

化学（後期）

I 次の文章を読み、設問に答えよ。

ピストンの付いた頑丈な容器に純粋な水と氷を入れ、ある温度と圧力に保ったところ、水と氷のみが存在する状態に達した。続いて温度を一定に保ったまま圧力を下げていくと、aのみが存在する状態を経て、ある圧力でbのみが存在する状態 A となり、さらに圧力を下げるとcのみが存在する状態となった。状態 A から圧力を一定に保ったまま温度を下げていくと、dのみが存在する状態となった。

次にある温度と圧力にしたところ、水と水蒸気が同じ体積で共存した状態となった。この状態でピストンを固定し、容器の内から外に熱を放出させていったところ、温度は時刻 t_1 までは低下していったが、時刻 t_1 から時刻 t_2 の間は一定となり、時刻 t_2 より後は再び低下していった。

以下の設問に答えよ。なお、温度は絶対温度とし、容器内の温度は一様とする。

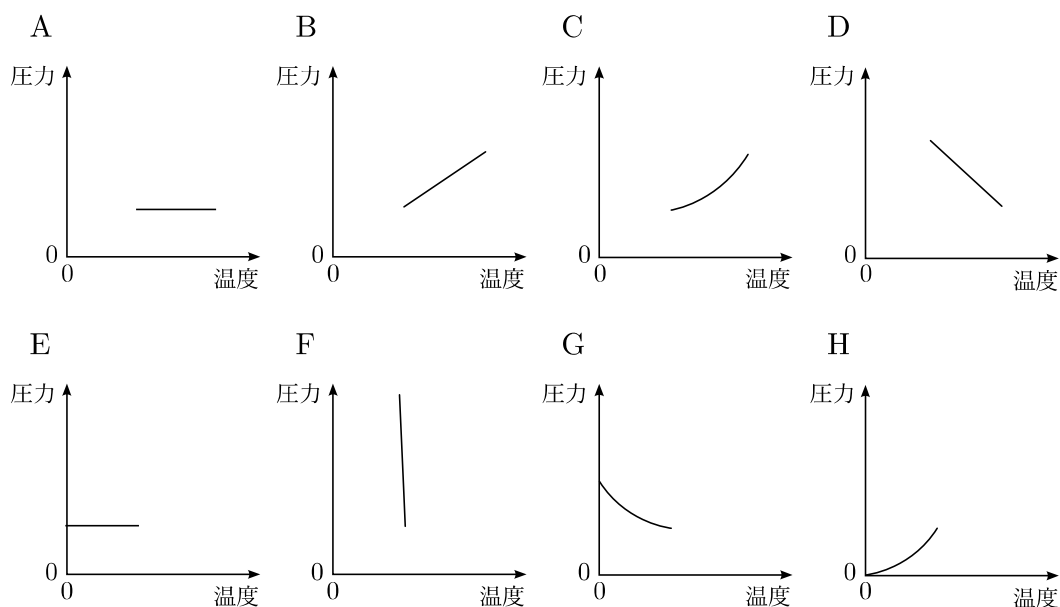
問1 a ～ d に「水」、「氷」、「水蒸気」の中から該当するものを入れよ。解答は複数のことがある。

問2 時刻 t_1 および時刻 t_2 ではそれぞれ何が起こったかを述べよ。

問3 時刻 t_1 から時刻 t_2 の間、圧力はどうか、理由とともに述べよ。

問4 時刻 t_1 までの間の温度の低下に伴う圧力の変化を表すグラフを下から選び記号で答えよ。

問5 時刻 t_2 より後の温度の低下に伴う圧力の変化を表すグラフを下から選び記号で答えよ。



II 次の文章を読み、設問に答えよ。

ある分子が2つの状態ⅠおよびⅡを取って平衡状態にあり、それぞれの1 molあたりのエネルギーが E_I [J/mol] および E_{II} [J/mol] であるとき、状態Ⅰのモル濃度 $[I]$ [mol/L] と状態Ⅱのモル濃度 $[II]$ [mol/L] の比は E_I , E_{II} , 気体定数 R [J/(mol·K)], 絶対温度 T [K] を用いて次のように表される。

$$\frac{[I]}{[II]} = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

両辺の自然対数を取り変形すると、

$$E_I + RT \log_e [I] = E_{II} + RT \log_e [II] \quad (2)$$

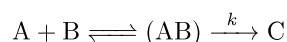
となる。そこで、一般に状態 X の分子の1 molあたりのエネルギーを E_X [J/mol], モル濃度を $[X]$ [mol/L] として $\mu_X = E_X + RT \log_e [X]$ を定義すると、状態Ⅰと状態Ⅱの間に平衡が成立するとき、 $\mu_I = \mu_{II}$ であることになる。

このことは化学反応に当てはめることができる。ある可逆反応① $A + B \rightleftharpoons C$ において平衡が成立したとき、 $\mu_A + \mu_B = \mu_C$ となる。したがって、この反応の平衡定数 K は E_A , E_B , E_C , R , T を用いて、

$$K = \frac{[C]}{[A][B]} = \boxed{\text{イ}} \quad (3)$$

となる。

また、この反応の右向き反応は、 A と B が活性化状態 (AB) と平衡にあり、 (AB) が速度定数 k で C に変化すると考えることができる。



この反応速度 $v_f = k[(AB)]$ を A , B の濃度を用いて書き直すと $v_f = k_f[A][B]$ となる。ここで k_f は k , E_a , R , T を用いて

$$k_f = \boxed{\text{ウ}} \quad (4)$$

と表される。ただし、 $E_a = E_{(AB)} - E_A - E_B$ であり、これはこの反応の $\boxed{\text{エ}}$ と呼ばれる。

問1 空欄ア～エに適切な数式または語句を入れよ。

問2 反応①の右向き反応が発熱反応のとき、温度を上昇させると平衡はどうなるか。式 (3) を用いて説明せよ。

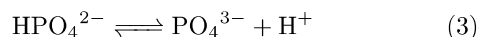
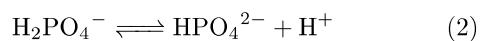
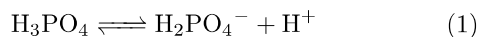
問3 さまざまな温度における k_f の値が実験で得られたとき、 E_a の値をグラフを用いて求めるにはどのようにすればよいか。

問4 反応①の左向き反応も C が (AB) と平衡にあり、 (AB) が速度定数 k で $A + B$ に変化すると考えることができる。逆反応の速度定数 k_r を k , E_A , E_B , E_C , $E_{(AB)}$, R , T のうちから必要なものを用いて表わせ。

問5 K , k_f , k_r の間の関係を式で表わせ。

化 学（後期）

Ⅲ リン酸は水溶液中で3段階の電離を起こし、その結果リン酸およびリン酸イオンの化学種が4種類生じる。



(1)～(3) 式の電離定数を順に $K_1 = 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $K_2 = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $K_3 = 4.3 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$ とする。

0.010 mol/L のリン酸水溶液 100 mL を濃度不明の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、図の滴定曲線が得られた。滴定曲線の点 ア では H_3PO_4 と H_2PO_4^- が主として存在し、点 イ では H_2PO_4^- と HPO_4^{2-} が主として存在し、さらに、点 ウ では HPO_4^{2-} と PO_4^{3-} が主として存在する。また点 c では、エ と オ の割合は非常に小さく、カ と キ が同じモル濃度で存在していることがわかる。

問1 ア～ウには滴定曲線に示した記号を、エ～キには次から適切な化学種を選び記号で答えよ。エとオ、およびカとキの解答はそれぞれアルファベット順に並べよ。

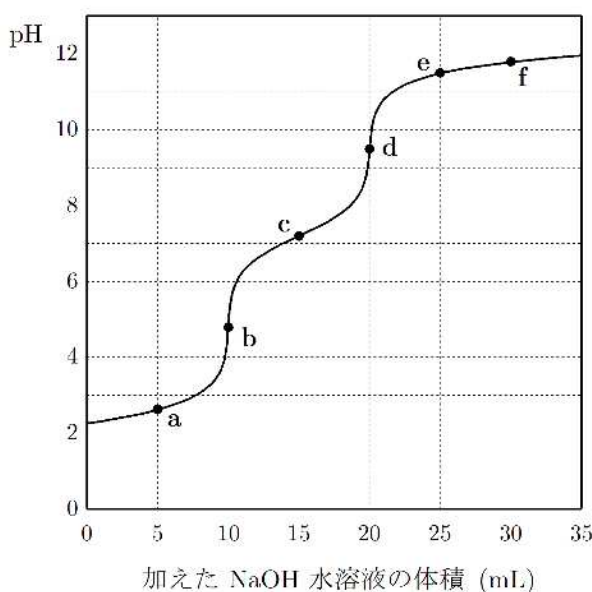
(A) H_3PO_4 (B) H_2PO_4^- (C) HPO_4^{2-} (D) PO_4^{3-}

問2 滴定曲線に示した点のうち、指示薬を使って求めることができる滴定の終点に対応する点をすべて選び、記号で答えよ。

問3 中性の pH の水溶液において、問1の選択肢のうちブレンステッド・ローリーの定義による酸、および塩基として最も多量に存在する化学種を記号で答えよ。

問4 下線部の水酸化ナトリウム水溶液の濃度を有効数字2桁で答えよ。

問5 0.10 mol/L の NaH_2PO_4 水溶液 10 mL に 0.10 mol/L の Na_2HPO_4 水溶液を加えて pH 7.0 の緩衝液を作るには、何 mL の Na_2HPO_4 水溶液を加えればよいか。有効数字2桁で答えよ。



IV 環境中の水質指標のひとつに、化学的酸素要求量（COD）があげられる。ここでは COD を単位体積の試料水が含む還元性の物質をすべて酸化するために必要な酸素の質量と定義し、mg/L の単位で表す。いま、試料水中の還元性物質を完全酸化するために必要な過マンガン酸カリウムの量を酸素の質量に換算することで COD を求める実験を行った。過マンガン酸カリウムは保存によって劣化することが知られている。劣化した過マンガン酸カリウムは酸化力のない物質に変換されるとして、問いに答えよ。必要な場合には次の値を用いよ。原子量 H : 1.0, C : 12.0, O : 16.0, Na : 23.0, K : 39.1, Mn : 54.9

操作 1 : 1.89 g のシュウ酸二水和物 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と 0.790 g の過マンガン酸カリウムを正確に量りとった。それぞれを純水に溶解させ、最終的な体積を正確に 5.00 L とした。

操作 2 : 適当な容器に、操作 1 で用意したシュウ酸水溶液 3.00 mL と、3.00 mol/L の希硫酸 2.00 mL を加えた。これを 60 °C に温め、操作 1 で用意した過マンガン酸カリウム水溶液をゆっくりと滴下し、かき混ぜた。かき混ぜても過マンガン酸カリウムの色が残るようになるまでに、4.00 mL の過マンガン酸カリウム水溶液が必要であった。

操作 3 : 酸化性物質を含まない試料水 30.0 mL に、3.00 mol/L の希硫酸 2.00 mL と操作 1 で用意した過マンガン酸カリウム水溶液を 12.00 mL 加え、100 °C で 30 分間温めて試料中の還元性物質を完全酸化した。ここに操作 1 で用意したシュウ酸水溶液 6.00 mL を加えたところ溶液の色が消えた。続いて 70 °C に保って過マンガン酸カリウム水溶液を滴下してかき混ぜたところ、色が残るようになるまでに、6.00 mL の過マンガン酸カリウム水溶液が必要であった。

問 1 操作 2 では、シュウ酸水溶液、希硫酸、過マンガン酸カリウム水溶液の 3 つが混合されている。これらの溶液のうち、体積を正確に測定する必要がない溶液はどれか答えよ。

問 2 劣化していない過マンガン酸カリウム 1 mol が酸化できる量の還元性の物質を完全に酸化するために必要な酸素の質量を求めよ。有効数字は 2 桁とし、単位とともに答えよ。

問 3 試料水の COD を求めよ。有効数字は 2 桁とし、単位とともに答えよ。

問 4 モル濃度が等しい次の希薄な水溶液の COD について、大きい方から順に並べ記号で答えよ。
なお、これらの物質は完全に酸化されるものとする。

- | | |
|--------------|----------------|
| (A) エタノール水溶液 | (B) グルコース水溶液 |
| (C) アセトン水溶液 | (D) 炭酸ナトリウム水溶液 |

問 5 問 4 で挙げた各水溶液に純水を加えることで、体積あたりに含まれる溶質の質量が等しい 4 種類の水溶液を作った。これらの水溶液の COD について、大きい方から順に並べ記号で答えよ。