

【第 103 回薬剤師国家試験 Medisere 国試のやま 科目：物理】

①

【項目】分子間力

【やま内容】沸点

【問題】*o*-ニトロフェノールは分子内水素結合を形成し、*p*-ニトロフェノールは分子間水素結合による会合体を形成するため、*o*-ニトロフェノールの方が融点は高い。

【解答】×

【解説】

分子内水素結合を形成する *o*-ニトロフェノールより、分子間水素結合を形成する *p*-ニトロフェノールの方が沸点や融点は高い。

②

【項目】束一性

【やま内容】凝固点降下度

【問題】スクロース水溶液（質量モル濃度：0.50 mol/kg）の凝固点に最も近い値はどれか。1つ選べ。ただし、モル凝固点降下定数を $1.86^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}$ とする。

1 -2.0°C 2 -1.0°C 3 0°C 4 1.0°C 5 2.0°C

【解答】2

【解説】

スクロース水溶液（非電解質溶液）の凝固点降下度は、以下のように算出できる。ただし、 ΔT_f を凝固点降下度、 i をファントホッフ係数、 K_f をモル凝固点降下定数、 m を質量モル濃度とする。

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= i \times K_f \times m = 1 \times 1.86 \text{ (}^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol)} \times 0.50 \text{ (mol/kg)} \\ &= 0.93 \text{ (}^{\circ}\text{C)}\end{aligned}$$

したがって、凝固点降下度が $0.93 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$ であるため、このスクロース水溶液の凝固点は $-0.93 \text{ (}^{\circ}\text{C)}$ となる。

③

【項目】 溶液の化学

【やま内容】 イオン強度

【問題】 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ CaCl_2 水溶液のイオン強度は $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ である。ただし、 CaCl_2 は水溶液中で 80% が解離しているものとする。

【解答】 ×

【解説】

CaCl_2 の解離度は 80% より。

水溶液中にて Ca^{2+} が $0.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 、 Cl^- が $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 生成するため、

イオン強度 $I = \frac{1}{2} \{ 0.8 \times 10^{-6} \times (+2)^2 + 1.6 \times 10^{-6} \times (-1)^2 \} = 2.4 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$ となる。

④

【項目】 各種化学平衡

【やま内容】 溶解度 (計算)

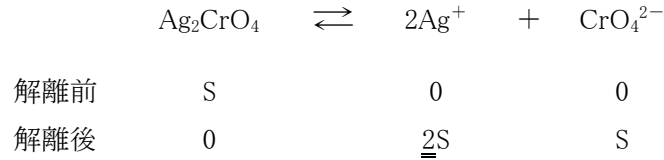
【問題】 純水中及び $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ K_2CrO_4 水溶液中におけるクロム酸銀 Ag_2CrO_4 の溶解度は、それぞれ mol/L 及び mol/L である。ただし、 Ag_2CrO_4 の溶解度積は $4.0 \times 10^{-12} (\text{mol/L})^3$ 、 $\sqrt{10} = 3.2$ である。 に入れるべき数値の組合せとして、正しいのはどれか。1つ選べ。

	a	b
1	2.0×10^{-6}	1.6×10^{-5}
2	2.0×10^{-6}	3.2×10^{-5}
3	1.0×10^{-4}	1.6×10^{-5}
4	1.0×10^{-4}	3.2×10^{-5}
5	2.0×10^{-4}	1.6×10^{-5}
6	2.0×10^{-4}	3.2×10^{-5}

【解答】 3

【解説】

- a 1.0×10^{-4} 。Ag₂CrO₄は難溶性塩であり、ある温度でわずかに水に溶けてイオン形となり、溶け残った固体と以下のような平衡状態となる。ただし、Ag₂CrO₄の溶解度をS (mol/L)とおく。



$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{固})]}$ より、[Ag₂CrO₄(固)]は一定とみなすことができ、溶解したAg₂CrO₄

はAg⁺、CrO₄²⁻へ完全に解離している。これを溶解度積K_{sp}に置き換えると、次式のように表される。

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \times S = 4S^3$$

$$4.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3 = 4S^3 \quad \therefore S = 1.0 \times 10^{-4} \text{ (mol/L)}$$

- b 1.6×10^{-5} 。K₂CrO₄は水溶液中で以下のような平衡状態となる。



4.0×10^{-3} mol/L K₂CrO₄水溶液中でAg₂CrO₄を溶解させた場合、CrO₄²⁻の共通イオン効果により、Ag₂CrO₄の溶解度が低下する。溶解度積は定数であるが、溶解しているAg⁺、CrO₄²⁻の濃度が増加する。ただし、Ag₂CrO₄の溶解度をS (mol/L)とおく。

水溶液中のAg⁺、CrO₄²⁻のモル濃度は、[Ag⁺]=2S (mol/L)、[CrO₄²⁻]=S+4.0×10⁻³ (mol/L)である。

$$\begin{aligned} & \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ の溶解度積 } 4.0 \times 10^{-12} \text{ (mol/L)}^3 \text{ より、} \\ K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \times (S + 4.0 \times 10^{-3}) \\ &= 4S^2 \times (S + 4.0 \times 10^{-3}) = 4.0 \times 10^{-12} \dots \textcircled{1} \end{aligned}$$

ここでCrO₄²⁻の共通イオン効果よりAg₂CrO₄の溶解度は低下し、Sの値は4.0×10⁻³より非常に小さいと考え、

$$S + 4.0 \times 10^{-3} \approx 4.0 \times 10^{-3} \text{ となる。} \dots \textcircled{2}$$

$$\text{また } \sqrt{10} = 3.2 \text{ より、} 10^{1/2} = 10^{0.5} = 3.2 \text{ である。} \dots \textcircled{3}$$

①、②、③より

$$4S^2 \times 4.0 \times 10^{-3} = 4.0 \times 10^{-12} \Rightarrow 4S^2 = 1.0 \times 10^{-9} \Rightarrow S^2 = \frac{1}{4} \times 10^{-9}$$

$$S = \frac{1}{2} \times 10^{-4.5} = \frac{1}{2} \times 10^{0.5} \times 10^{-5} = \frac{1}{2} \times 3.2 \times 10^{-5} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

⑤

【項目】クロマトグラフィー

【やま内容】エナンチオマーの分離

【問題】キラル固定相法の固定相には、シクロデキストリンなどの高分子化合物が用いられる。

【解答】○

【解説】

キラル固定相法は、シクロデキストリンなどの高分子化合物を固定相に用いる。高分子がもつ高次構造に基づく不斉識別を利用し、エナンチオマー分離を行う方法である。

⑥

【項目】電気泳動法

【やま内容】等電点電気泳動

【問題】等電点電気泳動では、陽極側を塩基性、陰極側を酸性とした pH 勾配を形成する。

【解答】×

【解説】

等電点電気泳動は、物質を等電点の違いで分離する方法である。この方法は、陽極側を酸性、陰極側を塩基性とした pH 勾配を形成させることで分離を行う。

⑦

【項目】電離放射線の生体への影響

【やま内容】放射線荷重係数

【問題】放射線荷重係数の最も大きいのはどれか。1つ選べ。

1 X線

2 γ 線

3 α 線

4 β^+ 線

5 β^- 線

【解答】3

【解説】

放射線荷重係数とは、放射線の種類とエネルギーにより影響の程度が異なることを考慮するための補正係数である。また、それぞれの放射線の放射線荷重係数は、X線、 γ 線、 β 線は1、 α 線は20である。