\text{H}_2\text{S}] K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0.10 \times 9.1 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{(0.30)^2} \\ &= 1.21 \cdots \times 10^{-22} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

問2 $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{5.0 \times 10^{-29}}{1.21 \times 10^{-22}} = 4.13 \cdots \times 10^{-7} \text{ (mol/L)}$

$$\frac{1}{Z} = \frac{4.13 \times 10^{-7}}{0.010} \quad Z \approx 2.4 \times 10^4$$

問3 塩基性の水溶液中では、(ア)の式の $[\text{H}^+]$ は 10^{-7} mol/L より小さくなっているの
で、 $[\text{S}^{2-}]$ が大きくなっている。

18 [2013 札幌医科大]

解説

解答 問1 (ア) あ (イ) あ (ウ) い (エ) う 問2 過冷却 問3 a
問4 溶媒である水が凝固していくと、溶液の質量モル濃度が増加し、凝固点が下がっていくから。(42 字)

問5 え

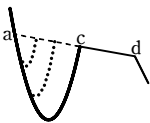
解説 問2 過冷却の状態を過ぎて凝固が始まると、凝固熱が発生し、c まで温度が上がる。

問3 実験方法によって、過冷却が起こらずに凝固することもある。

凝固点は、過冷却が起こらないときに結晶が生じ始める温度である。よって、c-d の直線をもとの方向にのぼし、冷却曲線と交わった点である a が凝固点である。

問5 凝固点降下度 (Δt) が最大の溶液、つまり、質量モル濃度が最大の溶液を選ぶ。
溶媒量が同じなので、溶質粒子の物質量の大きさを比べればよい。電離による粒子増加を考えると、

$$\text{(あ)} \frac{1}{102.9} \times 2 \quad \text{(い)} \frac{1}{74.6} \times 2 \quad \text{(う)} \frac{1}{142} \times 3 \quad \text{(え)} \frac{1}{95.3} \times 3$$



(お) $\frac{1}{342} \times 5$

19 [2013 滋賀医科大]

解説

解答 先に AgCl の沈殿が生じはじめ、十分に沈殿を生じたのち、 PbCl_2 の沈殿が生じはじめるときの Ag^+ の濃度が、最初の濃度の 0.1 % よりはるかに小さいので、両者を分離することができる。

解説 PbCl_2 と AgCl の両者が沈殿するときのそれぞれの Cl^- のモル濃度を x , y [mol/L] とおく。

$$\begin{aligned} 2.0 \times 10^{-2} \times x^2 &= 1.8 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}^3 \\ 1.0 \times 10^{-2} \times y &= 2.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2 \\ x &= 3.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)} \\ y &= 2.0 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)} \end{aligned}$$

よって、 AgCl が先に沈殿する。

PbCl_2 の沈殿が生じはじめるときの Ag^+ の濃度は

$$[\text{Ag}^+] = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{3.0 \times 10^{-2}} = \frac{2}{3} \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

Ag^+ のこの濃度は、はじめの濃度の $\frac{\frac{2}{3} \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-2}} \times 100 = \frac{2}{3} \times 10^{-4} \text{ (}\%$)

したがって、 AgCl の沈殿が生成し終わったとみなせるので、 AgCl と PbCl_2 を分けることができる。

20 [2012 東京医科歯科大]

解説

解答 (1) (領域 ③) (ウ), (領域 ④) (ク), (曲線 OY) (エ), (点 O) (キ)
(2) (点 D) (カ), (点 F) (イ)
(3) (オ) (理由) C, D, E は気液平衡の状態になっており、その圧力は飽和蒸気圧を示し、温度一定なら一定の値を示すから。
(4) 10 % (5) 29.3 g

解説 (1) 領域 ① は固体、領域 ② は液体、領域 ③ は気体、曲線 OZ は蒸気圧曲線で、気体と液体が共存し、同様に曲線 OY は液体と固体、曲線 OX は気体と固体が共存する。点 O は三重点とよばれ、固体、液体、気体が共存し、物質に特有の温度と圧力の値をもつ。図 2 の点 G (31 °C, 74×10^5 Pa) が図 1 では点 Z で、臨界点である。

(2) 点 A や点 B はすべて気体の状態で、理想気体と仮定できるときにはボイルの法則の通り、体積 V と圧力 p が反比例するグラフになる。点 F はすべて液体の状態で、圧力が増加しても気体ほど圧縮はされない。点 D や点 I は気体と液体が共存している。
(3) 曲線 OZ の通り、蒸気圧は温度が上がるにつれて大きくなる。しかし、温度が 20 °C で一定なら、蒸気圧は体積などによらず一定の値を示す。
(4) 44.0 g の CO_2 は 1.00 mol である。すべて気体の点 H では 0.50 L、すべて液体の点 J では 0.050 L であり、次のように圧縮されている。

$$\begin{aligned} \frac{0.050}{0.50} \times 100 &= 10 \text{ (}\% \text{)} \\ \text{(5) 点 I には } x \text{ [mol] の液体と } (1.00 - x) \text{ [mol] の気体が共存しているとする。グラフでは } (V_{\text{m}} = 0.20 \text{ L/mol) とあるが、これは液体と気体の体積の総和が } 0.20 \text{ L という} \\ &\text{ことであり、点 H と点 J の } V_{\text{m}} \text{ より} \\ 0.050x + 0.50(1.00 - x) &= 0.20 \\ x = \frac{2}{3} \text{ (mol)} \quad 44.0 \times \frac{2}{3} &\approx 29.3 \text{ (g)} \end{aligned}$$

21 [2012 京都府立医科大]

解説

解答 (1) 0.50 L (2) 0.30 kJ (3) 0.88 kJ

解説 (1) 最初の H_2O (18.0) は、 $3.6 \div 18.0 = 0.20$ (mol)

投入した Na (23.0) は、 $0.46 \div 23.0 = 0.020$ (mol)
反応式 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ の係数比より、発生した H_2 は

$0.020 \times \frac{1}{2} = 0.010$ (mol) である。また、反応後 77 °C において H_2 の分圧は、

$$\begin{aligned} 1.0 \times 10^5 - 4.2 \times 10^4 &= 5.8 \times 10^4 \text{ (Pa)} \\ \text{H}_2 \text{ について、気体の状態方程式 } pV &= nRT \text{ より、} \\ V &= \frac{nRT}{p} = \frac{0.010 \times 8.3 \times 10^3 \times (77 + 273)}{5.8 \times 10^4} \approx 0.50 \text{ (L)} \end{aligned}$$

(2) 気化した H_2O の物質量は H_2 との分圧の比より、

$$0.010 \times \frac{4.2 \times 10^4}{5.8 \times 10^4} \approx 7.24 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

気化に要した熱量は、 $41 \times 7.24 \times 10^{-3} \approx 0.30$ (kJ)

(3) 発生した H_2 の質量は $0.010 \times 2.0 = 0.020$ (g)

また、77 °C で最終的に気化した H_2O は (2) より、

$$\begin{aligned} 7.24 \times 10^{-3} \times 18.0 &\approx 0.130 \text{ (g)} \\ \text{したがって、77 °C での液体 (溶液) の質量は、} &3.6 + 0.46 - 0.020 - 0.130 = 3.91 \text{ (g)} \\ \text{H}_2\text{O の蒸発および NaOH と H}_2\text{O の反応は溶液の温度上昇と並行して起こるが、熱に} & \\ \text{よる溶液の温度上昇の比率が反応過程を通して一定なので、濃度の変化による比熱} & \\ \text{の変化は考えなくてよい。この溶液の比熱は、} &45 \div 5 \div 2.0 = 4.5 \text{ (J/(g} \cdot \text{°C))} \\ \text{よって、} &4.5 \times 3.91 \times (77 - 27) = 879.75 \text{ (J)} \approx 0.88 \text{ kJ} \end{aligned}$$

22 [2012 東京医科歯科大]

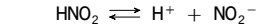
解説

解答 (1) $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$, $3\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow 3\text{NO}_2$

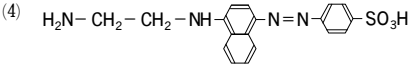
(2) $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$

(3) (i) [電離度] 0.83, [二酸化窒素の分圧] 1.3×10^3 Pa

(ii) ウ, [理由] 亜硝酸は次のように電離する。



(i) より $[\text{H}^+]$ が大きいので、電離平衡が左に移動し、電離度は小さくなるため。



解説

(1) NO や NO_2 などを窒素酸化物 NO_x という。

(2) 酸性雨は、pH が 5.6 よりも小さい酸性の雨をいい、湖沼や植物、土壌への影響がある。大気汚染が主な原因となっている。

(3) (i) HNO_3 と HNO_2 の物質量の比は等しい。これらが電離する前のモル濃度を c [mol/L], HNO_2 の電離度を α とすると、 HNO_3 の電離度は 1 であるので、
 $[\text{HNO}_2] = c - c\alpha$ (mol/L)
 $\text{pH} = 4$ より、 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ (mol/L)
 $[\text{NO}_2^-] = c\alpha$ (mol/L)
 $\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = K_a$ に上の数値を代入すると、
 $\frac{1.0 \times 10^{-4} \times c\alpha}{c(1 - \alpha)} = 5.0 \times 10^{-4} \quad \alpha = \frac{5}{6} \approx 0.83$
 $[\text{H}^+] = c + c\alpha = c(1 + \alpha)$
 $1.0 \times 10^{-4} = c\left(1 + \frac{5}{6}\right) \quad c = \frac{6}{11} \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

(2) の反応より混合気体の窒素酸化物の物質量は、

$$\frac{6}{11} \times 10^{-4} \times 2 \times 10 = \frac{12}{11} \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

気体の状態方程式を用いて、

$$p \times 2.0 = \frac{12}{11} \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times (17 + 273)$$

$$p \approx 1.31 \times 10^3 \text{ Pa}$$

(4) ③ の反応をジアゾカップリングといい、 $-\text{N}=\text{N}-$ を有する有機化合物をアゾ化合物という。

23 [2011 東京慈恵会医科大]

解説

解答 (1) O, P, S (2) 3.5 g/cm^3

(3) 混合物中の目的の物質だけをよく溶かす溶媒を用いて溶かし出して分離する操作。(37 字)

解説

(2) 単位格子中の炭素原子は、

$$\frac{1}{8} \times 8 \text{ (頂点)} + \frac{1}{2} \times 6 \text{ (面の中心)} + 4 \text{ (内部)} = 8 \text{ (個)}$$

炭素 (原子量 12.0) 原子 6.0×10^{23} 個は 12.0 g, $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$ であるから、

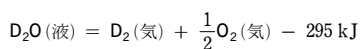
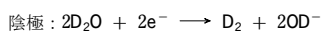
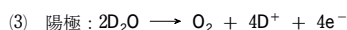
$$\text{密度} = \frac{\text{炭素原子 8 個の質量}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{12.0}{(3.56 \times 10^{-8})^3} \times 8 \approx 3.5 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

24 [2011 東京医科歯科大]

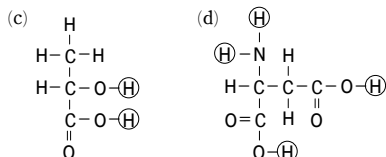
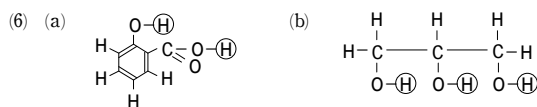
解説

解答 (1) 20.0

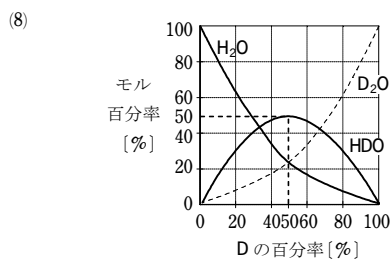
- (2) a, H_2O よりも D_2O の方が融解熱が大きく、分子間にはたらく力が大きいと考えられるから。



- (4) 7.4 (5) $\text{H}_2\text{O} : 1.8 \times 10^{-9}$, $\text{D}_2\text{O} : 7.2 \times 10^{-10}$



- (7) ア 4 イ 0.5 ウ 0.5 エ 1.0



- (9) 32 %

解説 (1) D の相対質量は 2.0 であるので、 D_2O の分子量: $2.0 \times 2 + 16.0 = 20.0$

- (4) $[\text{D}^+][\text{OD}^-] = 1.6 \times 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ より、中性のとき

$$[\text{D}^+] = [\text{OD}^-] = \sqrt{1.6 \times 10^{-15}} = 4.0 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pD} = -\log_{10}(4.0 \times 10^{-8}) = 8 - 2\log_{10}2 = 7.4$$

- (5) H_2O の電離度: $\frac{\sqrt{1.0 \times 10^{-14}}}{1000 \times 0.997} \approx 1.8 \times 10^{-9}$

$$\text{D}_2\text{O} \text{ の電離度: } \frac{\sqrt{1.6 \times 10^{-15}}}{1000 \times 1.107} \approx 7.2 \times 10^{-10}$$

- (7) ア H と D の化学的な性質が全く同じであるならば $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HDO}$ が進み、最終的に

$$\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} : \text{HDO} = 1 : 1 : 2 \quad \dots \textcircled{1}$$

となると考えられる。このときの平衡定数は、

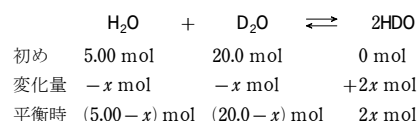
$$K = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = \frac{2^2}{1 \times 1} = 4$$

イ・ウ・エ H_2O と D_2O と HDO の総和は交換反応において変わらないので、総和ははじめに H_2O と D_2O を 1.0 mol ずつ混合したので 2.0 mol である。これを ① の比で分けて、

$$\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O} : 2.0 \times \frac{1}{4} = 0.5 \text{ (mol)}$$

$$\text{HDO} : 2.0 \times \frac{2}{4} = 1.0 \text{ (mol)}$$

- (9) H_2O 5.00 mol (=90.0 g) と D_2O 20.0 mol (=400.0 g) を混合後、平衡時までには減少する H_2O の物質量を x mol とすると、



混合液の体積を V として $K = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}][\text{D}_2\text{O}]} = 4$ に代入すると、

$$\frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{5.00 - x}{V}\right)\left(\frac{20.0 - x}{V}\right)} = 4$$

これを解くと $x = 4.00 \text{ mol}$

HDO の割合は

$$\frac{4.00 \times 2}{(5.00 - 4.00) + (20.0 - 4.0) + 4.00 \times 2} \times 100 = 32 \text{ (\%)}$$

25 [2011 東京医科歯科大]

解説

解答 (1) $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$

$$(2) [\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

- (3) pH が 9.65 以上のとき

$$(\text{理由}) [\text{Ca}^{2+}] = \frac{8.0 \times 10^{-3}}{40} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

pH が大きくなると $[\text{CO}_3^{2-}]$ が増加し、沈殿が生じるので、次の条件で沈殿する。

$$\text{pH} > 7.80 - \frac{1}{2} \log(2.0 \times 10^{-4}) = 9.65$$

解説 (2) $K_2 \times K_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{K_4 \cdot p_{\text{CO}_2}}$

$$\Leftrightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

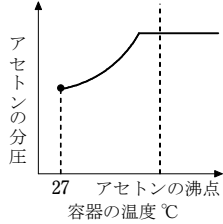
① に代入して、

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

26 [2010 京都府立医科大]

解説

- 解答 (1) b, c
- (2) ① 低圧では分子間の距離が長く、分子間力を無視できるため。
② 低圧では気体の体積が大きいので気体分子自身の体積の占める割合が小さく、無視できるため。
- (3) $3.3 \times 10^4 \text{ Pa}$ (4) 1.0 mol (5)
(6) $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$



- 解説 (1) (a)~(c) α の値は大きい $\rightarrow$ 分子間力が強い $\rightarrow$ 凝縮しやすく、蒸発熱は大きい。
- (d) ヘリウムは小さな単原子分子であるから分子間力は小さい。
(e) 分子間力の大小に関係なく、高温では熱運動は活発になる。

- (2) 低圧では気体の体積は大きく、分子は離れている。
(3) ピストンを固定したときの容器 1 の体積を $V[\text{L}]$ とする。

X の状態では、容器 1 の体積が変化していないことから、容器 2, 3 の体積もそれぞれ $V[\text{L}]$ となっていることがわかる。
つまり、X の状態は体積 $3V$ の容器に希ガス A, B, C が混ざっている状態である。
容器 1 に希ガスを入れた状態と状態 X について、次の気体の状態方程式が成り立つ。

$$1.0 \times 10^5 \times V = a \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$
$$1.0 \times 10^5 \times 3V = (a + b + c) \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$
$$a = \frac{1}{3}(a + b + c)$$

容器 1 内の希ガス A の分圧を $P_A[\text{Pa}]$ とすると、
 $P_A = 1.0 \times 10^5 \times \frac{1}{3} \approx 3.3 \times 10^4 (\text{Pa})$

- (4) 実験 2 での希ガスの分圧は、全圧からアセトンの分圧を引いたものなので、
 $1.0 \times 10^5 - 3.5 \times 10^4 = 6.5 \times 10^4 (\text{Pa})$

容器 1 内に含まれる希ガスの物質量は全物質量の $\frac{1}{3}$ なので、気体の状態方程式より、
 $6.5 \times 10^4 \times 12.8 = \frac{1}{3}(a + b + c) \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad a + b + c \approx 1.0 \text{ mol}$

- (5) アセトンの液体が残っている間は、アセトンの分圧は蒸気圧曲線に従って増加するが、加熱により気体の体積が増加するので、蒸発量は体積一定の場合より多く、アセトンの大気圧での沸点になる前に全て気化する。アセトンが全て気体になった後は、希ガスとアセトンの物質量の比は $\frac{1.0}{3} \text{ mol}$, 1.0 mol と一定なので、アセトンの分圧は、

$$1.0 \times 10^5 \times \frac{3}{4} = 7.5 \times 10^4 (\text{Pa})$$

の値で一定となる。

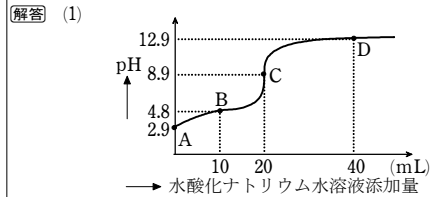
- (6) 容器 1 の体積 $V[\text{L}]$ は、
 $1.0 \times 10^5 \times V = \frac{1.0}{3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad V = 8.3 \text{ L}$

容器 2, 3 の体積の合計は 16.6 L となる。
状態 X から Y になるときに、 $x[\text{mol}]$ の気体が容器 1 から容器 2, 3 に移ったとする。
状態 Y では容器 1 と容器 2, 3 は同じ圧力 $P[\text{Pa}]$ になっているから、容器 1 と容器 2, 3 について、それぞれ気体の状態方程式をたてると、

$$\text{容器 1} : P \times 8.3 = \left(\frac{1.0}{3} - x \right) \times 8.3 \times 10^3 \times 400$$
$$\text{容器 2, 3} : P \times 16.6 = \left(\frac{2.0}{3} + x \right) \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$
$$P \approx 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

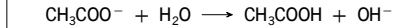
27 [2010 滋賀医科大]

解説



- (2) $[\text{Na}^+] > [\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$

解説 C 点は中和点で、純粋な酢酸ナトリウム水溶液と同じである。 Na^+ と CH_3COO^- は多量に存在し、ほぼ同数であるが、 CH_3COO^- は加水分解により一部が失われるため、 $[\text{Na}^+] > [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ である。



また、水の電離による H^+ , OH^- はともに少ないが、上記の加水分解により OH^- が生じるので、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ となる。なお、C 点 (中和点) の pH が 8.9 であることから、 $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ と判断することもできる。

28 [2010 東京医科歯科大]

解説

- 解答 (1) (ア) $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ (イ) 7.2 (2) 2.0 g (3) b

- 解説 (1) (ア) $\frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_2$ より $[\text{H}^+] = \frac{K_2[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$

$$-\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10} K_2 - \log_{10} \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + \log_{10} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

- (イ) $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ のとき、 $\log_{10} 1 = 0$ より

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 7.2$$

- (2) (1) より、 $\text{pH} = 7.2$ では $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ であるので、 NaH_2PO_4 の半分が中和されればよい。必要な NaOH は $0.10 \times 1.0 \times \frac{1}{2} \text{ mol}$ となる。

$$\text{NaOH の式量} = 40.0 \text{ より } 0.10 \times 1.0 \times \frac{1}{2} \times 40.0 = 2.0 (\text{g})$$

- (3) pH が 7.2 より高いので $[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$
 $\text{pH} = 12.6$ でおおむね $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}]$ と考えられるので、pH 8.0 では $[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{PO}_4^{3-}]$

[29] [2009 日本医科大]

解説

- 解答 (1) 1.00 mol (2) 6.43×10^{-4} mol/(L・s) (3) 4.64×10^{-5} mol/(L・s)
- (4) 1.19×10^{-3} mol/(L・s)
- (5) $v_1 = 1.15 \times 10^{-4}$ mol/(L・s), $v_2 = 1.15 \times 10^{-4}$ mol/(L・s)

解説 (1) I_2 の減少量が $1.00 - 0.500 = 0.500$ (mol) であるから

	H_2	$+ I_2$	$\rightleftharpoons$	$2HI$
反応前	1.00	1.00		0 (mol)
変化量	-0.500	-0.500		+1.00 (mol)
反応後	0.500	0.500		1.00 (mol)

(2) 正反応の速度 v_1 は,

$$v_1 = k_1[H_2][I_2] = 6.43 \times 10^{-2} \times \frac{0.500}{5.00} \times \frac{0.500}{5.00} = 6.43 \times 10^{-4} \text{ (mol/(L・s))}$$

(3) 逆反応の速度 v_2 は,

$$v_2 = k_2[HI]^2 = 1.16 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1.00}{5.00}\right)^2 = 4.64 \times 10^{-5} \text{ (mol/(L・s))}$$

(4) $[HI]$ の増加速度は $[H_2]$ の減少速度の 2 倍であるので,

$$\frac{d[HI]}{dt} = 2 \times (k_1[H_2][I_2] - k_2[HI]^2) \\ = 2 \times (6.43 \times 10^{-4} - 4.64 \times 10^{-5}) \approx 1.19 \times 10^{-3} \text{ (mol/(L・s))}$$

(5) H_2 , I_2 が x (mol) ずつ反応して HI が $2x$ (mol) 生じたとき,

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{5.00}\right)^2}{\left\{\frac{(1.00-x)}{5.00}\right\}^2} = 7.45^2$$

$$\frac{2x}{1.00-x} = \pm 7.45 \quad x \approx 0.7884, 1.367$$

$0 < x < 1.00$ であるから $x \approx 0.7884$ (mol)

平衡時, H_2 と I_2 は $1.00 - x = 0.2116$ (mol)

$$[H_2] \text{ および } [I_2] = \frac{0.2116}{5.00} = 0.04232 \text{ (mol/L)}$$

$$v_1 = k_1[H_2][I_2] = 6.43 \times 10^{-2} \times 0.04232^2 \approx 1.15 \times 10^{-4} \text{ (mol/(L・s))}$$

また, 平衡状態であるから, $v_1 = v_2$

[30] [2009 東京慈恵会医科大]

解説

- 解答 (1) (ア) 8 (イ) 5 (ウ) H_2O (2) (エ) CO_2 (オ) 2
- (3) 0.0500 mol/L (4) 0.0160 mol/L
- (5) 塩酸が還元剤として $KMnO_4$ と反応するため, $KMnO_4$ の濃度を正しく調べるができないため。(39 字)

解説 (1) $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

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

(3) シュウ酸二水和物 $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ の式量=126.0

$$\frac{0.630}{126.0} \times \frac{1000}{100} = 0.0500 \text{ (mol/L)}$$

(4) 過マンガン酸カリウム 1 mol が 5 mol の電子を受け取り, シュウ酸 1 mol が 2 mol の電子を出す(シュウ酸 5 mol と過マンガン酸カリウム 2 mol が反応する)。過マンガン酸カリウムの濃度を x (mol/L) とすると, 電子の物質量について,

$$5 \times x \times \frac{25.0}{1000} = 2 \times 0.0500 \times \frac{20.0}{1000}$$

$$x = 0.0160 \text{ (mol/L)}$$

(5) 過マンガン酸カリウムを酸性下で酸化剤として作用させるためには強酸が必要であるが, 自身が酸化剤や還元剤としてはたらく酸では不適當である。たとえば, 硝酸は希硝酸, 濃硝酸ともに酸化剤としてはたらくので不適當である。また, 塩酸は電離によって生じる塩化物イオンが還元剤としてはたらくので不適當である。なお, 硫酸は熱濃硫酸のときには酸化剤としてはたらく。

[31] [2009 京都府立医科大]

解説

- 解答 (1) (ア) 8 (イ) 鉄鉄 (ウ) 鋼 (エ) 負 (オ) 正 (カ) 負
- (キ) 正 (ク) 負 (ケ) 正

(2) $Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$ (3) (a) 7.3×10^2 g (b) 2.5×10 L

(4) (a) $Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$

(b) [化学式] $Fe(OH)_3$

[過程] はじめの緑白色沈殿は $Fe(OH)_2$ で, Fe^{2+} は空気中の酸素と反応して Fe^{3+} に酸化され, $Fe(OH)_3$ に変化する。

(5) (a) [正極] $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \longrightarrow 2CO_3^{2-}$

[負極] $H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$

(b) [正極] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

[負極] $H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$

(6) (a) 2.4×10^2 (b) 1.9×10^2 (c) 82

解説 (2) 赤鉄鉱の主成分は Fe_2O_3 である(磁鉄鉱の主成分は Fe_3O_4)。

(3) Fe_2O_3 (式量 160) 1.0 kg 中の Fe は, $1000 \text{ g} \times \frac{56 \times 2}{160} = 700 \text{ g}$

銑鉄中の炭素は, $700 \text{ g} \times \frac{4.0}{100} = 28 \text{ g}$

したがって銑鉄の質量は, $700 + 28 = 728 \approx 7.3 \times 10^2$ (g)

鋼中の炭素は, $700 \text{ g} \times \frac{0.20}{100} = 1.4 \text{ g}$

酸化による炭素の減少質量は, $28 - 1.4 = 26.6$ (g)

物質量は, $\frac{26.6}{12} \approx 2.22$ (mol)

炭素は $C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$ の反応によって除去されるので, 酸素の消費量は

1.11 mol。

標準状態での体積は, $1.11 \times 22.4 \approx 2.5 \times 10$ (L)

(4) $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 4Fe(OH)_3$

(5) 水素-酸素燃料電池では, 電解液の種類にかかわらず正極では酸素が反応し, 負極では水素が反応し, 水が生成する。電解液が酸性の場合は反応するイオンは H^+ である。一方, 電解液が塩基性の場合は, 反応するイオンは OH^- で, (b) の式になる。

(6) (a) 問題で与えられた結合エネルギーより

$$H_2 \text{ (気)} = 2H \text{ (気)} - 440 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{②}$$

$$O_2 \text{ (気)} = 2O \text{ (気)} - 490 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{③}$$

$$H_2O \text{ (気)} = 2H \text{ (気)} + O \text{ (気)} - 2 \times 460 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{④}$$

② + ③ $\times \frac{1}{2}$ - ④ より,

$$H_2 \text{ (気)} + \frac{1}{2}O_2 \text{ (気)} = H_2O \text{ (気)} + 235 \text{ kJ}$$

したがって 2.4×10^2 kJ

(b) H_2 1.0 mol が燃料電池で消費されると, 回路に 2.0 mol の電子が流れる。

1.0 J = 1.0 C・V より,

$$1.0 \text{ V} \times 2.0 \text{ mol} \times 9.6 \times 10^4 \text{ C/mol}$$

$$= 1.92 \times 10^5 \text{ C} \cdot \text{V} = 1.92 \times 10^5 \text{ J} \approx 1.9 \times 10^2 \text{ kJ}$$

(c) $\frac{1.92 \times 10^2}{235} \times 100 \approx 82$ (%)

[32] [2009 滋賀医科大]

解説

解答 (1) ① メンデレーエフ ② 原子量 ③ 周期律 ④ 原子番号

⑤ 4 ⑥ 11 ⑦ 遷移 ⑧ 典型 ⑨ 最外殻電子 ⑩ 族

(2) (a) フッ素, F (b) アルゴン, Ar (c) クロム, Cr (d) 銅, Cu

(e) バリウム, Ba (f) カドミウム, Cd (g) 白金, Pt

解説

(2) (a) フッ素樹脂は非常に安定で耐熱性, 耐薬品性が大きい。フッ化水素 HF はガラスの主成分である SiO_2 と反応する。オゾン層を破壊するフロンにはフッ素が含まれる。

(b) 希ガスは反応性が低いため, 酸化防止ガスに用いられる。

(c) クロムはメッキや合金(ステンレスなど)に用いられる。ルビーの主成分は無色の Al_2O_3 であるが, クロムが含まれると赤色を呈する。

(d) 銅は電気・熱の伝導性が大きく, 電気機器などに用いられる。真ちゅうは銅と亜鉛の合金である。

(e) $BaSO_4$ は X 線造影剤に用いられている。

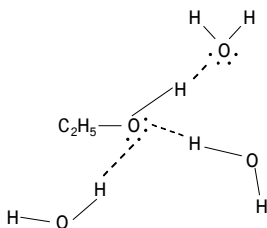
(f) イタイイタイ病は Cd 中毒である。ニッカド電池 (Ni-Cd) の材料や黄色油絵具(カドミウムイエロー)・ブラウン管用蛍光剤に使われる。

(g) キログラム原器は白金とイリジウムの合金。白金は反応しにくく, 腐食されにくく, 電極や触媒などに用いられる。

[33] [2008 札幌医科大]

解説

- 解答 (1) 70℃ : 1.82 mol/L, 20℃ : 1.03 mol/L
 (2) (a) 24.2 g (b) 11.5 g (c) 7.27 g
 (d) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [根拠] 水和物 CuSO_4 と H_2O の物質量の比を $1 : x$ として求めると $x=5$ になるから。
 (3) エタノール
 (4) ヒドロキシ基の部分でエタノール分子と水分子が水素結合をしている。
 (5) エタノールは分子として存在しているが、硫酸銅(Ⅱ)は銅(Ⅱ)イオンと硫酸イオンに電離している。
 (6) 水 [理由] 1-ブタノールの炭化水素基がやや大きいので、分子として疎水性が現れるから。



解説 (1) [70℃] $\text{CuSO}_4 = 160$ であるから 32.0 g は $\frac{32.0}{160} = 0.200$ (mol)

水溶液は $100 + 32.0 = 132.0$ (g) で $\frac{132.0}{1.20} = 110$ (mL) = 0.110 (L)

モル濃度は $\frac{0.200}{0.110} \approx 1.82$ (mol/L)

[20℃] CuSO_4 は $\frac{16.8}{160} = 0.105$ (mol)

水溶液は $100 + 16.8 = 116.8$ (g) で $\frac{116.8}{1.15} = 101.6$ (mL) = 0.1016 (L)

モル濃度は $\frac{0.105}{0.1016} \approx 1.03$ (mol/L)

(2) (a) 水溶液 132.0 g 中の CuSO_4 は 32.0 g であるから $100 \times \frac{32.0}{132.0} = 24.24$ (g)

(b) 溶液は $100 - 20.0 = 80.0$ (g) 20℃ の飽和溶液であるから CuSO_4 は

$$80.0 \times \frac{16.8}{116.8} = 11.51 \text{ (g)}$$

(c) 結晶中の CuSO_4 : $24.24 - 11.51 = 12.73$ (g) 水は $20.0 - 12.73 = 7.27$ (g)

(d) CuSO_4 と H_2O の物質量の比を $1 : x$ とすると

$$1 : x = \frac{12.73}{160} : \frac{7.27}{18.0} \quad x \approx 5$$

- (3) エタノールは水とどんな割合でも混和する。
 (4) ヒドロキシ基 $-\text{OH}$ の酸素と水素の電気陰性度の差が大きく、エタノールと水の $-\text{OH}$ の部分で H 原子をはさんで静電的に結合(水素結合)をする。
 (5) CuSO_4 は電解質で、水中では水和したイオンに分かれている。
 (6) 1-ブタノール $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ は疎水性の炭化水素がヒドロキシ基に比べて大きく、分子全体として疎水性が強く出る。

[34] [2008 東京慈恵会医科大]

解説

解答 (1) $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (2) 18 kg (3) 11.2 L

解説 (1), (2) リン酸型燃料電池の正極、負極の反応は希硫酸の電気分解における陽極、陰極の反応の逆反応と等しい。

(正極) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad \dots \textcircled{1}$

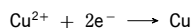
(負極) $\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \dots \textcircled{2}$

燃料電池の全体の反応は水素の燃焼反応と等しい。 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{4\text{e}^-} 2\text{H}_2\text{O}$

4 mol の e^- が流れると H_2O が 2 mol 生成することから、生成した水の質量は、

$$\frac{1.93 \times 10^8}{9.65 \times 10^4} \times \frac{2}{4} \times 18.0 = 18.0 \times 10^3 \text{ (g)} = 18 \text{ (kg)}$$

(3) 電気分解の陰極の反応は、



析出した銅は $\frac{12.7}{63.5}$ mol, 流れた e^- の物質量は、銅の 2 倍で

$$\frac{12.7}{63.5} \times \frac{2}{1} = 0.400 \text{ (mol)}$$

(1) より、0.400 mol の e^- を流すのに必要な O_2 の物質量は 0.100 mol である。 O_2 は空気中に 20.0 % 含まれるので、必要な空気の体積は、

$$0.100 \times 22.4 \times \frac{100}{20.0} = 11.2 \text{ (L)}$$

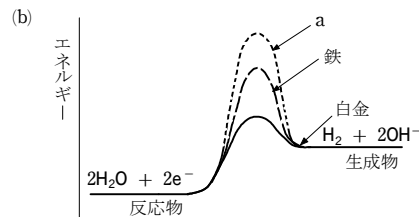
[35] [2008 滋賀医科大]

解説

解答 (1) (a) 水銀 (b) 水酸化ナトリウム (c) 塩素 (d) 4 (e) 1

(2) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (3) 水銀とナトリウム

(4) (a) 触媒



(5) (a) $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ (b) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

(6) ア

(理由) 水銀を用いた場合、陰極ではナトリウムが還元される反応のみが起こるため、pH は変化しない。鉄および白金を用いた場合、反応が等しく、また電流値も等しく保つため、pH の変化速度も等しいと考えられる。

(7) (a) 4.0×10^{-10} m (b) 0.58 L

(8) 温室効果ガスの削減には燃料電池自動車などの普及が有効であり、その燃料となる水素を貯蔵するための水素吸蔵合金として用いる。

解説 (1) (a),(b),(c) 陰極に鉄や白金を用いた場合の両極の反応は、次のようになる。

(陽極) $2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

(陰極) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

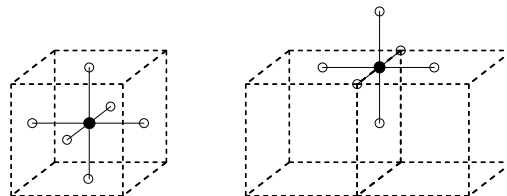
このとき陰極では OH^- が生成し、陽極からは陽イオン交換膜を通して Na^+ が移動するため、陰極側の溶液は水酸化ナトリウム水溶液となる。(a) は、アマルガムが生成することから水銀であることがわかる。

(d) 面心立方格子の単位格子に含まれる原子数は

$$\frac{1}{8} \times 8 \text{ (立方体の頂点)} + \frac{1}{2} \times 6 \text{ (面の中心)} = 4 \text{ (個)}$$

(e) パラジウム Pd 原子 6 個に等間隔に囲まれている部分は立方体の中心(次の図左)

と各辺の中央(次の図右)である。



辺の中央の H 原子は 1 個の立方体あたり $\frac{1}{4}$ 個含まれるから、単位立方体あたり

$$\text{の H 原子の数は } 1 + \frac{1}{4} \times 12 = 4 \text{ (個)}$$

Pd 原子と H 原子の数の比は $4 : 4 = 1 : 1$ である。

(3) 通電中に水素が発生しなかったことと、生成したアマルガムを水と反応させると水酸化ナトリウムが得られることから、ナトリウムイオンが還元されて合金となったとわかる。

(4) ここで反応に必要なエネルギーとは、活性化エネルギーのことであり、(b) の解答は電極の種類によって活性化エネルギーが変化するように示すればよい。等しい電流値で反応させる場合、必要な電圧が大きいほど活性化エネルギーが大きいと考えられる。

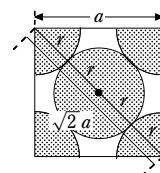
(5) アマルガム上では水分子の還元反応が起こりにくいため、ナトリウムが出した電子が鉄に移動し、鉄上でその電子によって水分子が還元される。

(7) (a) 一辺の長さを a [m] とすると、図より、
 $4r = \sqrt{2}a = 4 \times 1.4 \times 10^{-10} \quad a = 4.0 \times 10^{-10} \text{ (m)}$

(b) パラジウムの単位格子の一辺は、(a) より 4.0×10^{-8} cm であるから、単位格子の体積は 64×10^{-24} cm³。結晶はこの中にパラジウム原子を 4 個含むから、結晶 1 cm³ に含まれるパラジウム原子は $4 \times \frac{1}{64 \times 10^{-24}}$ (個)

吸蔵される水素原子の個数はこの 0.5 倍であり、さらに 2 原子で水素 1 分子を形成することから、生成する水素分子の体積は、

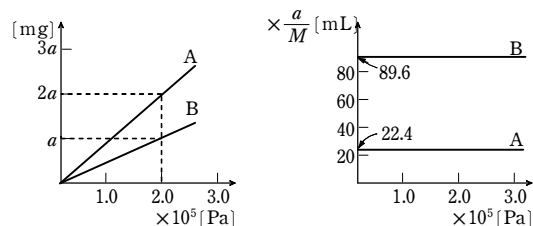
$$\frac{4}{64 \times 10^{-24}} \times 0.5 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{6.0 \times 10^{23}} \times 22.4 = \frac{7}{12} = 0.583 \text{ (L)}$$



36 [2007 奈良県立医科大]

解説

解答 (1) (a) 下図左 (b) 下図右



(c) $0.60a$ [mg]

(2) (a) 1.7 L (b) 0 となる。

解説 (1) (a) 1.0×10^5 Pa での A の溶解度は a [mg], B の溶解度は $\frac{a}{2}$ [mg]。溶解度は圧力に比例する。

(b) A a [mg] は $\frac{a \times 10^{-3}}{M}$ [mol] で, 0°C , 1.0×10^5 Pa での体積は

$$\frac{a \times 10^{-3}}{M} \times 22400 = \frac{22.4a}{M} \text{ [mL]}$$

この体積は圧力によらず一定である。

B の分子量は $\frac{M}{8}$ であるから $\frac{a}{2}$ [mg] は $\frac{\frac{a}{2} \times 10^{-3}}{\frac{M}{8}} = \frac{4 \times 10^{-3}a}{M}$ [mol] で,

$$0^\circ\text{C}, 1.0 \times 10^5 \text{ Pa での体積は } \frac{4 \times 10^{-3}a}{M} \times 22400 = \frac{89.6a}{M} \text{ [mL]}$$

この体積は圧力によらず一定である。

(c) A の分圧は $\frac{1.0 \times 10^5}{5}$ Pa, B の分圧は $\frac{4.0 \times 10^5}{5}$ Pa である。A, B の溶解量は

はそれぞれの分圧に比例するから, C の溶解量は

$$\begin{aligned} a \times \frac{1}{5} + \frac{a}{2} \times \frac{4}{5} &= 0.20a + 0.40a \\ &= 0.60a \text{ [mg]} \end{aligned}$$

(2) CO_2 5.0 g は $\frac{5.0}{44} \approx 0.114$ (mol)

(a) 20°C , 1.0×10^5 Pa での CO_2 の体積は

$$22.4 \times \frac{5.0}{44} \times \frac{293}{273} = 2.73 \text{ (L)}$$

水 1.0 L には CO_2 1.0 L が溶けるから, 気体の CO_2 は $2.73 - 1.0 \approx 1.7$ (L)

(b) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

NaOH は $0.50 \times 1.0 = 0.50$ (mol)

よって CO_2 はすべて NaOH と反応して残らない。

37 [2007 福島県立医科大]

解説

解答 (1) 1 mol の共有結合を切り離して原子にするのに必要なエネルギーを, その共有結合の結合エネルギーという。

(2) 413 kJ/mol (3) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

(4) 811 kJ 310 kJ

解説 (2) CH_4 (気) $\rightarrow$ C (気) + 4H (気) の反応熱は C-H 結合 4 mol の結合エネルギーを表す。よって, ①+③ $\times$ 2-②より

$$\text{CH}_4 \text{ (気)} = \text{C (気)} + 4\text{H (気)} - 1653.5 \text{ kJ}$$

$$\frac{1653.5}{4} = 413.3 \approx 413 \text{ (kJ/mol)}$$

(4) CO_2 1 分子は C=O 結合 2 個を含み, H_2O 1 分子は O-H 結合 2 個を含むから

$$\text{CH}_4 \text{ (気)} = \text{C (気)} + 4\text{H (気)} - 1653.5 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{①}$$

$$\text{O}_2 \text{ (気)} = 2\text{O (気)} - 498 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{②}$$

$$\text{CO}_2 \text{ (気)} = \text{C (気)} + 2\text{O (気)} - 2 \times 804 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{③}$$

$$\text{H}_2\text{O (気)} = 2\text{H (気)} + \text{O (気)} - 2 \times 463 \text{ kJ} \quad \cdots \cdots \text{④}$$

①+② $\times$ 2-③-④ $\times$ 2 より

$$\text{CH}_4 \text{ (気)} + 2\text{O}_2 \text{ (気)} = \text{CO}_2 \text{ (気)} + 2\text{H}_2\text{O (気)} + 810.5 \text{ kJ}$$

別解 気体反応においては, 反応熱=生成物の結合エネルギーの総和-反応物の結合エネルギーの総和 の関係があるから

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (気)} + Q \text{ [kJ]} \quad \text{において}$$

$$\begin{aligned} &\text{C=O} \quad \text{O-H} \quad \text{C-H} \times 4 \quad \text{O=O} \\ Q &= (804 \times 2 + 463 \times 4) - (1653.5 + 498 \times 2) = 810.5 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

なお, この関係は分子間に特に力がはたらいていない気体どうしの反応のときのみ成り立つことに留意すること。

(5) $\text{CH} \equiv \text{CH} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_3 + Q \text{ [kJ]}$

$$\begin{aligned} &\text{C-H} \quad \text{C-C} \quad \text{C}\equiv\text{C} \quad \text{C-H} \quad \text{H-H} \\ Q &= (413.3 \times 6 + 331) - (810 + 413.3 \times 2 + 432 \times 2) = 310.2 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

[38] [2006 東京慈恵会医科大]

解説

解答 (1) イ, エ (2) ① 0.73 ② 0.41 (3) 0.77 倍

(4) a [理由] 電荷は同じだがイオン間距離が NaCl の方が小さく、静電気が大きい。(31 字)

(5) $H + C + \frac{1}{2}G + A - F$ (6) $\frac{0.85e^2}{R}$

解説 (1) (イ) イオン結晶は硬い。

(エ) Na^+ のみ、 Cl^- のみに注目するとそれぞれ面心立方格子になっている。

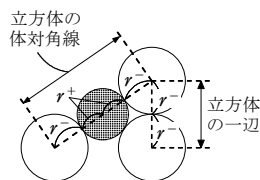
(2) ① イオンがたがいに接しているとき(右図)

$$2(r^+ + r^-) = \sqrt{3} \times 2r^-$$

安定な結晶になるには陰イオンどうしは離れ、陽イオンと陰イオンは接していないから

$$2(r^+ + r^-) > \sqrt{3} \times 2r^-$$

$$r^+ > (\sqrt{3} - 1)r^- \quad \frac{r^+}{r^-} > 0.73$$

補足 立方体の一边を a とすると、

$$BC^2 = BD^2 + CD^2 = 2a^2$$

$$AC^2 = AB^2 + BC^2 = a^2 + 2a^2 = 3a^2$$

したがって、立方体の体対角線は $AC = \sqrt{3}a$ となる。

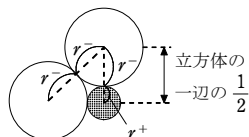
(2) イオンがたがいに接しているとき(右図)

$$2r^- = \sqrt{2}(r^+ + r^-)$$

安定な結晶になるには

$$2r^- < \sqrt{2}(r^+ + r^-)$$

$$r^+ > (\sqrt{2} - 1)r^- \quad \frac{r^+}{r^-} > 0.41$$

補足 以上の計算は、陽イオンより陰イオンの方が大きいとした場合で、陽イオンの方が大きいときは r^+ と r^- を逆にすればよい。(3) イオン X、Y の半径を x 、 y 、CsCl 型結晶の一边を a 、NaCl 型結晶の一边を a' とすると、

$$\text{CsCl 型結晶について} \quad 2(x + y) = \sqrt{3}a \quad a = \frac{2}{\sqrt{3}}(x + y)$$

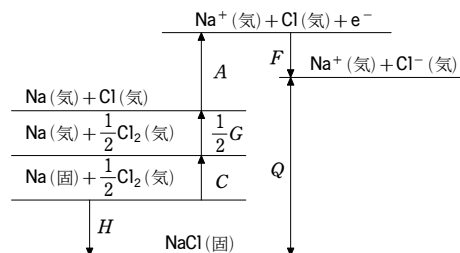
$$\text{NaCl 型結晶について} \quad 2(x + y) = a'$$

XY の式量を M 、アボガドロ定数を N_A とすると、単位格子の質量は、X と Yを 1 個ずつ含む CsCl 型結晶では $\frac{M}{N_A}$ 、4 個ずつ含む NaCl 型結晶では $\frac{4M}{N_A}$ 。したがって、CsCl 型結晶、NaCl 型結晶の密度 d 、 d' はそれぞれ

$$d = \frac{M}{a^3 N_A}, \quad d' = \frac{4M}{a'^3 N_A}$$

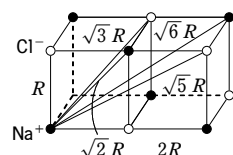
$$\frac{d'}{d} = \frac{\frac{4M}{a'^3 N_A}}{\frac{M}{a^3 N_A}} = \frac{4a^3}{a'^3} = \frac{4 \times \left\{ \frac{2}{\sqrt{3}}(x + y) \right\}^3}{\{2(x + y)\}^3} = \frac{4}{3\sqrt{3}} \approx 0.77 \text{ (倍)}$$

(5) 各変化とエネルギーの関係は下図のようになる。



ヘスの法則より

$$H + C + \frac{1}{2}G + A = F + Q \quad \text{よって} \quad Q = H + C + \frac{1}{2}G + A - F$$

(6) 1 個の Na^+ の周りのイオンと距離の関係は下の図のようになる。基準とした Na^+ (●印) から 1 番目に近いイオン(○印)……距離 R の位置の Cl^- 6 個

$$\text{エネルギー} \quad E_1 = -\frac{6e^2}{R}$$

2 番目に近いイオン (●印)……

距離 $\sqrt{2}R$ の位置の Na^+ 12 個

$$\text{エネルギー} \quad E_2 = +\frac{12e^2}{\sqrt{2}R}$$

3 番目に近いイオン (○印)……距離 $\sqrt{3}R$ の位置の Cl^- 8 個

$$\text{エネルギー} \quad E_3 = -\frac{8e^2}{\sqrt{3}R}$$

4 番目に近いイオン (×印)……距離 $2R$ の位置の Na^+ 6 個

$$\text{エネルギー} \quad E_4 = +\frac{6e^2}{2R}$$

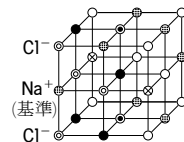
エネルギーの合計 $= E_1 + E_2 + E_3 + E_4$

$$= \frac{e^2}{R} \left(-6 + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + 3 \right) = \frac{e^2}{R} \left(-6 + 6\sqrt{2} - \frac{8\sqrt{3}}{3} + 3 \right)$$

$$= \frac{e^2}{R} (-6 + 8.46 - 4.613 + 3) = \frac{0.847e^2}{R} \approx \frac{0.85e^2}{R}$$

注意 分母を有理化しないで計算すると

$$-6 + 8.511 - 4.624 + 3 = 0.887 \approx 0.89 \quad \text{となる。}$$

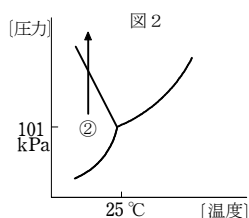


[39] [2005 京都府立医科大]

解説

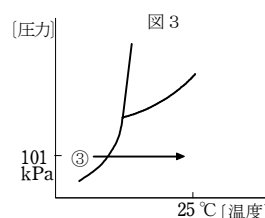
解答 (1) フラスコ内の蒸気の温度が下がり、水蒸気が凝縮して圧力が下がるので、まだ温かい水の飽和蒸気圧の方が大きくなり、再び沸騰が起こる。

(2)

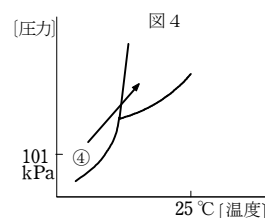


(3) 氷河自体の圧力により氷河下部の水が融解し、氷河が水の上を滑り落ちる。

(4)



(5)



解説 (1) 外圧が液体の飽和蒸気圧より低いと沸騰が起こる。

(2) 圧力を一定にして温度を上げると固体 → 液体 → 気体と変化するから、領域Ⅱは固体、領域Ⅲは液体、領域Ⅳは気体の状態である。

圧力を上げると融解するから、領域ⅡからⅠへ上向きに状態が変化する。

(4) 昇華は固体が気体になる変化であるから、大気圧下右向きに状態が変化する。

(5) 状態図の OC 線 (融解曲線) が右上がりなので、温度一定で圧力を上げてても固体は液体にならない。ガラス管に詰めて圧力をかけると圧力と同時に温度も上がるので、状態変化は右上向きの線で表され、固体 (領域Ⅱ) が液体 (領域Ⅰ) に変わる。

40 [2005 東京医科歯科大]

解説

- 解答 (1) (ア) B (イ) A (ウ) A (エ) B (2) $2.47 \times 10^3 \text{ Pa}$
- (3) NaCl は Na^+ と Cl^- に電離するから、 0.0005 mol/L 水溶液は 0.001 mol/L の非電解質水溶液としてはたらし、グルコース水溶液と同じ浸透圧を示すため。
- (4) $7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5) 4.6 g
- (6) グルコース分子は両液間を自由に動くため、両液とも同じ 0.0015 mol/L となる。

解説 (1) 浸透は溶液の薄い方から濃い方へ水分子が動くのであるから、実験Ⅰでは B から A に水が移り、A 面が上がる。実験Ⅱの B 側はグルコース 0.001 mol/L 、タンパク質 0.001 mol/L となり、グルコースは半透膜を通過するから浸透に寄与するのは B 側のタンパク質のみで、水は A から B に移り B 面が上がる。

(2) $c [\text{mol/L}]$ の水溶液の $T [\text{K}]$ における浸透圧 $P [\text{Pa}]$ は、気体定数 R を用いて $\Pi = cRT$ と表されるから

$$\Pi = 0.001 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 25) \approx 2.47 \times 10^3 \text{ (Pa)}$$

- (3) 浸透圧は半透膜を通過できない溶質粒子の数に比例するので、溶質が電解質の場合は電離して生じるイオンの総量を考えなければならない。
- (4) 0.9% 食塩水 $1 \text{ L} = 1000 \text{ g}$ とすると、食塩水 1 L 中の NaCl は $1000 \times 0.009 \text{ g}$ で $\frac{9}{58.5} \text{ mol}$ 、イオンの総量は $\frac{9}{58.5} \times 2 \text{ mol}$ であるから、浸透圧の公式 $\Pi = cRT$ より $\Pi = \frac{9}{58.5} \times 2 \times 8.3 \times 10^3 \times 298 \approx 7.6 \times 10^5 \text{ (Pa)}$
- (5) グルコン酸は $\text{HOCH}_2 - [\text{CH}(\text{OH}) -]_4 - \text{COOH}$
- 浸透圧が同じになるには溶質粒子のモル濃度が同じであればよい。グルコン酸カルシウム 1 mol から合計 3 mol のイオンが生じるから、結晶 $\frac{0.031}{3} \text{ mol}$ を水に溶かして 100 mL にすると、溶質粒子 0.31 mol/L の溶液になる。よって必要な結晶の質量は

$$448 \times \frac{0.031}{3} \approx 4.6 \text{ (g)}$$

- (6) グルコースの濃度は両液の平均値となる。

$$\frac{0.002 + 0.001}{2} = 0.0015 \text{ (mol/L)}$$

41 [2005 東京慈恵会医科大]

解説

- 解答 (1) 8.47 mL (2) 847 mL
- (3) ① 0.0500 ② CH_3COO^- ③ CH_3COOH ④ $5.00 \times 10^{12} \times [\text{H}^+]^2$ ⑤ 8.6
- (4) (a) 緩衝溶液 (b) (酢酸) 2.00 g 、(酢酸ナトリウム) 2.73 g
- (c) CH_3COONa の電離で生じた CH_3COO^- の共通イオン効果により、酢酸の電離がおさえられる方向に平衡が移動するから。
- (d) 4.6 (e) 4.3

解説 (1) 滴下量を $x [\text{mL}]$ とおくと、中和の公式より

$$0.0500 \times \frac{10.0}{1000} \times 2 = 0.118 \times \frac{x}{1000} \times 1 \quad x \approx 8.47 \text{ (mL)}$$

- (2) 求める体積を $y [\text{mL}]$ とおくと、 NaOH の物質質量について

$$0.118 \times \frac{y}{1000} = 0.100 \times 1.00 \quad y = 847 \text{ (mL)}$$

- (3) ① 酢酸 $v [\text{mL}]$ を用いたとき、酢酸ナトリウムは $0.100v [\text{mol}]$ 、混合液は $2v [\text{L}]$ であるから、濃度は $\frac{0.100v}{2v} = 0.0500 \text{ (mol/L)}$

- ④ 塩と水だけ存在する中で、加水分解が起こるので、生成物の CH_3COOH と OH^- は濃度が等しい。… (i)
- また、加水分解しても $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ の変化量はわずかなので 0.0500 mol/L と近似できる。… (ii)

(i), (ii) より

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0.0500 \times [\text{H}^+]}{[\text{OH}^-]} = \frac{0.0500 \times [\text{H}^+]}{\frac{1.00 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]}} = 5.00 \times 10^{12} \times [\text{H}^+]^2$$

- ⑤ $K_a = 2.80 \times 10^{-5}$ より $2.80 \times 10^{-5} = 5.00 \times 10^{12} \times [\text{H}^+]^2$
- $$[\text{H}^+] = \sqrt{56 \times 10^{-19}} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \log(56 \times 10^{-19}) = 9.5 - \frac{1}{2} \log(2^3 \times 7)$$

$$= 9.5 - \frac{1}{2} (3 \log 2 + \log 7) \approx 8.6$$

- (4) (b) 酢酸 $v [\text{L}]$ に水酸化ナトリウム水溶液 $\frac{v}{2} [\text{L}]$ を加えたとき、酢酸ナトリウムは

$$0.100 \times \frac{v}{2} [\text{mol}] \text{ 生じるから、濃度は } \frac{0.100 \times \frac{v}{2}}{v + \frac{v}{2}} = \frac{1}{30} \text{ (mol/L)}$$

CH_3COOH (分子量 60)、 CH_3COONa (式量 82) とともに $\frac{1}{30} \text{ mol}$ ずつなので、質量はそれ

$$\text{ぞれ } 1 \times \frac{1}{30} \times 60 = 2.00 \text{ (g)} \quad 1 \times \frac{1}{30} \times 82 \approx 2.73 \text{ (g)}$$

- (d) 酢酸の電離が無視できるので、平衡時の濃度は初濃度と同じである。 K_a を変形し、 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COONa}]$ から

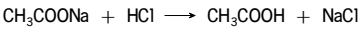
$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]} \times K_a \quad \cdots \text{①}$$

$$= 2.80 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log(2.80 \times 10^{-5}) = -\log(28 \times 10^{-6})$$

$$= 6 - \log(2^2 \times 7) = 6 - (2 \log 2 + \log 7) = 4.55 \approx 4.6$$

- (e) 溶液 1 L に $5.00 \times \frac{2.00}{1000} = 0.0100 \text{ mol}$ の HCl が加わるから



$$\begin{array}{cccc} \text{反応前} & \frac{1}{30} & 0.0100 & \frac{1}{30} & 0 & \text{(mol/L)} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{変化量} & -0.0100 & -0.0100 & +0.0100 & +0.0100 & \text{(mol/L)} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{反応後} & \frac{7}{300} & 0 & \frac{13}{300} & 0.0100 & \text{(mol/L)} \end{array}$$

式①より

$$[\text{H}^+] = \frac{\frac{13}{300}}{\frac{7}{300}} \times 2.8 \times 10^{-5} = \frac{13}{7} \times 2.8 \times 10^{-5} = 13 \times 4 \times 10^{-6} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log(13 \times 4 \times 10^{-6}) = 6 - (2 \log 2 + \log 13) = 4.29 \approx 4.3$$

42 [2005 東京慈恵会医科大]

解説

- 解答 (1) ウ、エ、カ
- (2) $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$
- (3) 706 L (4) 0.363 g (5) 8 滴

解説 (1) (ウ) Ag は全金属中で最も電気伝導性が高い。

(エ) 面心立方格子は正しいが、配位数は 12 である。

(カ) 強酸と弱塩基の塩で弱酸性。

- (3) 硝酸銀 0.100 g に含まれる Ag^+ は $0.100 \times \frac{108}{170} \text{ g}$

つくりことができる水溶液を $x [\text{L}] = 1000x [\text{g}]$ とすると

$$1000x \times 90 \times 10^{-9} = 0.100 \times \frac{108}{170} \quad x \approx 706 \text{ (L)}$$

- (4) 硝酸銀のアンモニア水溶液の中では、 $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6.80 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}^2$

が成り立つ。 $[\text{Ag}^+]$ は極めて小さく、

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \approx 0.100 \text{ mol/L}$ と近似できる。また、 $[\text{NH}_3] = 0.500 \text{ mol/L}$ であるから

$$[\text{Ag}^+] = \frac{6.80 \times 10^{-8} \times 0.100}{0.500^2} = 2.72 \times 10^{-8} \text{ (mol/L)}$$

塩化銀の溶解度積を用いて沈殿が生じはじめる際の $[\text{Cl}^-]$ を求めると、

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.69 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2}{2.72 \times 10^{-8} \text{ mol/L}} \approx 6.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

溶かす NaCl (式量 58.5) の質量は、 1 L 中に

$$58.5 \text{ g/mol} \times 6.21 \times 10^{-3} \text{ mol} \approx 0.363 \text{ g}$$

- (5) Ag^+ は Br^- 、 I^- 、 CrO_4^{2-} とはそれぞれ淡黄色、黄色、赤褐色の沈殿をつくる。

それぞれの沈殿が生じるときの Ag^+ の濃度を求めると

$$(\text{AgBr}) \quad [\text{Ag}^+] \times 1.00 \times 10^{-4} = 7.70 \times 10^{-13} \quad \text{ゆえに} \quad [\text{Ag}^+] = 7.70 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}$$

$$(\text{AgI}) \quad [\text{Ag}^+] \times 2.00 \times 10^{-4} = 1.50 \times 10^{-16} \quad \text{ゆえに} \quad [\text{Ag}^+] = 7.50 \times 10^{-13} \text{ (mol/L)}$$

$$(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \quad [\text{Ag}^+]^2 \times 2.00 \times 10^{-4} = 1.00 \times 10^{-12} \quad \text{よって} \quad [\text{Ag}^+]^2 = \frac{1}{2} \times 10^{-8}$$

$$\text{ゆえに} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{1}{\sqrt{2}} \times 10^{-4} = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 10^{-4} = 7.05 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

以上から、 Ag_2CrO_4 は Br^- 、 I^- がすべて沈殿してから生じるとみてよい。

Br^- 、 I^- が沈殿するのに必要な AgNO_3 はそれぞれ $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 、 2.00×10^{-5}

mol 、また、 Ag^+ が $7.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ になるために必要な AgNO_3 は 7.05×10^{-6} mol で、 AgNO_3 の総必要量は $3.71 \times 10^{-5} \text{ mol}$ となる。滴下する AgNO_3 水溶液を x

$$[\text{mL}] \text{ とすると } 0.100 \times \frac{x}{1000} = 3.71 \times 10^{-5} \text{ より} \quad x = 3.71 \times 10^{-1} \text{ (mL)}$$

$$\frac{3.71 \times 10^{-1}}{0.0500} \approx 7.4 \longrightarrow 8 \text{ 滴}$$

43 [2004 京都府立医科大]

解説

- 解答 (1) 24.30
(2) 気体や揮発性の液体であれば、質量 w をはかり、気体にしたときの体積 v 、温度 T 、圧力 p を測定して気体の状態方程式より $pv = \frac{w}{M}RT$ に代入することによって分子量 M を求めることができる。
(3) 0.036 ☒ CH₄

解説

- (1) 相対原子質量と存在比から求める。
 $23.985 \times 0.790 + 24.986 \times 0.100 + 25.983 \times 0.110 = 24.304 \approx 24.30$
(2) 不揮発性の液体や固体の場合には、沸点上昇、凝固点降下、浸透圧などを利用する方法がある。
(3) 化合物 A は ☒ の部分が CH₄ なので、その部分の相対質量は $12 + 1.0078 \times 4 = 16.0312 \approx 16.031$
一方、化合物 B では O であるから、相対質量は 15.995 となるので、その差は $16.031 - 15.995 = 0.036$ と求められる。

44 [2003 獨協医科大]

解説

- 解答 (1) 右図 (2) b (3) e (4) b (5) 8.2 g
(6) 17.0 g (7) 右図 (8) d

解説 (2) 25℃ の縦線と溶解度曲線の交点を求める。

- (3) A 点 (硫酸銅 (Ⅱ) 19 g) は 40℃ では曲線の下にるので、不飽和溶液。
(5) 水 100 g と硫酸銅 (Ⅱ) 19 g からなる溶液 100 g では

$$\text{水} : 100 \times \frac{100}{100 + 19} = 84.03 \text{ (g)}$$

$$\text{硫酸銅 (Ⅱ)} : 100 \times \frac{19}{100 + 19} = 15.97 \text{ (g)}$$

40℃ で水 84.03 g に溶ける硫酸銅 (Ⅱ) は

$$28.7 \times \frac{84.03}{100} = 24.12 \text{ (g)}$$

よって飽和にするまでに加える硫酸銅 (Ⅱ) は $24.12 - 15.97 \approx 8.2 \text{ (g)}$

- (6) 析出する結晶は CuSO₄ ではなく五水和物の CuSO₄・5H₂O である。析出した結晶を $x \text{ [g]}$ とすると、それに含まれる CuSO₄ は $x \times \frac{160}{250} \text{ [g]}$ 。40℃ の溶液は $100 + 8.2 = 108.2 \text{ (g)}$ で、そのうち CuSO₄ は 24.12 g。結晶析出後の溶液は 10℃ の飽和溶液で、質量は $(108.2 - x) \text{ [g]}$ であるから、結晶析出後の溶液と溶質について

$$\frac{\text{溶質量}}{\text{溶液量}} = \frac{24.12 - \frac{160}{250}x}{108.2 - x} = \frac{17.0}{117.0}$$
$$x \approx 17.0 \text{ (g)}$$

- (7) 10℃ までは過飽和溶液で水溶液中の硫酸銅 (Ⅱ) の量は変わらないが、結晶が析出すると飽和溶液になり、溶解度曲線上の点に移る。
(8) 過飽和溶液は不安定で、攪拌や微小結晶の投入により結晶と飽和溶液からなる安定な状態に変化する。

45 [2003 奈良県立医科大]

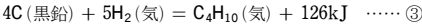
解説

- 解答 (1) (a) CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O
(b) C₃H₈ + 5O₂ → 3CO₂ + 4H₂O
(c) 2C₄H₁₀ + 13O₂ → 8CO₂ + 10H₂O
(2) 2880 kJ/mol
(3) メタン [理由] 分子中の炭素の含有率が最も少ないから。

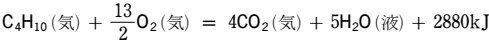
解説

- (1) 炭化水素の完全燃焼では、二酸化炭素と水が生じる。
(2) ブタンの燃焼熱は、ブタン 1 mol が完全燃焼するときの反応熱であるから、
$$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{気}) + \frac{13}{2}\text{O}_2(\text{気}) = 4\text{CO}_2(\text{気}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{液}) + Q[\text{kJ}]$$

生成熱は化合物 1 mol が単体から生じるときの反応熱であるから、与えられた生成熱を熱化学方程式で表すと次の ①～③ になる。
$$\text{H}_2(\text{気}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{気}) = \text{H}_2\text{O}(\text{液}) + 286\text{kJ} \quad \cdots \cdots \text{①}$$
$$\text{C}(\text{黒鉛}) + \text{O}_2(\text{気}) = \text{CO}_2(\text{気}) + 394\text{kJ} \quad \cdots \cdots \text{②}$$



①×5+②×4-③ より



別解 反応熱=(生成系の生成熱の総和)-(反応系の生成熱の総和) より

$$Q = 394 \times 4 + 286 \times 5 - 126 = 2880 \text{ (kJ)}$$

(3) CO₂ 1 mol が発生するときの発熱量は

メタン : 891 kJ

プロパン : $\frac{2222}{3} \approx 741 \text{ kJ}$

ブタン : $\frac{2880}{4} = 720 \text{ kJ}$

よって、同じ発熱量のときに発生する CO₂ の量は ブタン>プロパン>メタンの順である。

水素 1 g が燃焼するときの発熱量は $\frac{286}{2} = 143 \text{ (kJ)}$ 、炭素 1 g が燃焼するときの発熱量は $\frac{394}{12} \approx 33 \text{ (kJ)}$ であるから、炭素の含有率が少なく、水素の含有率が多い方が、炭化水素 1 g あたりの発熱量が多く、二酸化炭素発生量は少ない。

46 [2003 奈良県立医科大]

解説

- 解答 (1) 0.42 mol
(2) この平衡反応の反応速度が小さく、操作 3 の間では平衡移動がほとんど起こらない。
(3) (a) 沸騰している溶液の滴がフラスコの枝に入らないように、液量はフラスコの半分以下にする。
(b) 温度計は蒸留されてくる蒸気の温度を測るのであるから、その球部はフラスコの枝のつけねのところに置く。

解説

(1) 生成した酢酸エチルを $x \text{ [mol]}$ とする。

	エタノール	酢酸	酢酸エチル	水
反応前	1.00	0.50	0	0 (mol)
変化量	$-x$	$-x$	$+x$	$+x \text{ [mol]}$
平衡時	$1.00 - x$	$0.50 - x$	x	$x \text{ [mol]}$

溶液の体積は 0.087 L であるから、各物質のモル濃度は

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{1.00 - x}{0.087} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.50 - x}{0.087} \text{ [mol/L]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = \frac{x}{0.087} \text{ [mol/L]}$$

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\frac{x}{0.087} \times \frac{x}{0.087}}{\frac{1.00 - x}{0.087} \times \frac{0.50 - x}{0.087}} = 4.00$$

$$3x^2 - 6x + 2 = 0 \quad x = \frac{3 \pm \sqrt{3}}{3} \approx 1.6, 0.42$$

$0 < x < 0.5$ であるから、 $x = 1.6$ は不適。

よって、 $x = 0.42 \text{ (mol)}$

- (2) ふつつエステル化の反応には濃硫酸を少量加え H⁺ の触媒作用を利用するが、H⁺ はエステルの加水分解の触媒にもなっている。

47 [2003 大阪医科大]

解説

- 解答 (1) ☒ OH⁻ ☒ 2OH⁻ ☒ 2 ☒ H₂O ☒ O₂ ☒ H₂O
(2) 電解液として使用され、抵抗が小さいため、安定した電圧を長く保てるから。
(3) 過不足なく充電した場合
理由 : 過充電した場合は、発生した酸素により、Cd 電極が酸化されて Cd(OH)₂ に変化してしまい、その損失分だけ放電時間が短くなるから。
(4) 2H₂O → 2H₂ + O₂
(5) 破裂する可能性がある。
理由 : 過充電すると気体が発生し、かつ密閉されているため、内圧が上昇するので。

解説

- (4) 水の電気分解が起こるので
陰極 $\text{Cd} : 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad \cdots \cdots \text{①}$
陽極 $\text{NiO}(\text{OH}) : 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad \cdots \cdots \text{②}$
①×2+②より $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

48 [2003 東京医科歯科大]

解説

- 解答 (1) A : 塩素 B : 水素
(2) $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$
(3) ① 0.70 L ② 0.70 L
(4) 陽極: $2\text{CH}_3\text{COO}^- \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
陰極: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
(5) (イ)(ウ)(エ) (6) 4.71 g
(7) 塩化カルシウムは、エタンも二酸化炭素も吸収しないので捕集する気体の体積は変化しない。
(8) 陽イオン交換膜
理由: 素焼き板を用いると(イ)の陰極室に Cl^- が混入するが, 陽イオン交換膜を用いると Cl^- は通さず, Na^+ のみを通すため。
(9) (i) 一部は炭酸ナトリウムに変化するが, メチルオレンジの変色域までに塩化ナトリウムに変化するため, 滴定値に変化はない。
(ii) 水酸化ナトリウム水溶液の濃度が減少し, 結果として物質質量も減少するので滴定値は小さくなる。
(iii) 水酸化ナトリウムの物質質量が増加するため, 滴定値は大きくなる。
(iv) 塩酸の濃度が減少するので, 滴定値は大きくなる。

解説

- (1) 電解槽 I
$$\begin{cases} \text{陽極: } 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- & \cdots \cdots \text{A} \\ \text{陰極: } 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- & \cdots \cdots \text{B} \end{cases}$$

(2) (1)より $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$
(3) ①, ②ともに $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
より水素が発生するので
$$\frac{10 \times 10 \times 60}{96500} \times \frac{1}{2} \times 22.4 \approx 0.70 \text{ (L)}$$

(6) ソーダ石灰は, 二酸化炭素を吸収するため気体 C は, エタン 0.70 L と二酸化炭素 1.00 L の混合気体。また一方, エタンの燃焼式
 $2\text{C}_2\text{H}_6 + 7\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ より, エタンの 2 倍の物質量の二酸化炭素が燃焼により生成するので,
$$\left(\frac{1.00}{22.4} + \frac{0.70}{22.4} \times 2 \right) \times 44 \approx 4.71 \text{ (g)}$$

49 [2002 日本医科大]

解説

- 解答 (1) (a) $\text{A}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{HA}$
(b) $\text{HA} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$
(2) $\alpha = 0.010$, $\text{pH} = 3.0$
(3) 混合溶液: $\text{pH} = 5.0$
5 倍にうすめた溶液: $\text{pH} = 5.0$
(4) (a) $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$
(b) $\frac{K_w}{K_a}$ (c) $\text{pH} = 9.0$

解説

- (2) c [mol/L] の弱酸 HA の電離度を α とすると
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \frac{c\alpha \times c\alpha}{c} = c\alpha \text{ (mol/L)}$$

電離による弱酸濃度の減少は無視できるから
$$[\text{HA}] = c \text{ (mol/L)} \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = c\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-5}}{0.10}} = \sqrt{1.0 \times 10^{-4}} = 0.010$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1.0 \times 10^{-5} \times 0.10} = \sqrt{1.0 \times 10^{-6}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

(3) HA は $2.0 \times 0.50 = 1.0 \text{ (mol)}$
NaA は $1.25 \times 0.80 = 1.0 \text{ (mol)}$
HA と NaA の混合溶液では, $[\text{HA}]$ は加えた HA のモル濃度, $[\text{A}^-]$ は加えた NaA のモル濃度とみなせるから
$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] = \frac{1.0}{0.50 + 0.80} = \frac{10}{13} \text{ (mol/L)}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-5}) = 5.0$$

5 倍にうすめたときも $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ であるから
$$K_a = [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

(4) (b) $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ において,

平衡定数
$$K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

この反応で H_2O の変化量は小さく $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなせるので, $[\text{H}_2\text{O}]$ を K に含めると

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \text{ より } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

これを K_b の式に入れると

$$K_b = \frac{[\text{HA}]K_w}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

(c) (a) の式より $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$

$[\text{A}^-] = [\text{NaA}]$ としてよいから

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NaA}]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w[\text{NaA}]}{K_a}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{[\text{NaA}]}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.0 \times 10^{-5}}{0.10}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ (mol/L)}$$

50 [2001 京都府立医科大]

解説

- 解答 (1) (ア) $2n\alpha$ (イ) $\frac{P(1-\alpha)}{1+\alpha}$ (ウ) $\frac{2P\alpha}{1+\alpha}$ (エ) $\frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2}$
- (オ) $\sqrt{\frac{K_p}{4P+K_p}}$
- (2) 温度が一定で平衡状態であれば K_p の値は一定であるから、③ 式より、 P が大きくなれば α の値は小さくなる。よって、① 式の平衡は左に移動する。
- (3) (a) イ
(理由) アルゴンは反応しないので、**A**、**B** の分圧 P_A 、 P_B はともに変化しない。したがって、 K_p の値が一定に保たれるので平衡状態も変化しない。よって、解離度も変わらない。
- (b) ウ
(理由) アルゴンは反応しないが、圧力一定では、アルゴンを加えた分だけ容積が大きくなる。容積が m 倍になったとすると、**A**、**B** の分圧 P_A 、 P_B はともに m 分の 1 になり、圧平衡定数 $K_p = \frac{P_B}{P_A}$ の値が m 分の 1 になり、平衡ではなくなる。これが新たな平衡状態になるためには、 P_A が小さくなり、 P_B が大きくなって、 K_p の値がもとの平衡状態のときと同じ値になる必要がある。すなわち、平衡は右に移動することになり、解離度は大きくなる。
- (4) 6.8×10^{-5} mol/L
- (5) ア
(理由) 図より、高温になるほど K_p の値が大きくなっているので、平衡が右に移動している。温度を上げると平衡は吸熱方向に移動するので、右への反応が吸熱反応である。

解説

- (1) $A \rightleftharpoons 2B$
- $\left(\begin{array}{cc} \text{反応前} & n & 0 \\ \text{平衡時} & n(1-\alpha) & 2n\alpha \end{array} \right)$
- 平衡状態での気体の総物質量は $n(1-\alpha) + 2n\alpha = n(1+\alpha)$ [mol]
- であるから、**A**、**B** の分圧 P_A 、 P_B は
- $$P_A = P \times \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} = \frac{P(1-\alpha)}{1+\alpha} \text{ [Pa]} \quad P_B = P \times \frac{2n\alpha}{n(1+\alpha)} = \frac{2P\alpha}{1+\alpha} \text{ [Pa]}$$
- したがって、圧平衡定数 K_p は
- $$K_p = \frac{P_B^2}{P_A} = \frac{\left(\frac{2P\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\frac{P(1-\alpha)}{1+\alpha}} = \frac{4P\alpha^2}{1-\alpha^2} \text{ [Pa]} \quad \text{よって} \quad K_p - K_p\alpha^2 = 4P\alpha^2$$
- $$\alpha^2(4P + K_p) = K_p \quad \text{ゆえに} \quad \alpha > 0 \text{ より} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}$$
- (4) 図より、1000℃のときの圧平衡定数 K_p の値は約 7.2×10^2 Pa である。また、気体 **A**、**B** の物質量を n_A [mol]、 n_B [mol] とし、混合気体の全体積を V [L] とすると
- $$P_A V = n_A R T, \quad P_B V = n_B R T$$
- が成り立つ。よって、**A**、**B** のモル濃度は $[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$ $[B] = \frac{n_B}{V} = \frac{P_B}{RT}$ と表せる。したがって
- $$K_c = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{\left(\frac{P_B}{RT}\right)^2}{\frac{P_A}{RT}} = \frac{P_B^2}{P_A} \times \frac{1}{RT} = \frac{K_p}{RT} = \frac{7.2 \times 10^2}{8.3 \times 10^3 \times (1000 + 273)}$$
- $$= 6.79 \times 10^{-5} \approx 6.8 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

51 [2001 富山医科薬科大]

解説

- 解答 (1) (ア) 水分子： 3.34×10^{25} 個、水素イオン： 6.02×10^{16} 個
(イ) 6.02×10^{11} 個
- (2) 1.60×10^{-2} mol/L
- (3) (ア) $10.0X^2 + X - 1.00 = 0$ (イ) 27.0 % (ウ) 4.32×10^{-3} mol/L
- (4) 1.00×10^{-12} mol/L, pH = 12.0
- (5) (ア) a, f (イ) d, e, g, h (ウ) b (エ) c

解説

- (1) (ア) 分子量 $H_2O = 18.0$ より
- $$\frac{1.00 \times 1000}{18.0} \times 6.02 \times 10^{23} = 3.344 \times 10^{25} \approx 3.34 \times 10^{25} \text{ (個)}$$
- (電離した H_2O の分子は極めて少ないので無視できる。)
- $$[H^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol/L だから} \quad 1.00 \times 10^{-7} \times 6.02 \times 10^{23} = 6.02 \times 10^{16} \text{ (個)}$$
- (イ) pH = $-\log[H^+] = 3.0$ よって $[H^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-11} \text{ (mol/L)}$$

よって、100 mL 中の個数は

$$1.00 \times 10^{-11} \times \frac{100}{1000} \times 6.02 \times 10^{23} = 6.02 \times 10^{11} \text{ (個)}$$

- (2) 分子量 $ClCH_2COOH = 94.5$ より

$$\frac{0.379}{94.5} \times \frac{1000}{250} = 1.604 \times 10^{-2} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

- (3) (ア) クロロ酢酸の濃度を c [mol/L] とする。

$$K_a = \frac{cX^2}{1-X} = \frac{1.60 \times 10^{-2} X^2}{1-X} = 1.60 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

よって $10.0X^2 + X - 1.00 = 0$

$$(イ) X = \frac{-1 \pm \sqrt{41}}{20.0} = \frac{-1 \pm 6.40}{20.0}$$

$X > 0$ より $X = 0.270$ ゆえに 27.0 %

(ウ) $1.60 \times 10^{-2} \times 0.270 = 4.32 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$

- (4) 混合した水溶液 200 mL 中に含まれるクロロ酢酸は 1.60×10^{-3} mol、水酸化ナトリウムは 3.60×10^{-3} mol である。しかし、クロロ酢酸は中和されるので、クロロ酢酸ナトリウム 1.60×10^{-3} mol になり、水酸化ナトリウムが 2.00×10^{-3} mol 残っている。

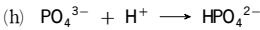
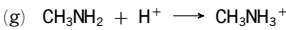
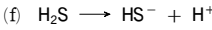
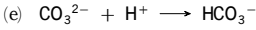
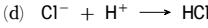
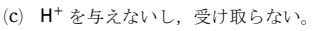
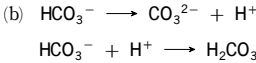
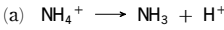
クロロ酢酸ナトリウムの水溶液は弱塩基性で、水酸化ナトリウムの水溶液は強塩基性なので、混合水溶液の pH は事実上水酸化ナトリウムのみで決まっている。したがって

$$[OH^-] = 2.00 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{200} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

$$[H^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.00 \times 10^{-2}} = 1.00 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}$$

$$\text{pH} = -\log(1.00 \times 10^{-12}) = 12.0$$

- (5) プレンステッドの定義によれば、酸とは H^+ を与えるものであり、塩基とは H^+ を受け取るものである。

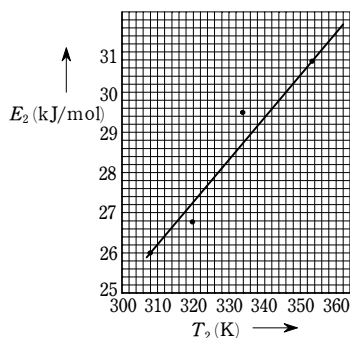


[52] [2000 京都府立医科大]

解説

[解答] (1) T_1 融点 T_2 沸点 E_1 融解熱 E_2 蒸発熱

- (2) 運動エネルギーは変化せず、位置エネルギーが大きくなっている。
 (3) 固体の状態では分子間にはたらく分子間力に逆らって、分子の規則的な配列をくずすのに必要なエネルギーよりも、液体分子間にはたらく分子間力をすべて断ちきり、さらに分子どうしを引き離してバラバラにするのに必要なエネルギーのほうがずっと大きいから。
 (4) 2.0 L, 45 °C …… 8.5×10^4 Pa 1.0×10^5 Pa, 70 °C …… 2.8 L
 (5)



このグラフから、沸点と蒸発熱はほぼ実線のような比例関係があると考えられる。エタノールの E_2 …… 30.6 kJ/mol

- (6) エタノール分子のヒドロキシ基の極性は強く、分子間にファンデルワールス力のみでなく、それよりも強い水素結合がはたらいているから。

[解答] (4) 2.0 L, 45 °C のとき、 5.0×10^{-2} mol の気体が示す圧力を p [Pa] とおくと、気体の状態方程式 $pv = nRT$ より

$$p \times 2.0 = 5.0 \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 45)$$

ゆえに $p = 6.598 \times 10^4 \approx 6.60 \times 10^4$ Pa

窒素は気体のままなのでこの圧力を示す。しかしエタノールは、グラフより 45 °C の飽和蒸気圧は 1.88×10^4 Pa であり、この蒸気圧を超えられない。したがって全圧は

$$6.60 \times 10^4 + 1.88 \times 10^4 = 8.48 \times 10^4 \approx 8.5 \times 10^4 \text{ Pa}$$

1.0×10^5 Pa, 70 °C のとき、エタノールがすべて気体であれば、等モル混合気体になり、エタノールの分圧も窒素の分圧ともに 0.500×10^5 Pa である。これはエタノールの 70 °C の飽和蒸気圧 6.25×10^4 Pa に満たないからエタノールは実際にすべて気体である。よって、気体の状態方程式 $pv = nRT$ より

$$1.0 \times 10^5 \times v = 5.0 \times 10^{-2} \times 2 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 70)$$

ゆえに $v = 2.84 \approx 2.8$ (L)

- (5) エタノールの沸点は蒸気圧曲線より約 78 °C すなわち 351 K だから、グラフの直線より 351 K での E_2 を求めると、約 30.6 kJ/mol となる。
 (6) 表中の物質のうち、二硫化炭素とベンゼンは無極性分子であり、ジエチルエーテルとクロロホルムはほんのわずかな極性をもつ。しかし、いずれも水素結合はできない。水素結合の強さは通常の分子間力よりも大きい。

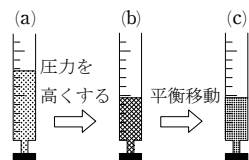
[53] [2000 滋賀医科大]

解説

- [解答] (1) 可逆反応において右向き反応の速さと左向き反応の速さが同じになり、見かけ上、反応が起こっていないようにみえる状態。
 (2) 注射器を圧縮すると、 NO_2 も N_2O_4 も同じ割合で濃度が大きくなるので、その瞬間は混合気体の赤褐色は濃くなるが、ルシャトリエの原理により、気体分子の数が減少する右向きに平衡が移動するため、混合気体の赤褐色はすぐに淡くなる。
 (3) ルシャトリエの原理により、温度を下げると発熱方向、つまり右向きに平衡が移動する。
 (4) 2.3 L/mol

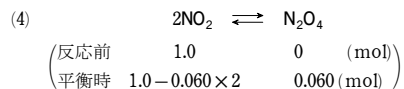
[解説] (2) 加圧すると、圧力の増加を緩和する右方向へ平衡移動が起こるが、もとの状態までは戻らない。したがって、混合気体の色は、圧縮直後が最も濃いが、平衡移動により 1 ~ 2 秒後には色は淡くなる。ただし、この色は圧縮前よりは濃くなっている。

- (3) 体積一定で温度を下げると、圧力も幾分かは減少するので気体分子の数が増



加する左向き反応も起こるが、温度低下の影響がそれに伴う圧力減少の影響を上回るので、結局、平衡は右向きに移動する。

ルシャトリエの原理は、冷却という外部条件の変化に対して適用すべきであり、冷却による圧力減少という二次的な変化に対して適用すべきではない。



平衡時の全物質量は $0.060 + 0.880 = 0.940$ (mol)

平衡時の混合気体の体積を V [L] とすると、気体の状態方程式 $pv = nRT$ より

$$1.0 \times 10^5 \times V = 0.940 \times 8.3 \times 10^3 \times 373 \quad V \approx 29.1 \text{ (L)}$$

よって、平衡定数は

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{\left(\frac{0.060}{29.1}\right)}{\left(\frac{0.880}{29.1}\right)^2} = 2.25 \approx 2.3 \text{ (L/mol)}$$

[54] [2000 福島県立医科大]

解説

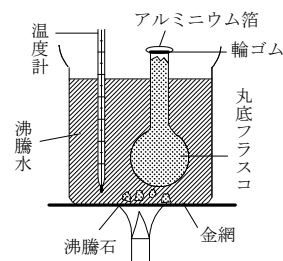
解答

- ・ビーカーに水と沸騰石を入れ熱する。
- ・丸底フラスコの口にアルミニウム箔をかぶせて輪ゴムでとめ、質量を測る (m_1 [g])。
- ・アルミニウム箔を外して試料を入れ、再びアルミニウム箔をかぶせて輪ゴムで止め、針でアルミニウム箔に穴をあける。
- ・沸騰したビーカーの水中に丸底フラスコを首まで浸す。
- ・フラスコ内の液滴が見えなくなったら水温を測り (t [°C])、フラスコを取り出して冷却する。
- ・大気圧を測定する (p [Pa])。
- ・フラスコが室温まで冷却したらまわりの水滴を拭い、質量を測る (m_2 [g])。
- ・フラスコ内の液を廃液溜に捨てたのち水を満たし、体積を測る (V [mL])。
- ・測定値を気体の状態方程式に代入し (次式)、分子量 M を計算する。

$$p \times \frac{V}{1000} = \frac{m_2 - m_1}{M} \times R \times (273 + t)$$

(R : 気体定数, $8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$)

[解説] 右図のようにして実験する。



55 [1999 福井医科大]

解説

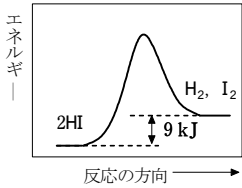
解答 (1) (ア) 可逆反応 (イ) ヘス (ウ) 結合エネルギー (エ) 9

(オ) 化学平衡 (カ) $\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$ (キ) 平衡定数 (ク) $[\text{H}_2][\text{I}_2]$

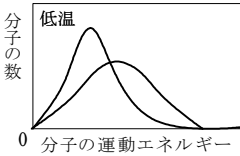
(ケ) $[\text{HI}]^2$ (コ) $\frac{k_1}{k_2}$

- (2) (a) 活性化状態
(b) 活性化エネルギー
(c) 反応熱

(説明) HI の生成反応の活性化エネルギーのほうが、分解反応のそれより小さいので、生成反応のほうが起こりやすい。

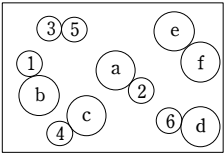


(3)



(理由) 衝突する分子のうち、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が増すから。

(4)



解説 (1) (エ) 反応熱=(生成物結合エネルギーの総和)-(反応物の結合エネルギーの総和) より、反応熱 = $295 \times 2 - (432 + 149) = 9 \text{ (kJ)}$

(コ) $v_1 = v_2$ と ②, ③, ④ より

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2 \text{ ゆえに } K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

- (3) 総分子数は一定だから、グラフと横軸がつくる面積は高温でも変わらない。また、高温では運動エネルギーの大きな分子の割合が増すが、衝突によって速度が遅くなっている(すなわち運動エネルギーが小さくなっている)分子もわずかに存在する。したがって、低温のグラフを右に平行移動したグラフにはならず、グラフの山の形は、山の裾野が広がり、高さが低くなるが、面積は低温のグラフと等しい。

(4) 平衡状態になれば、各分子の割合は変化しないが、反応は依然として起こっているの、原子の組み合わせは頻繁に変わっている。

56 [1999 日本医科大]

解説

解答 (ア) 塩基 (イ) 水酸化物 (ウ) 塩基 (エ) 酸 (オ) 酸

(カ) 水素 (キ) 非共有 (ク) 配位 (ケ) オキシニウム (コ) 酸

(サ) 塩基 (シ) 加水分解 (ス) 電離 (セ) 中

解説 酢酸アンモニウムは弱酸と弱塩基の塩で、水溶液中で加水分解が起こる。生じた酢酸の電離定数 K_a とアンモニアの電離定数 K_b がほぼ等しいので、水溶液は中性を示す。

57 [1999 大阪医科大]

解説

解答 (1) ① メスフラスコ

② ホールピペット、コニカルビーカー(三角フラスコ)、ビュレット

(2) $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \cdots (\text{x})$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl} \cdots (\text{y})$

(3) $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \cdots (\text{z})$

(4) $\text{NaOH} \cdots 2.00 \text{ g}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdots 5.30 \text{ g}$

(5) 最初にフェノールフタレインを加えて滴定し、濃い赤色が薄い赤色になるところを第一中和点とし、メチルオレンジを追加して滴定を続け、黄色が赤色になるところを第二中和点とする。

解説 (4) 第一中和点(グラフ a 点)では反応 (x), (y) が完結している。その後、反応 (z) が起こり、第二中和点(グラフ b 点)で完結する。(y) と (z) で反応する塩酸の量は等しいから、a 点までに要した 20 mL のうち 10 mL は反応 (y) に使われ、残りの 10 mL が反応 (x) に使われている。
塩酸 10 mL 中の HCl の物質量は

$$0.100 \times \frac{10.0}{1000} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

であるから、この HCl と反応した NaOH と Na_2CO_3 はいずれも

$1.00 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$ 。これらは実験 ② の 20.0 mL 中に含まれていたもので、実験 ① の 1 L には

$$1.00 \times 10^{-3} \times \frac{1000}{20.0} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ (mol)} \text{ ずつ含まれ、混合物中のそれぞれの物}$$

質量に等しい。よって $\text{NaOH} = 40.0$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106.0$ を用いて

$$\text{NaOH} \cdots 40.0 \times 5.00 \times 10^{-2} = 2.00 \text{ (g)}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdots 106.0 \times 5.00 \times 10^{-2} = 5.30 \text{ (g)}$$

58 [1999 福井医科大]

解説

解答 (1) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}$ (2) 銀 +0.5 V, 亜鉛 -1.1 V

(3) (a) 陽極, 酸化 (b) 陰極, 還元 (c) 負極, 酸化

(d) 正極, 還元 (電流) (a) ← (d)

(4) より大きな起電力を示す酸化還元対からなる電解槽が電池となり、他方の電解槽では自発変化の方向とは逆向きの変化が起こる。この変化を電気分解とよんでいる。

解説

(2) 実験 1 からは、銅電極の電位が亜鉛電極より 1.1 V 高いことがわかり、実験 2 からは、銀電極の電位が亜鉛電極より 1.6 V 高いことがわかる。これらの結果から、銀電極の電位は銅電極より 0.5 V 高いことがわかる。

59 [1999 奈良県立医科大]

解説

解答 (1) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \longrightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

(2) 溶液の pH = 3 より, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \text{ より}$$

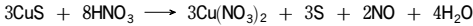
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K \times [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.00 \times 10^{-10} \times 1.00 \times 10^{-1}}{(1.0 \times 10^{-3})^2} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.100}{64} \times \frac{1.00}{100} \times \frac{1000}{100} \approx 1.56 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = (1.56 \times 10^{-4}) \times (1.0 \times 10^{-14}) = 1.56 \times 10^{-18} \text{ (mol/L)}$$

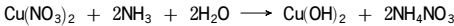
この値は CuS の K_{sp} よりも大きいので、 CuS の沈殿が生じる。

(3) 硫化銅(II)は希塩酸や希硫酸には溶けないが、酸化力のある希硝酸と熱すると溶ける。

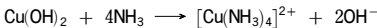


沈殿した硫黄をろ過して除いて得られる青色のろ液に NH_3 水を加えていくと、

まず、過剰の硝酸が中和された後、水酸化銅(II)の青白色沈殿が生じる。



さらに、過剰の NH_3 水を加えると水酸化銅(II)は、深青色のテトラアンミン銅(II)イオンとなり溶ける。



(4) $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, 343 L/mol

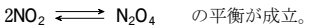
解説

(4) (1) の反応式より $\text{Cu} 3 \text{ mol}$ から $\text{NO} 2 \text{ mol}$ が, $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$

から NO_2 も 2 mol 生成する。生成する NO_2 の物質量は、

$$\frac{0.100}{64} \times \frac{2}{3} \approx 0.00104 \text{ (mol)}$$

未反応の O_2 を除くから、反応容器中では、



(平衡時) $(0.00104 - 2x) \quad x \text{ [mol]}$

(合計) $(0.00104 - x) \text{ [mol]}$

$pV = nRT$ より

$$2.12 \times 10^3 \times 1.00 = (0.00104 - x) \times 8.31 \times 10^3 \times 293$$

$$\text{ゆえに } x = 1.69 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

ゆえに $\text{NO}_2 : 7.02 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$, $\text{N}_2\text{O}_4 : 1.69 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$

$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{(1.69 \times 10^{-4})}{(7.02 \times 10^{-4})^2} \approx 343 \text{ (L/mol)}$$

60 [1998 日本医科大]

解説

- 解答 (1) (ア) 面心立方 (イ) 4 (ウ) 4 (エ) 6 (オ) 12 (カ) 8
(2) ナトリウムイオンはセシウムイオンよりもはるかに小さいから。(29 字)
(3) (a) $5.60 \text{ \AA}$ (b) $2.80 \text{ \AA}$ (c) $3.92 \text{ \AA}$ (d) 58

解説

- (1) 図では単位格子の頂点に Cl^- が位置しているが、頂点に Na^+ が位置したものの(図の Na^+ と Cl^- を入れ替えたもの)もまったく同じ塩化ナトリウムの結晶構造を表す。図の単位格子から計算すると
(イ) $\frac{1}{4} \times 12 + 1 = 4$ (ウ) $\frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$
単位格子の中心の Na^+ について考えると、各面の中心の 6 個の Cl^- が(エ)に該当し、各辺の中心の 12 個の Na^+ が(オ)に該当する。塩化セシウムの単位格子でも、各頂点に Cs^+ が位置しても Cl^- が位置しても同じことである。
(2) イオン半径の大きな Cl^- と小さな Na^+ を密に並べると、図ようになる。しかし、イオン半径の差が小さい Cl^- と Cs^+ を図のように並べると、すき間が大きくなる。
(3) (c) $2.80 \times \sqrt{2} = 2.80 \times 1.4 = 3.92 (\text{\AA})$
(d) 求める式量を M とおくと、次の関係がある。

$$\left(\frac{2.2 \times (2.80 \times 2 \times 10^{-8})^3 (\text{g}) \cdots \cdots 4 \text{ 粒子ずつ}}{M [\text{g}] \cdots \cdots 6.0 \times 10^{23} \text{ 粒子ずつ}} \right) \\ \frac{2.2 \times (2.80 \times 2 \times 10^{-8})^3}{M} = \frac{4}{6.0 \times 10^{23}} \\ \therefore M = 58.1 \approx 58$$

61 [1998 京都府立医科大]

解説

- 解答 (1) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の安定度が高く、 NH_3 と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ との平衡が錯イオン生成の方に片寄る。
(2) OH^- の濃度が大きいと OH^- と $\text{Al}(\text{OH})_3$ との平衡が $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 生成の方に片寄る。
(3) NH_3 水中の OH^- の濃度が小さいため、平衡は $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 生成の方に移動しない。
(4) NH_4^+ の濃度を大きくしたので NH_3 の電離が抑えられ、 OH^- が少なくなるため、平衡は $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 生成の方に移動しない。

解説

- (1) $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$
(2) $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
(3) Al^{3+} は NH_3 とは安定な錯イオンをつくらない。
(4) $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2$

62 [1998 福島県立医科大]

解説

- 解答 (1) NaOH (2) 2.55 mg (3) 10.0%

解説

- (1) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ に強塩基を作用させると弱塩基の NH_3 が遊離する。 6 mol/L 溶液をつくるから、溶解度のかなり大きい物質を用いる。
(2) 発生した NH_3 を $x [\text{mol}]$ とすると、中和の関係より
$$0.0250 \times \frac{15.0}{1000} \times 2 = x \times 1 + 0.0500 \times \frac{12.0}{1000} \times 1$$
$$x = 1.50 \times 10^{-4} (\text{mol})$$
$$w = 17 \times 10^3 \times 1.50 \times 10^{-4} = 2.55 (\text{mg})$$

(3) 含まれていた窒素原子も $1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}$ であるから
$$\frac{14 \times 10^3 \times 1.50 \times 10^{-4}}{21.0} \times 100 = 10.0 (\%)$$

63 [1997 富山医科薬科大]

解説

- 解答 (1)(ア) 原子番号 (イ) 質量数 (ウ) 同位体 (エ) 化学 (オ) 48
(カ) 放射性同位体
(2) [a] $^{12}_6\text{C}$ [b] $^{13}_6\text{C}$ [c] $^{16}_8\text{O}$ [d] $^{17}_8\text{O}$ [e] $^{18}_8\text{O}$ [f] $^{14}_6\text{C}$
[g] $^{14}_7\text{N}$
(3) 98.9% (4) 2.3×10^4 年前

解説

- (1)(オ) メタノールは CH_3OH であり、メチル基 $-\text{CH}_3$ の 3 個の水素原子の位置関

係は同じなので、この 3 個の水素原子の組合せは、質量数で (1, 1, 1)(1, 1, 2)(1, 2, 2)(2, 2, 2) の 4 通りである。また、もう 1 個の H は 2 種類、C は 2 種類、O は 3 種類、OH の H は 2 種類であるから、 CH_3OH には $2 \times 4 \times 3 \times 2 = 48$ (種類) の分子が存在する。

- (2)[g] 原子核中で、中性子 $\rightarrow$ 陽子 + 電子の変化が起こり、その電子が出てきたのが β 線である。したがって、原子番号が 1 大きく質量数はもとのままの新しい原子になる。

$^{14}_6\text{C}$ の原子番号が 1 増すから $^{14}_7\text{N}$ になる。質量数はそのまま 14 なので $^{14}_7\text{N}$ となる。

- (3) $^{12}_6\text{C}$ と $^{13}_6\text{C}$ の割合を x , $(1-x)$ とおくと $12.000x + 13.000(1-x) = 12.011$
ゆえに $x = 0.989$ よって $98.9 (\%)$

- (4) 求める年数を $5.7 \times 10^3 y$ [年] とおくと、放射能は半減期毎に 2 分の 1 に減少する

$$\text{ので} \left(\frac{1}{2} \right)^y = 0.0625 = \frac{1}{16} \quad \text{ゆえに} \quad y = 4.0$$

よって、求める年数は $5.7 \times 10^3 y = 5.7 \times 10^3 \times 4.0 = 2.28 \times 10^4 \approx 2.3 \times 10^4$ (年前)

64 [1997 京都府立医科大]

解説

- 解答 (1) $2\text{H}_2\text{O} (\text{液}) = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- - 3.30 \text{ kJ}$
(2) $\text{HCl aq} + \text{NaOH aq} = \text{NaCl aq} + \text{H}_2\text{O} (\text{液}) + 3.30 \text{ kJ}$
強酸と強塩基のうすい水溶液の中和はオキソニウムイオンと水酸化物イオンから水分子が生成する反応で、水の電離の逆反応にあたり、熱量の数値の絶対値は同じである。
(3) $K_1 > K_2$ 水の電離は吸熱反応なので、温度が高いと電離の方向に平衡が移動し H^+ , OH^- が増す。
(4) $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K}$, $\text{C}_{\text{OH}^-} = \sqrt{K}$, $\text{pH} = -\frac{1}{2} \log K$
(5) $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K}{\text{C}_{\text{OH}^-}}$, $\text{pH} = -\log K + \log \text{C}_{\text{OH}^-}$
(6) 水溶液中では HCl は H_3O^+ と Cl^- になってしまうから。
(7) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ アルコールは中性で水よりも H^+ を出し難い極めて弱い酸とみなせるから、その共役塩基である $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ は OH^- よりさらに強い塩基である。

解説

- (1) 下式－上式 より求める。
(4) $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} \times \text{C}_{\text{OH}^-} = K$, 中性では $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{C}_{\text{OH}^-}$ であるから
 $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 = K$, $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K}$, $\text{pH} = -\log K^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log K$
(5) $\text{C}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K}{\text{C}_{\text{OH}^-}}$
 $\text{pH} = -\log \frac{K}{\text{C}_{\text{OH}^-}} = -\log K + \log \text{C}_{\text{OH}^-}$
(6) 酸 HA から H^+ がとれた塩基 A^- を酸 HA の共役塩基といい、塩基 A^- に H^+ がついた酸 HA を塩基 A^- の共役酸という。強い酸 (塩基) の共役塩基 (酸) は弱い塩基 (酸) で、弱い酸 (塩基) の共役塩基 (酸) は強い塩基 (酸) である。

65 [1997 日本医科大]

解説

- 解答 (1)(A) (イ) (B) (エ) (C) (イ) (D) (ウ) (E) (カ) (2) $2\text{H}_2\text{O}$
(3) デンブン、青色 $\rightarrow$ 無色 (4) 0.900 mol/L , 3.06% (5) 0.299 g
解説 (3) I_2 の有無により鋭敏に色の変化する物質を用いる。
(4) $\text{H}_2\text{O}_2 1 \text{ mol} \rightarrow \text{I}_2 1 \text{ mol} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 2 \text{ mol}$ の関係があるから、滴定に使った

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量の $\frac{1}{2}$ が H_2O_2 の物質量に等しい。 H_2O_2 の物質量は

$$0.1040 \times \frac{17.31}{1000} \times \frac{1}{2} = 9.001 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

もとの H_2O_2 の濃度は

$$\frac{9.001 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} \times 20 = 0.9001 = 0.900 (\text{mol/L})$$

$$\frac{34.0 \times 0.9001}{1.00 \times 1000} \times 100 = 3.060 = 3.06 (\%)$$

- (5) 必要な KI の物質量は H_2O_2 の 2 倍であるから、 $9.001 \times 10^{-4} \times 2 \text{ mol}$ で
 $9.001 \times 10^{-4} \times 2 \times 166 = 0.2988 = 0.299 (\text{g})$

66 [1996 日本医科大]

解説

解答 (1) $\frac{10d}{M}$ (2) $\frac{1000}{99M}$ (3) 過冷却 (4) t_2 (5) 51

解説 (1) 1.0 % 溶液 100 g は溶質 1.0 g と溶媒 99 g とを含む。この溶液 100 g の密度は $d[\text{g}/\text{cm}^3]$ であるから、体積は $\frac{100}{d}[\text{cm}^3]$ である。よって、溶質の物質量を溶液 1 L あたりに換算すればよい。 $\frac{1.0}{M} \times \frac{1000}{\frac{100}{d}} = \frac{10d}{M} [\text{mol}/\text{L}]$

(2) 溶質の物質量 (mol) を溶媒 1 kg あたりに換算すればよい。

$$\frac{1.0}{M} \times \frac{1000}{99} = \frac{1000}{99M} [\text{mol}/\text{kg}]$$

(3), (4) 水が凝固して氷に変化するときには発熱を伴うので、冷却曲線が上昇に転じる点 t_3 で実際に凝固が始まる。ただし、この点 t_3 では過冷却が起こっているため、凝固点ではない。点 t_3 では瞬間的に多量の氷が析出するため、短時間に点 t_4 まで温度が上昇する。点 t_4 では既に多量の氷が析出しているので、点 t_4 の水溶液はもとの水溶液よりも濃くなっており、点 t_4 も真の凝固点 (もとの水溶液から過冷却なしに最初の氷が析出し始める点) ではない。点 t_4 の温度は、もとの水溶液よりも濃くなった水溶液の凝固点である。過冷却がなければ、線分 A (わずかに右下がり) を延長した点 t_2 の温度 (点 t_4 の温度よりもわずかに高い温度) で、もとの水溶液から氷が析出し始めると考えられる。

(5) $\Delta t = Km$ のように、凝固点降下度 Δt と質量モル濃度 m は比例する。

$$5.5 - 4.5 = 5.07 \times \frac{1000}{99M} \quad \text{ゆえに} \quad M = 51.2 \approx 51$$

67 [1996 日本医科大]

解説

解答 (1) 1.0 mol (2) $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ (3) $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$
(4) 49 (5) 1.6 mol

解説 (1) I_2 が 0.50 mol 反応しているから HI は 1.0 mol, H_2 は 0.50 mol になっている。

$$(2) \quad v_1 = k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = 5.88 \times 10^{-2} \times \frac{0.50}{10} \times \frac{0.50}{10} = 1.47 \times 10^{-4} \approx 1.5 \times 10^{-4} \quad (\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s}))$$

$$(3) \quad v_2 = k_2 [\text{HI}]^2 = 1.20 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1.0}{10}\right)^2 = 1.20 \times 10^{-5} \approx 1.2 \times 10^{-5} \quad (\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s}))$$

$$(4) \quad \text{平衡時は } v_1 = v_2, \quad k_1 [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{5.88 \times 10^{-2}}{1.20 \times 10^{-3}} = 49.0$$

$$(5) \quad \frac{\left(\frac{x}{10}\right)^2}{\frac{1.0 - \frac{x}{2}}{10} \times \frac{1.0 - \frac{x}{2}}{10}} = 49 \quad x^2 = 49 \left(1.0 - \frac{x}{2}\right)^2$$

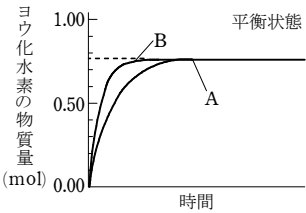
$$x = \pm 7 \left(1.0 - \frac{x}{2}\right) \quad x = 1.55 \approx 1.6 \quad (\text{mol}) \quad (0 < x < 2 \text{ であるから } x = 2.8 \text{ は不適})$$

68 [1996 山梨医科大]

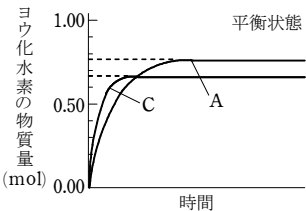
解説

解答 (1)(a) 最初は水素とヨウ素の濃度が大きく、ヨウ化水素も速く生成するが、反応が進むにつれて水素、ヨウ素が減り、ヨウ化水素の生成速度が小さくなると同時にヨウ化水素の分解速度が大きくなるので、ヨウ化水素の増加速度は次第に遅くなる。

(b) 触媒は反応を速くするので、平衡に達するまでの時間は短くなる。しかし、平衡定数は変えないので、平衡時のヨウ化水素の量は変わらない。



(2) 0.69 mol となる。温度が高いためから反応が速く、平衡 (ヨウ化水素は 0.69 mol) に達するまでの時間が短い。



解説 (2) 容器の体積を $V[\text{L}]$ とすると

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0.50 - \frac{x}{2}}{V}\right) \times \left(\frac{0.50 - \frac{x}{2}}{V}\right)} = 20$$

$$x^2 = 20 \left(0.50 - \frac{x}{2}\right)^2 \quad x = \pm \sqrt{5}(1 - x)$$

$$x = 0.691 \approx 0.69 \quad (\text{mol}) \quad (0 < x < 1 \text{ であるから, } x = 1.8 \text{ は不適})$$

69 [1996 札幌医科大]

解説

解答 (1)(ア) 図 1

(イ) うすくなる

(ウ) 右図

(2)(ア) 図 2

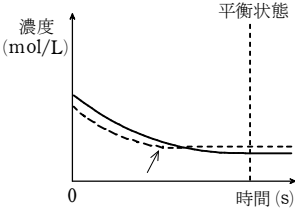
(イ) 0.64 倍

(3)(ア) 逆反応 (左向き) の活性化エネルギー

(イ) 正反応 (右向き) の活性化エネルギー

(ウ) 図 1 の X , 図 2 の X' は減少するが、図 1 の y , 図 2 の y' は変わらない。

(エ) 温度が高いと分子のもつエネルギーが増すので、活性化エネルギーを上まわる分子の数が増えるため。



解説 (1)(ア) 温度が高いと平衡移動は吸熱方向、色の変化より平衡は左に移動。よって右向きの反応は発熱で図 1。

(イ) 圧力が高くなるから気体分子数減少の右向きに移動 (体積を小さくした瞬間には、密度が大きくなるので色が濃くなる。しかし、その後平衡が移動して、色はうすくなる。新しい平衡に達したときの色は、はじめの平衡状態の色よりは濃い)。

(ウ) 温度が高いから反応は速く、早く平衡に達するが、平衡は左に移動するから平衡時の NO_2 は多くなる。

(2)(ア) 温度が高いと平衡定数が大きいから、平衡は右に移動するとわかる。

(イ) $v = k[\text{N}_2][\text{O}_2]$ 最初の全量を 1 とすると N_2 , O_2 はそれぞれ 0.5。空気は

$$\text{N}_2 \text{ 0.8 と } \text{O}_2 \text{ 0.2. } \frac{v_2}{v_1} = \frac{0.8 \times 0.2}{0.5 \times 0.5} = 0.64 \text{ (倍)}$$

(3)(ウ) 触媒は活性化エネルギーを小さくするが、反応熱は変えない。

70 [1996 山梨医科大]

解説

解答 (1) $A > B > C$, $Y > X > Z$ (2) $A = Y > B > X > C = Z$

解説 酸、塩基の強弱関係を不等号で表すと

(a) $A > X$ (b) $Y > B$ (c) $C = Z$ (d) $A = Y$

(e) $A > X > Z$ (強弱の差が大きいと酸性、アルカリ性の程度が大きい)。

(f) $Y > B > C$ (g) $Y > X > C$ (h) $A > B > X$

これをまとめると $A = Y > B > X > C = Z$ となる。

[71][1996 富山医科薬科大]

解説

- 解答 (1) (ア) $[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_1}}$ (イ) 11.12
- (2) (ア) 緩衝溶液 (イ) 9.24
- (3) (ア) $K_a = \frac{K_w}{K_b}$ (イ) $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w c_2}{K_b}}$ (ウ) 5.27

解説

- (1) ② 式より $[OH^-]^2 = K_b c_1$
- $$[OH^-] = \sqrt{K_b c_1} \quad [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c_1}}$$
- $$pH = -\log K_w + \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log c_1 = 14 - \frac{4.76}{2} + \frac{1}{2} \times (-1) = 11.12$$
- (2) ② 式で $[NH_3] = [NH_4^+]$ より $[OH^-] = K_b$
- $$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_b}$$
- $$pH = -\log K_w + \log K_b = 14 - 4.76 = 9.24$$
- (3) $K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c_2}$
- $$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w c_2}{K_b}}$$
- 0.10 mol/L NH_3 を 0.10 mol/L HCl で中和すると、0.050 mol/L NH_4Cl になる。
- $$c_2 = \frac{1}{20} \text{ mol/L}$$
- $$pH = -\frac{1}{2} (\log K_w + \log c_2 - \log K_b) = \frac{1}{2} (14 + \log 20 - 4.76)$$
- $$= \frac{1}{2} (14 + 1 + \log 2 - 4.76) = 5.27$$

[72][1995 奈良県立医科大]

解説

- 解答 (1) 0.880 mL (2) 体積 0.0893 L, 質量 0.515 g (3) 2.86 L
- (4) 0.0941 mol

解説

- (1) 気体の二酸化炭素の圧力は
- $$1.01 \times 10^5 - \text{水蒸気圧} = 1.01 \times 10^5 - 2.31 \times 10^3 = 9.87 \times 10^4 \text{ (Pa)}.$$
- よって、気体の CO_2 の質量は $9.87 \times 10^4 \times 0.466 = \frac{46}{44} \times 8.31 \times 10^3 \times 293$ より
- $$w \approx 0.831 \text{ (g)}$$
- 従って、溶解量は $1.00 - 0.831 = 0.169 \text{ (g)}$ 。これを $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、水 1.00 mL あたりの標準状態で体積に換算すると $\frac{0.169}{44} \times \frac{1.01 \times 10^5}{9.87 \times 10^4} \times \frac{1.00}{100} \times 22400 \approx 0.880 \text{ (mL)}$
- (2) CO_2 の分圧は $3.03 \times 10^5 - 2.31 \times 10^3 \approx 3.007 \times 10^5 \text{ (Pa)}$ 。溶解量は CO_2 の分圧に比例するから $0.169 \times \frac{3.007 \times 10^5}{9.87 \times 10^4} \approx 0.515 \text{ (g)}$ 。気体状態の CO_2 は 0.485 g であるから、
- $$\text{その体積は } 3.007 \times 10^5 \times v = \frac{0.485}{44} \times 8.31 \times 10^3 \times 293 \text{ より } v \approx 0.0893 \text{ (L)}$$
- (3) CO_2 の分圧は $1.01 \times 10^5 - 0.80 \times 10^5 - 0.0231 \times 10^5 = 1.87 \times 10^4 \text{ (Pa)}$
- このときの CO_2 の溶解量は $0.169 \times \frac{1.87 \times 10^4}{9.87 \times 10^4} \approx 0.032 \text{ (g)}$
- 気体の CO_2 は $9.87 \times 10^4 \text{ Pa}$ で 0.968 g であるから、その体積は
- $$1.87 \times 10^4 \times v = \frac{0.968}{44} \times 8.31 \times 10^3 \times 293 \text{ より } v \approx 2.86 \text{ (L)}$$
- (4) 気体の窒素は $0.800 \times 10^5 \times 2.86 = n_1 \times 8.31 \times 10^3 \times 293$ $n_1 \approx 0.0940 \text{ (mol)}$
- $0.800 \times 10^5 \text{ Pa}$ で水 100 mL に溶けた窒素は標準状態で
- $$1.60 \times 10^{-2} \times 100 \times \frac{0.800 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} \text{ (mL)} \text{ であるから}$$
- $$n_2 = \frac{1.60 \times 10^{-2} \times 100 \times 0.800}{22400} \approx 5.7 \times 10^{-5} \text{ (mol)}$$
- よって $n_1 + n_2 \approx 0.0941 \text{ (mol)}$

[73][1995 滋賀医科大]

解説

- 解答 (1) 右図
- (2) $Q_1 = 106$
 $Q_2 = -17.8$
 $Q_3 = 2057.8$
- (3) 353 kJ/mol
- (4) 619.2 kJ/mol
- (5) 発熱反応

解説

- 与えられた熱量は
- $$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8 + 123.8 \text{ kJ} \cdots \text{①}$$
- $$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O + 2220 \text{ kJ} \cdots \text{②}$$
- $$C + O_2 = CO_2 + 394 \text{ kJ} \cdots \text{③}$$
- $$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + 286 \text{ kJ} \cdots \text{④} \quad 3C + 4H_2 = C_3H_8 + Q_1 \text{ kJ} \cdots \text{⑤}$$
- $$3C + 3H_2 = C_3H_6 + Q_2 \text{ kJ} \cdots \text{⑥}$$
- $$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 = 3CO_2 + 3H_2O + Q_3 \text{ kJ} \cdots \text{⑦}$$
- (2) ③×3+④×4-②より $Q_1 = 106$ ⑤-①より $Q_2 = -17.8$
- ③×3+④×3-⑥より $Q_3 = 2057.8$
- (3) 式⑤について結合エネルギーより
- $$\begin{array}{cccc} C-H & C-C & \text{黒鉛} & H-H \\ (413 \times 8 + x \times 2) - (720 \times 3 + 436 \times 4) = 106 & & & x \approx 353 \text{ (kJ/mol)} \end{array}$$
- (4) 式⑥について
- $$\begin{array}{cccc} C-H & C-C & C=C & \text{黒鉛} & H-H \\ (413 \times 6 + 353 + y) - (720 \times 3 + 436 \times 3) = -17.8 & & & & y = 619.2 \text{ (kJ/mol)} \end{array}$$
- (5) $\begin{array}{c} CH=CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ CH_3 \end{array}$
- プロピレン 1 mol あたり $C=C$ 1 mol が切れ $C-C$ 2 mol が生じるから
- $$353 \times 2 - 619.2 = 86.8 \text{ (kJ/mol)} \text{ の発熱となる。}$$

[74][1995 奈良県立医科大]

解説

- 解答 (1) 鉄が溶けて生じた鉄(Ⅱ)イオンがヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム(ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム)と反応して濃青色の沈殿が生じた。
- (2) 鉄(Ⅱ)イオンが酸素により酸化され、その際水酸化物イオンが生じるため、フェノールフタレインによりピンク色になる。
- (3) 鉄(Ⅱ)イオンが酸化されて鉄(Ⅲ)イオンになるため、鉄(Ⅲ)イオンとヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム(ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム)との反応が起こって褐色溶液となる。
- $$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Fe[Fe(CN)_6]$$
- (4) 鉄板表面に水がつくと、鉄が負極、不純物が正極になった電池が生じる。鉄は酸化反応により電子を失い鉄(Ⅱ)イオンになって溶け、不純物の表面では水中の水素イオンが還元反応により電子を得て水素になり、水酸化物イオンが残る。このような電気化学的反応により生じた鉄(Ⅱ)イオンは液滴の中心部では変化しないが液滴の周辺部では空気中の酸素により酸化されて鉄(Ⅲ)イオンになり、さらに水酸化鉄(Ⅲ)になる。水酸化鉄(Ⅲ)および水酸化鉄(Ⅲ)から水が失われた酸化物がさびである。

解説

- (1) $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- $$Fe^{2+} + K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow KFe[Fe(CN)_6] + 2K^+$$
- (濃青色)
- (2) $4Fe^{2+} + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-$
- OH^- が生じるため、フェノールフタレインで赤色を呈する。

75 [1994 札幌医科大]

解説

解答 (1) 1-ブタノールには分子間に水素結合が働くので、水素結合をつくらないジエチルエーテルに比べて沸点が高い。一方、1-ブタノール、ジエチルエーテルともに分子中の親水基と疎水基の割合が同じ程度なので、水に対する溶解度はほとんど差がない。

(2) 下層 105.7 g 上層 94.3 g

解説 (2) 水層からエーテル層に溶解した水を x [g]、エーテル層から水層に溶解したエーテルを y [g] とすると

〈上層〉 エーテル：水=100：1.21=(100- y)： x ……①

〈下層〉 水：エーテル=100：6.95=(100- x)： y ……②

ゆえに $x \approx 1.127$ (g), $y \approx 6.872$ (g)

下層の質量：100-1.127+6.872 $\approx$ 105.7 (g)

上層の質量：100+1.127-6.872 $\approx$ 94.3 (g)

76 [1994 大阪医科大]

解説

解答 (1) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

(2) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

(3)(a) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$

(b) 反応液が薄赤紫色を呈するときに反応の終点である。

(c) 塩酸は過マンガン酸カリウムにより酸化されるので過マンガン酸カリウムが消費され、過酸化水素と反応した過マンガン酸カリウムの量が不明になる。

(4) 過酸化水素は酸化剤としても還元剤としても働く。

解説 (1) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

(2) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ……①

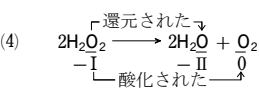
$2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ ……②

①+② $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

両辺に変化しなかった SO_4^{2-} と 2K^+ を加えて整理すると

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KI} \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4$

(3)(b) KMnO_4 の赤紫色は濃く、反応完結後僅かの過剰により液が着色するので、特別な指示薬を用いなくても反応の終点に分かる。



77 [1993 浜松医科大]

解説

解答 (1) 1.3 g (2) 11 倍

解説 (1) 沸騰水から取り出す直前のフラスコ内のベンゼン蒸気に $pv = \frac{w}{M}RT$ の式を用いると、蒸気の質量 w [g] が得られ、それが液化して残る。

$1.0 \times 10^5 \times 0.510 = \frac{w}{78.0} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 100)$ よって $w \approx 1.3$ (g)

ただし、ベンゼンの 20℃ における蒸気圧は無視した。

(2) 水 1 mol すなわち 18.0 g について比較する。液体の水の体積は $\frac{18.0}{1.0} = 18$ (cm³) であり、水蒸気の体積は $pv = nRT$ より

$1.0 \times 10^5 \times v = 1 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 21)$ よって $v \approx 24.4$ (L)

よって、水蒸気の体積は水の体積の $\frac{24.4 \times 10^3}{18} \approx 1.36 \times 10^3$ (倍) である。

分子間距離の比は、体積の 3 乗根の比に等しいから、 $\sqrt[3]{1.36 \times 10^3} \approx 11$ (倍)

78 [1993 富山医科薬科大]

解説

解答 d

解説 与えられた結合エネルギーの値より

$\text{CH}_4 = \text{C} + 4\text{H} - 413 \times 4$ kJ ……①

$\text{O}_2 = 2\text{O} - 496$ kJ ……②

$\text{CO}_2 = \text{C} + 2\text{O} - 803 \times 2$ kJ ……③

$\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O} - 463 \times 2$ kJ ……④

①+② $\times$ 2-③-④ $\times$ 2 より $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 826$ kJ

別解 生成物の結合エネルギーの総和-反応物の結合エネルギーの総和=反応熱 よ

り

$$Q = (803 \times 2 + 463 \times 2 \times 2) - (413 \times 4 + 490 \times 2) = 826 \text{ (kJ)}$$

79 [1993 富山医科薬科大]

解説

(1)(ア) 2 (a) O_2 (b) KOH (2)(イ) 0 (ウ) -I (エ) 0

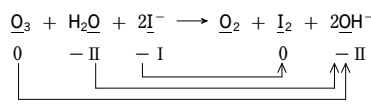
(オ) 2 (カ) -II (キ) -IV (ク) 2 (c) O (d) I

(3) 青色 $\rightarrow$ 無色 (4)(i) 0.64 g (ii) 60 mL (iii) 1.2 %

解説 (1), (2) $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$

$2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$

両式を辺々相加えると



(3) 滴定終了前は I_2 とデンプンで青色を呈するが、終了後は I^- になるので青色が無くなる。

(4)(i) ② 式より I_2 の物質量は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の $\frac{1}{2}$ で $0.100 \times \frac{50.0}{1000} \times \frac{1}{2} = 2.50 \times 10^{-3}$ mol。

$254 \times 2.50 \times 10^{-3} \approx 0.64$ (g)

(ii) 反応した O_3 と生成した I_2 は同じ物質量であるから、

$22400 \times 2.50 \times 10^{-3} \times \frac{293}{273} \approx 60$ (mL)

(iii) O_2 は 20℃, 1.0×10^5 Pa で 5.00 L であるから、その物質量は状態方程式より

$\frac{1.0 \times 10^5 \times 5.00}{8.3 \times 10^3 \times 293} \approx 0.206$ (mol) $\frac{2.50 \times 10^{-3}}{0.206} \times 100 \approx 1.2$ (%)

別解 同温・同圧では、体積の比=物質量の比 であるから $\frac{60}{5.00 \times 10^3} \times 100 = 1.2$ (%)

80 [1992 福島県立医科大]

解説

解答 (1) NaCl (2) $\text{N}_2, \text{NH}_3, \text{CH}_4, \text{C}$

(3) フッ化水素(理由)……水素とフッ素との電気陰性度の差が最も大きく、共有電子対がフッ素原子に強く引きつけられるから。

(4) ダイヤモンド (5) 5 (6) 3, 非共有電子対 (7) Ne, 10

(8) 一酸化炭素

解説 (8) N_2 の核外電子の総数は $7 \times 2 = 14$ で、原子番号 6 と 8 の元素の原子 2 個からなる CO も 14 である。

81 [1992 富山医科薬科大]

解説

解答 (1) 酢酸イオンは弱酸の成分で水素イオンと結合しやすく酢酸分子が生じ、水溶液中に水酸化物イオンが残る。 (2) $[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$ (3) 8.87

解説 (1) CH_3COONa 水溶液中には、 CH_3COO^- , Na^+ , H^+ , OH^- が含まれているが、 CH_3COOH は弱酸なので、 CH_3COO^- と H^+ が結びつき、 OH^- が残る(③式)。 NaOH は強塩基なので、 Na^+ と OH^- は結びつかない(②式は進まない)。

(2) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ について

質量作用の法則より $K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}$

加水分解が起きても $[\text{H}_2\text{O}]$ の変化は小さく、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなせるから

$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \dots\dots$ (i)

(i) 式において $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c$ であるから

$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c} \dots\dots$ (ii)

また、(i) 式の分子分母に $[\text{H}^+]$ を掛けて変形すると

$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]/[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_w}{K_a} \dots\dots$ (iii)

(ii)=(iii) より $[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w c}{K_a}}$ $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}}$

(3) $\text{pH} = -\log \sqrt{\frac{K_a K_w}{c}} = -\frac{1}{2} \log \frac{K_a K_w}{c} = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_w + \frac{1}{2} \log c$
 $= \frac{4.74}{2} + \frac{14.00}{2} - \frac{1}{2} = 8.87$

[82] [2014 京都府立医科大]

解説

解答 (1) 6.5×10^4 Pa (2) ① 1.4×10^{-3} mol ② 1.5×10^{-2} mol

解説 (1) メタン(分子量 16), 空気(平均分子量 28.8)の物質量は, それぞれ

$$\text{メタン} : \frac{0.32}{16} = 0.020 \text{ (mol)} \quad \text{空気} : \frac{11.52}{28.8} = 0.40 \text{ (mol)}$$

空気の体積比は O_2 20 %, N_2 80 % であるから, O_2 は 0.080 mol, N_2 は 0.32 mol.

	CH_4	$+ 2\text{O}_2$	$\longrightarrow$	CO_2	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	N_2	
燃焼前	0.020	0.080		0	0	0.32	(mol)
反応量	-0.020	-0.040		+0.020	+0.040	0	(mol)
燃焼後	0	0.040		0.020	0.040	0.32	(mol)

気体の総物質量は, $0.040 + 0.020 + 0.040 + 0.32 = 0.42$ (mol)

$pV = nRT$ より,

$$p_{\text{全}} \times (2.00 + 30.0) = 0.42 \times 8.31 \times 10^3 \times (327 + 273)$$

$$p_{\text{全}} \approx 6.5 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

(2) H_2O 以外の気体は変化しないので, H_2O 0.040 mol についてのみ考える。A 内と B 内の H_2O の分圧 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ は等しく, A 内と B 内の H_2O (気体) の物質量をそれぞれ

n_A, n_B (mol) とすると, 物質量の比は次のようになる。

$$n_A : n_B = \frac{2.00}{67 + 273} : \frac{30.0}{17 + 273} = 29 : 510$$

(i) A 内と B 内ともに H_2O がすべて気体として存在すると仮定すると, A 内の H_2O の分圧 p_A は,

$$p_A \times 2.00 = 0.040 \times \frac{29}{29 + 510} \times 8.31 \times 10^3 \times (67 + 273)$$

$$p_A \approx 3.04 \times 10^3 \text{ (Pa)}$$

B 内の H_2O の分圧も同じ圧力になるが, 17°C の飽和水蒸気圧 (1.94×10^3 Pa) を超えるので, 仮定は矛盾している。B 内では液体の水が存在する。

(ii) A 内はすべて気体, B 内は気液平衡の状態と仮定すると, B 内は 17°C の飽和水蒸気圧で, A 内の H_2O の分圧も同じ蒸気圧である。 67°C の飽和水蒸気圧 (2.70×10^4 Pa) を超えないので, A 内はすべて気体で存在する。仮定は正しい。

$$1.94 \times 10^3 \times 2.00 = n_A \times 8.31 \times 10^3 \times (67 + 273)$$

$$n_A = 1.37 \cdots \times 10^{-3} \approx 1.4 \times 10^{-3} \text{ (mol)}$$

$$n_B = 1.37 \times 10^{-3} \times \frac{510}{29} = 2.40 \cdots \times 10^{-2} \approx 2.40 \times 10^{-2} \text{ (mol)}$$

液体として存在する水の物質量 $n_{\text{液}}$ は,

$$n_{\text{液}} = 0.040 - n_A - n_B = 0.040 - 1.37 \times 10^{-3} - 2.40 \times 10^{-2} \approx 1.5 \times 10^{-2} \text{ (mol)}$$

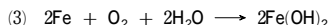
[83] [2010 浜松医科大]

解説

解答 (1) (ア) $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (イ) 触媒

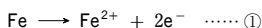
(2) (a) 生成した鉄(II)イオンがヘキサシアニド鉄(III)酸イオン(ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン)と反応して濃青色沈殿ができたから。

(b) 生成した水酸化物イオンがフェノールフタレインを赤色に変色させたから。



解説 鉄のさびは, 局部電池が形成されることで一層促進される。

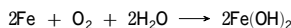
(1) 負極で生成した Fe^{2+} が, ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム(ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム)と反応して, 濃青色沈殿ができる。



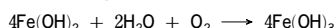
(2) 正極では, 水に溶けている酸素が鉄の放出した電子を受け取り, 水酸化物イオンを生じる。これにより, フェノールフタレインが薄赤色を示す。



(3) ① $\times$ ② $\times$ ③ $\times$ ④ $\times$ ⑤ $\times$ ⑥ $\times$



生成した緑白色の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は酸化されやすく, 水中の酸素によって酸化されて, 赤褐色の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に変化する。



さらに, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は脱水されて Fe_2O_3 へ変化する。

[84] [1999 滋賀医科大]

解説

解答 (1) ① 陰 ② 陽 ③, ④, ⑤ 正, 酸性, 塩基性 ⑥ 正

⑦ 塩基 ⑧ 酸性 ⑨ 塩基

(2) 酢酸ナトリウムは水中で完全に電離し, 酢酸イオンとナトリウムイオンを生じる。また, 水もわずかに電離し, 水素イオンと水酸化物イオンを生じる。これら 4 種のイオンのうち, 弱酸のイオンである酢酸イオンの一部は水素イオン

と結合して酢酸分子に戻る。この加水分解反応で水溶液中の水素イオンは減少するが, 水のイオン積は一定なので, 水の電離が進んで, 水酸化物イオンが増加するため。

(3) [酸性] $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NaHSO}_4, \text{CuSO}_4$

[塩基性] $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{SO}_3$ [中性] NaNO_3

解説

(1) 塩の組成式中に, 酸の H も塩基の OH も残っていない塩を正塩, 酸の H が残っている塩を酸性塩, 塩基の OH が残っている塩を塩基性塩という。

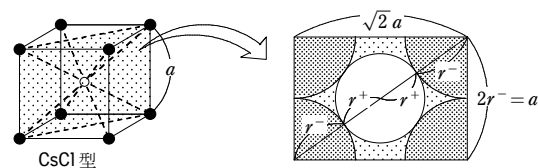
(3) 塩の水溶液の性質は, その塩を構成する酸と塩基のうち, 強い方の性質が現れる。ただし, この関係は正塩について成立する。 NaHSO_4 のように強酸と強塩基の塩のうち未反応の酸の H^+ が残っている酸性塩は, 電離して H^+ を放ち, 酸性を示す。

[85] [2006 東京慈恵会医科大]

解説

解答 ① 0.73 ② 0.41

解説 ① CsCl 型の単位格子を斜めに切断すると,



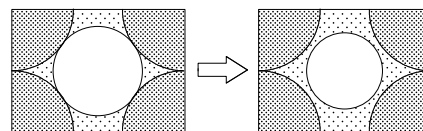
上図右の長方形について, その対角線の長さは, 右図から $\sqrt{3}a$ となるので,

$$\frac{\text{対角線の長さ}}{\text{長方形の短辺の長さ}} = \frac{2(r^+ + r^-)}{2r^-} = \frac{\sqrt{3}a}{a}$$

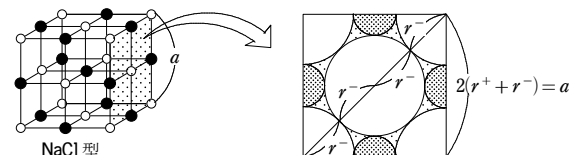
まとめると, $r^+ + r^- = \sqrt{3}r^-$

$$\text{よって, } \frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 = 0.73$$

陰イオンどうしが接触しないためには, これよりも, r^+ が大きい, または r^- が小さい必要がある。なお, r^+ がさらに小さく, または r^- が大きくなると, 陽イオンと陰イオンが接しなくなり, 不安定となる。



② NaCl 型の単位格子の面は,



上図右の正方形について, その対角線の長さは, 右図から $\sqrt{2}a$ となるので,

$$\frac{\text{対角線の長さ}}{\text{辺の長さ}} = \frac{4r^-}{2(r^+ + r^-)} = \frac{\sqrt{2}a}{a}$$

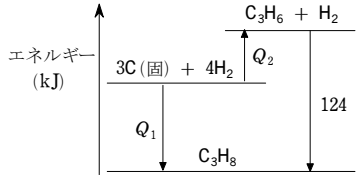
まとめると, $2\sqrt{2}(r^+ + r^-) = 4r^-$

$$\text{よって, } \frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$$

86 [1995 滋賀医科大]

解説

- 解答 (1) 右図
(2) $Q_1 = 106 \text{ kJ/mol}$,
 $Q_2 = -18 \text{ kJ/mol}$



解説 (1) プロパンの生成熱 $Q_1 (Q_1 > 0)$,
プロペンからプロパンへの
水素化熱 124 kJ/mol も含めて一
つにまとめたエネルギー図は、
右の図の通り。

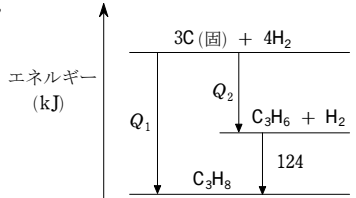


図 右のエネルギー図は、実は
正しくなく、 $[\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2]$ のエ
ネルギーレベルは、 $[\text{3C (固)} + \text{4H}_2]$ よりも 18 kJ だけ上位にある。よって解答
(1) のエネルギー図が正解となる。

(2)
$$\begin{cases} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + 124 \text{ kJ} & \cdots \cdots \textcircled{1} \\ \text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O (液)} + 2220 \text{ kJ} & \cdots \cdots \textcircled{2} \\ \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 394 \text{ kJ} & \cdots \cdots \textcircled{3} \\ \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O (液)} + 286 \text{ kJ} & \cdots \cdots \textcircled{4} \end{cases}$$

プロパンの生成熱 $Q_1 [\text{kJ/mol}]$ を表す熱化学方程式は
 $3\text{C} + 4\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + Q_1 \text{ kJ} \quad \textcircled{3} \times 3 + \textcircled{4} \times 4 - \textcircled{2} \quad \text{より}$
 $Q_1 = (394 \times 3) + (286 \times 4) - 2220 = 106 (\text{kJ/mol})$
① 式に次の公式を適用し、プロペンの生成熱 $Q_2 [\text{kJ/mol}]$ を求める。
(反応熱)=(生成物の生成熱の和) - (反応物の生成熱の和)
 $124 = 106 - (Q_2 + 0) \quad \text{ゆえに} \quad Q_2 = -18 (\text{kJ/mol})$

87 [2002 日本医科大]

解説

- 解答 (1) $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^- \quad (2) \quad K_h = \frac{K_w}{K_a} \quad (3) \quad 9.0$

解説 (2) $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ において、

平衡定数 $K = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}_2\text{O}]}$
この反応で H_2O の変化量は小さく、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなせるので、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を K に含めると

$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad \cdots \cdots \textcircled{1} \quad (K_h \text{ を加水分解定数という})$
 $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{より} \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$

これを ① 式に入れると
 $K_h = \frac{[\text{HA}]K_w}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$
なお、① 式の分母・分子に $[\text{H}^+]$ をかけて式を整理しても、② 式が得られる。

$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a}$
② 式より、酸・塩基が弱い (K_a , K_b が小) ほど、その塩は加水分解しやすい (K_h が大) であることがわかる。

(3) $c [\text{mol/L}]$ の NaA が加水分解して、 $[\text{OH}^-] = x [\text{mol/L}]$ になったとすると
 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$
(平衡時) $c - x \quad \text{一定} \quad x \quad x \quad [\text{mol/L}]$
題意より、 $x \ll c$ であるから、 $c - x \approx c$ と近似できる。

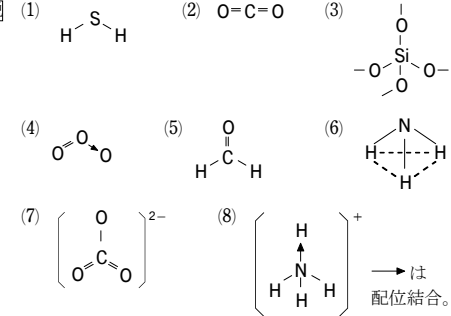
ゆえに $K_h = \frac{x^2}{c - x} \approx \frac{x^2}{c} = \frac{K_w}{K_a} \quad x^2 = ([\text{OH}^-])^2 = \frac{c \cdot K_w}{K_a}$
 $[\text{OH}^-] = x = \sqrt{\frac{cK_w}{K_a}}$
 $[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14} \times 1.0 \times 10^{-5}}{0.10}}$
 $= 1.0 \times 10^{-9} (\text{mol/L}) \rightarrow \text{pH} = 9.0$

88 [2000 浜松医科大]

解説

- 解答 (1) b (2) a (3) e (4) b (5) d (6) c (7) d (8) e

解説



分子の形は、中心原子のもつ軌道の数によってほぼ下表のように決まる。

軌道の数	非共有電子対の数	分子の形	軌道の数	非共有電子対の数	分子の形
2	0	直線形	3	1	三角すい
3	0	正三角形	2	2	折れ線 (105°)
4	0	正四面体形	2	1	折れ線 (120°)

補足 オゾン O_3 は、 O_2 分子の非共有電子対がもう 1 つの O 原子に対して配位結合したもの。

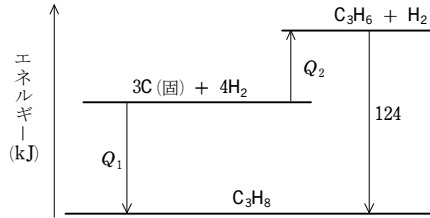
炭酸イオン CO_3^{2-} は、 CO_2 分子の C 原子に対して O^{2-} の非共有電子対が配位結合したもの。

アンモニウムイオン NH_4^+ は、 NH_3 分子の N の非共有電子対が H^+ に対して配位結合したもの。

89 [1995 滋賀医科大]

解説

- 解答 (1) 右図
(2) $Q_1 = 103 \text{ kJ/mol}$,
 $Q_2 = -21 \text{ kJ/mol}$
(3) 337 kJ/mol
(4) 609 kJ/mol



解説 (1) プロパンの生成熱は $Q_1 (Q_1 > 0)$, プロペンの生成熱は $Q_2 (Q_2 > 0)$ であるから、
プロペンからプロパンへの水素化熱 124 kJ/mol を 1 つにまとめたエネルギー図は、
解答の図の通り。

(2) (1) より、矢印の方向を考えると $Q_1 = Q_2 + 124 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$
一方、プロパンの生成熱 $Q_1 [\text{kJ/mol}]$ は、プロパンの燃焼熱の熱化学方程式から求められる。

$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O (液)} + 2220 \text{ kJ}$
(反応熱)=(生成物の生成熱の和)-(反応物の生成熱の和)
 $2220 = (393 \times 3 + 286 \times 4) - (Q_1 + 0) \quad Q_1 = 103 (\text{kJ/mol})$
これを ① 式に代入して $Q_2 = -21 (\text{kJ/mol})$

(3) $3\text{C (固)} + 4\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + 103 \text{ kJ}$
 $\text{C}-\text{C}$ の結合エネルギーを $x [\text{kJ/mol}]$ とおくと
(反応熱)=(生成物の結合エネルギー)-(反応物の結合エネルギー)

$103 = (2x + 416 \times 8) - (718 \times 3 + 436 \times 4)$
ゆえに $x = 336.5 \approx 337 (\text{kJ/mol})$

(4) $3\text{C (固)} + 3\text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 - 21 \text{ kJ}$
 $\text{C}=\text{C}$ の結合エネルギーを $y [\text{kJ/mol}]$ とおくと
 $-21 = (336.5 + y + 416 \times 6) - (718 \times 3 + 436 \times 3)$
ゆえに $y = 608.5 \approx 609 (\text{kJ/mol})$

90 [2000 滋賀医科大]

解説

- 解答 (1) 注射器のピストンを押し下げると、 NO_2 も N_2O_4 も同じ割合で濃度が増すので、その瞬間は混合気体の赤褐色は濃くなるが、ルシャトリエの原理により、気体分子の数が減少する右向きに平衡が移動するため、混合気体の赤褐色はすぐにうすくなる。
- (2) ルシャトリエの原理により、温度を下げると発熱方向、つまり右向きに平衡が移動する。
- (3) 2.3 L/mol

解説 (1) 加圧すると、圧力の増加を緩和する右方向へ平衡移動が起こるが、もとの状態までは戻らない。したがって、混合気体の色は、圧縮直後が最も濃いが、平衡移動により 1 ～ 2 秒後には色はうすくなる。ただし、この色は圧縮前よりは濃くなっている。

- (2) 体積一定で温度を下げると、圧力も幾分かは減少するので気体分子の数が増加する左向きの反応も起こりそうだが、温度低下の影響がそれに伴う圧力減少の影響を上回るので、結局、平衡は右向きに移動する。

(3) $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

反応前	1.0	0	(mol)
平衡時	$1.0 - 0.060 \times 2$	0.060	(mol)

平衡時の全物質量は $0.060 + 0.880 = 0.940 \text{ (mol)}$

平衡時の混合気体の体積を $V \text{ [L]}$ とすると、気体の状態方程式 $pv = nRT$ より

$$1.0 \times 10^5 \times V = 0.940 \times 8.3 \times 10^3 \times 373 \quad V \approx 29.1 \text{ (L)}$$
$$K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{\frac{0.060}{29.1}}{\left(\frac{0.880}{29.1}\right)^2} \approx 2.3 \text{ (L/mol)}$$

91 [1999 滋賀医科大]

解説

- 解答 (1) ① 陰 ② 陽 ③,④,⑤ 正, 酸性, 塩基性 ⑥ 正 ⑦ 塩基 ⑧ 酸性 ⑨ 塩基
- (2) 酢酸ナトリウムは水中で完全に電離し、酢酸イオンとナトリウムイオンを生じる。また、水もわずかに電離し、水素イオンと水酸化物イオンを生じる。これら 4 種のイオンのうち、弱酸のイオンである酢酸イオンの一部は水素イオンと結合して酢酸分子に戻る。この加水分解反応により水溶液中の水素イオンは減少するが、水のイオン積は一定なので、水の電離が進んで、水酸化物イオンが増加するため。
- (3) [酸性] NH_4Cl , NaHSO_4 , CuSO_4
[アルカリ性] Na_2CO_3 , Na_2SO_3 [中性] NaNO_3
- (4) 硫酸アンモニウム水溶液に 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を一定過剰に加えた溶液を丸底フラスコに移し、加熱してアンモニアを完全に追い出す。溶液に残った水酸化ナトリウムをフェノールフタレインを指示薬として溶液の色が赤色から無色になるときを終点として、 1.0 mol/L 硫酸を水で 10 倍に希釈したもの (0.1 mol/L 硫酸) で滴定する。

解説 (1) 塩の組成式中に、酸の H も塩基の OH も残っていない塩を正塩、酸の H が残っている塩を酸性塩、塩基の OH が残っている塩を塩基性塩という。

(3) 塩の水溶液の性質は、その塩を構成する酸と塩基のうち、強い方の性質が現れる。ただし、この関係は正塩について成立し、酸性塩の場合は同種の正塩に比べてやや酸性が強くなる。また、 NaHSO_4 のように強酸と強塩基の塩のうち未反応の酸の H^+ が残っている酸性塩は、電離して H^+ を放ち、酸性を示す。

(4) 硫酸アンモニウムに過剰の水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱するとアンモニアが発生する。

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 \uparrow$$

残っている NaOH をフェノールフタレイン溶液を指示薬として硫酸で滴定すればよい。

$$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$$

92 [1998 福島県立医科大]

解説

- 解答 (1) NaOH (2) 2.55 mg (3) 10.0%

解説 (1) アンモニウム塩に強塩基を作用させると、弱塩基の NH_3 が発生する。

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

(2) 発生した NH_3 を $x \text{ [mol]}$ とすると、 H_2SO_4 は二価の酸、 NH_3 、NaOH は一価の塩基で、逆滴定の中和点では次式が成り立つ。

$$2 \times 0.0250 \times \frac{15.0}{1000} = 1 \times x + 1 \times 0.0500 \times \frac{12.0}{1000}$$

$$x = 1.50 \times 10^{-4} \text{ (mol)}$$

よって、 NH_3 の質量 $= 17.0 \times 10^3 \times 1.50 \times 10^{-4} = 2.55 \text{ (mg)}$

- (3) NH_3 ($= 17.0 \text{ g/mol}$) 1 mol 中には、N 原子も 1 mol 含まれるから、 NH_3 2.55 mg 中に含まれる N 原子の質量は

$$2.55 \times \frac{14.0}{17.0} = 2.10 \text{ (mg)}$$

よって、もとの食品中に含まれていた窒素の質量 (%) は

$$\frac{2.10}{21.0} \times 100 = 10.0 \text{ (%)}$$

93 [1994 富山医科薬科大]

解説

解答 a $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ b 2.0 c 2.9 d OH^- e 4.7

f 1.0×10^{-2} g 4.5

解説 b $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$

ゆえに $\text{pH} = -\log(1.0 \times 10^{-2}) = 2.0$

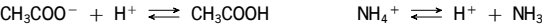
c a の式 $K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$ で $\alpha \ll 1$ であるから $1 - \alpha \approx 1$

ゆえに $K_a = c\alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = \sqrt{K_a c} = \sqrt{2.0 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 2.0^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

ゆえに $\text{pH} = -\log(2.0^{\frac{1}{2}} \times 10^{-3}) = 3.0 - \frac{1}{2} \times 0.30 = 2.85 \approx 2.9$

- e 弱酸とその酸の塩、例えば CH_3COOH と CH_3COONa の混合物や、弱塩基とその塩基の塩、例えば NH_3 と NH_4Cl の混合物では、2 種の物質間に H^+ の授受による平衡が成り立つ。



このような溶液に少量の酸、塩基を加えると加えた H^+ 、 OH^- は消費される一方、溶液の組成はほとんど変化しないため、溶液の pH もほとんど変化しない。このような溶液を緩衝液という。

酢酸について $K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ ゆえに $[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{CH}_3\text{COONa}]$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ はもとの酢酸の濃度と考えてよい。

ゆえに $[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COONa}]}$ ここで $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COONa}]$

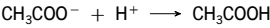
よって、 $[\text{H}^+] = K_a = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

ゆえに $\text{pH} = -\log(2.0 \times 10^{-5}) = 5.0 - 0.30 = 4.7$

- f 加えた HCl の物質量が溶液 1.00 L 中に含まれるから

$$5.0 \times \frac{2.0}{1000} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

- g 塩酸を加えると、次の反応が起こる。



(反応前) 5.0×10^{-2} 1.0×10^{-2} 5.0×10^{-2} (mol)

(反応後) 4.0×10^{-2} 0 6.0×10^{-2} (mol)

それぞれ、溶液 1.00 L 中に含まれるから

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5.0 \times 10^{-2} + 5.0 \times \frac{2.0}{1000} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = 5.0 \times 10^{-2} - 1.0 \times 10^{-2} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

$[\text{CH}_3\text{COONa}] \approx [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ より

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 2.0 \times 10^{-5} \times \frac{6.0 \times 10^{-2}}{4.0 \times 10^{-2}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

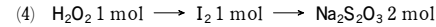
$$\text{pH} = -\log(3.0 \times 10^{-5}) = 5.0 - 0.48 = 4.52 \approx 4.5$$

94 [1997 日本医科大]

解説

- 解答 (1) (A) (イ) (B) (エ) (C) (イ) (D) (ウ) (E) (カ)
(2) $2\text{H}_2\text{O}$
(3) デンブレン, 青色→無色
(4) 0.900 mol/L , 3.06%
(5) 0.299 g

解説 (3) 鋭敏に色が変化するヨウ素デンプン反応を利用する。



の関係があるから、滴定に使った $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の物質量の $\frac{1}{2}$ が H_2O_2 の物質量に等しい。したがって、滴定で求めた H_2O_2 の物質量は

$$0.1040 \times \frac{17.31}{1000} \times \frac{1}{2} \approx 9.001 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

上記の H_2O_2 は 20 mL の溶液中に含まれ、この水溶液はもとの過酸化水素水を 20 倍に希釈したものだから、もとの過酸化水素水のモル濃度は、

$$\frac{9.001 \times 10^{-4}}{20 \times 10^{-3}} \times 20 = 0.9001 \approx 0.900 (\text{mol/L})$$

溶液 $1\text{ L} (=1000\text{ cm}^3)$ あたりで考えると、 $\text{H}_2\text{O}_2 = 34.0$ より

$$\frac{\text{溶質量}}{\text{溶液量}} : \frac{34.0 \times 0.9001}{1.00 \times 1000} \times 100 \approx 3.06 (\%)$$

- (5) 必要な KI の物質量は H_2O_2 の 2 倍であるから、 $9.001 \times 10^{-4} \times 2\text{ mol}$ で
 $9.001 \times 10^{-4} \times 2 \times 166 \approx 0.299 (\text{g})$

95 [1999 奈良県立医科大]

解説

解答 水溶液の $\text{pH} = 3$, $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$

$$K = \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \text{ より}$$

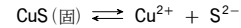
$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K \times [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{1.00 \times 10^{-19} \times 1.00 \times 10^{-1}}{(1.0 \times 10^{-3})^2} = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.100}{64} \times \frac{1.00}{100} \times \frac{1000}{100} \approx 1.56 \times 10^{-4} (\text{mol/L})$$

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = (1.56 \times 10^{-4}) \times (1.0 \times 10^{-14}) = 1.56 \times 10^{-18} (\text{mol/L})$$

この値は CuS の K_s よりも大きいので、 CuS の沈殿が生じる。

解説 水に難溶性の CuS でも、ごくわずかに水に溶けて次の平衡状態にある。



$$\text{これに質量作用の法則を適用すると } \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}]}{[\text{CuS (固)}]} = K$$

$[\text{CuS (固)}]$ は一定とみなせるから

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = K [\text{CuS (固)}] = K_s$$

この K_s を CuS の溶解度積といい、一定温度では一定値をとる。

H_2S の飽和水溶液中では $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ の平衡が成り立つ。酸性溶液ではこの平衡は左に移動し、 $[\text{S}^{2-}]$ が小さくなるが、溶液を中性またはアルカリ性にする、この平衡が右に移動するので、 $[\text{S}^{2-}]$ は大きくなる。 CuS は溶解度積が非常に小さいため、 $[\text{S}^{2-}]$ の小さい酸性溶液中からでも沈殿する。