

第2章

練習問題 解答

問 2-1 一酸化炭素 CO の分子量は 28.01 である。CO の気体分子が 0.500 mol あるとき、CO の質量を求めなさい。

解説

CO の分子量は 28.01 ですから、モル質量は 28.01 g/mol です。

CO の気体分子が 0.500 mol あるとき、CO の質量は、

質量 g = モル質量 g/mol × 物質量 mol = 28.01 g/mol × 0.500 mol = 14.005 = **14.01 g** となります。

答 : 14.01 g

問 2-2 0 °C、 1.013×10^5 Pa の条件下で、2.24 L の窒素ガス N₂がある。この窒素ガスの物質量 (mol) と質量 (g) を求めなさい。ただし、N₂の分子量は 28 とする

解説

1 mol の気体は 0 °C、 1.013×10^5 Pa で 22.4 L を占めます。

窒素ガスの物質量 (mol) は、

$$\text{物質量 mol} = \frac{\text{体積 L}}{\text{モル体積 L/mol}} = \frac{2.24 \text{ L}}{22.4 \text{ L/mol}} = \mathbf{0.10 \text{ mol}}$$

N₂の分子量は、28.01 ですから、モル質量は、28.01g/mol です。

窒素ガスの質量 (g) は、

$$\text{質量 g} = \text{モル質量 g/mol} \times \text{物質量 mol} = 0.10 \text{ mol} \times 28.01 \text{ g/mol} = 2.801 = \mathbf{2.8 \text{ g}}$$

答 : 物質量 : 0.10 mol、質量 : 2.8 g

問 2-3 ある気体 X の密度が、0 °C、 1.013×10^5 Pa の条件下で 1.25 g/L であることがわかっている。この気体 X のモル質量 (g/mol) を求めなさい。

解説

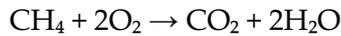
気体 X のモル質量 (g/mol) は、

気体 X のモル質量 g/mol = 密度 g/L × モル体積 L/mol

$$= 1.25 \text{ g/L} \times 22.4 \text{ L/mol} = \mathbf{28.0 \text{ g/mol}}$$

答 : 28.0 g/mol

問 2-4 メタン CH_4 と酸素 O_2 の反応で二酸化炭素 CO_2 と水 H_2O が生成される反応式は以下のとおりである。



0°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ の条件下で、 11.2 L のメタンが完全に反応した場合、生成される二酸化炭素の体積 (L) を求めなさい。

解説

メタン 1 mol が反応すると、 CO_2 1 mol が生成されます。

11.2 L のメタンは、 0.5 mol ($11.2 \text{ L} \div 22.4 \text{ L/mol}$) です。

したがって、生成される CO_2 も 0.5 mol です。

$$\text{CO}_2 \text{ の体積} = 0.5 \text{ mol} \times 22.4 \text{ L/mol} = 11.2 \text{ L}$$

答：11.2 L

問 2-5 100 g の水に 5 g の塩化ナトリウム NaCl が溶けている。この溶液の質量百分率を求めなさい。

解説

$$\frac{\text{溶質}(\text{NaCl})\text{g}}{\text{溶質}(\text{NaCl})\text{g} + \text{溶媒}(\text{水})\text{g}} = \frac{5.0 \text{ g}}{5.0 \text{ g} + 100\text{g}} \times 100\% = 4.8 \%$$

答：4.8 %

問 2-6 54.0 g/dL のグルコース ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 溶液のモル濃度を求めなさい。ただし、グルコースの分子量は 180.16 とする。

解説

$$\text{物質質量 mol} = \frac{\text{質量 g}}{\text{モル質量 g/mol}} = \frac{54.0 \text{ g}}{180.16 \text{ g/mol}} = 0.2997 = 0.300 \text{ mol}$$

次に、モル濃度を計算します。

$$\text{モル濃度 mol/L} = \frac{\text{物質質量 mol}}{\text{溶液の体積 L}} = \frac{0.300 \text{ mol}}{0.1 \text{ L}} = 3.00 \text{ mol/L}$$

答：3.00 mol/L

問 2-7 質量パーセント濃度 96 %、比重 1.84 の濃硫酸を精製水で 6 倍希釈したときのモル濃度を求めなさい。ただし、硫酸の式量は 98.08 とする。

解説

まず、濃硫酸のモル数を計算します。

$$\begin{aligned}\text{物質質量 mol} &= \frac{\text{質量 g}}{\text{モル質量 g/mol}} = \frac{0.96 \times 1.84 \times 1000 \text{ g}}{98.08 \text{ g/mol}} = \frac{17664 \text{ g}}{98.08 \text{ g/mol}} \\ &= 18.009788 = 18.01 \text{ mol}\end{aligned}$$

希釈後の体積は、濃硫酸の体積に希釈倍数をかけたものです。

$$\text{希釈後の体積} = 1000 \text{ cm}^3 \times 6 = 6000 \text{ cm}^3$$

最後に、モル濃度を計算します。

$$\text{モル濃度 mol/L} = \frac{\text{物質質量 mol}}{\text{溶液の体積 L}} = \frac{18.01 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 3.002 = 3.0 \text{ mol/L}$$

答：3.0 mol/L

問 2-8 10 %塩化ベンゼトニウム液を用いて 0.05 %塩化ベンゼトニウム液を 1000 mL 調製するのに必要な薬液量を求めなさい。

解説

まず、希釈後の溶液の塩化ベンゼトニウムの質量を計算します。

$$\text{質量 g} = \text{質量百分率} \% \times \text{溶液の体積 mL} = 0.05 \% \times 1000 \text{ mL} = 0.5 \text{ g}$$

次に、希釈前の溶液の塩化ベンゼトニウムの質量を計算します。

$$\text{質量 g} = \text{質量百分率} \% \times \text{溶液の体積 mL} = 10 \% \times x \text{ mL} = 0.1x \text{ g}$$

希釈前と希釈後の塩化ベンゼトニウムの質量は等しいので、以下の式が成り立ちます。

$$0.1x = 0.5$$

$$x = 5 \text{ mL}$$

したがって、必要な薬液量は 5 mL です。

答：5 mL

問 2-9 5.0 %クロルヘキシジングルコン酸塩を用いて 0.20 %希釈液を 2000 mL 調製するのに必要な薬液量を求めなさい。

解説

必要な薬液量を x mL とすると、以下の式が成り立ちます。

$$\begin{aligned}\frac{x}{2000 \text{ ml}} \times 5.0 \% &= 0.20 \% \\ x &= 0.2 \times 400 = 80 \text{ mL}\end{aligned}$$

したがって、必要な薬液量は **80 mL** です。

答：80 mL

問 2-10 ある患者に、抗生物質を投与するため、100 mg/mL の抗生物質溶液を準備した。患者の体重は 70 kg で、1 日あたり体重 1 kg あたり 2 mg の投与量が必要である。この患者への投与に必要な抗生物質溶液の量 (mL) を求めなさい。

解説

患者の体重は 70 kg で、1 日あたり体重 1 kg あたり 2 mg の投与量が必要なので、1 日の総投与量は、

$$70 \text{ kg} \times 2 \text{ mg/kg} = 140 \text{ mg}$$

となります。抗生物質溶液の濃度は、100 mg/mL ですから、必要な抗生物質溶液の量は、
必要な溶液量 = $140 \text{ mg} \div 100 \text{ mg/mL} = 1.4 \text{ mL}$

答：1.4 mL

国試にチャレンジ 解答

問 1 元素の原子量を H=1.0079、C=12.0107、O=15.9994、Pb=207.2 とするとき、酢酸鉛 (II) ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) の式量について、有効数字を考慮して求めなさい。
(第 105 回薬剤師国家試験 問 4 改変)

解説

酢酸鉛 (II) の分子式は $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ で、分子量は以下のように計算できます。

$\text{Pb} + 4\text{C} + 6\text{H} + 4\text{O}$ からなるので、

$$\begin{aligned} & 207.2 + 12.0107 \times 4 + 1.0079 \times 6 + 15.9994 \times 4 \\ & = 207.2 + 48.0428 + 6.0474 + 63.9976 = 325.2878 \end{aligned}$$

となります。足し算や引き算では小数点以下が最も小さい桁に有効数字を合わせるので 4 桁と考えて、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の式量は、**325.3** です。

答：325.3

問 2 低ナトリウム血症治療のために、3 %塩化ナトリウム液の調製依頼があったので、生理食塩液 (0.9 %塩化ナトリウム液) 500 mL に 10 %塩化ナトリウム注射液を加えて調製した。10 %塩化ナトリウム注射液の添加量を求めなさい。
(第 99 回薬剤師国家試験 問 338 改変)

解説

生理食塩液 (0.9% NaCl) 500 mL に含まれている NaCl の量を x mL として求めます。
この%は、質量対容量百分率ですので、溶液 100 mL 中の溶質の質量 (g) を表す濃度単位
です。

ですので、生理食塩水に含まれる NaCl の量は $0.9 \text{ (g/100mL)} \times 500 \text{ (mL)} = 4.5 \text{ g}$
となります。

添加する 10%NaCl 注射液の量を x mL とすると、
必要とする調製したい 3%NaCl 中の NaCl の質量は、

$$4.5 \text{ (g)} + 10 \text{ (g/100 mL)} \times x \text{ (mL)} = 4.5 + 0.1x \text{ (g)} \text{ となります。}$$

溶液量は $500 + x$ (mL) であるから、

$$\frac{4.5 + 0.1x}{500 + x} = \frac{3}{100} \text{ が成り立ちます。}$$

変形すると、

$$(4.5 + 0.1x) \cdot 100 = 3 \cdot (500 + x)$$

$$450 + 10y = 1500 + 3y$$

x の式に変形すると、

$$10x - 3x = 1500 - 450$$

$$7x = 1050$$

$$x = 150 \text{ mL}$$

したがって、添加する 10%NaCl 注射液の量は、**150 mL** です。

答：150 mL

問 3 手術時に使う手指消毒薬としてクロルヘキシジングルコン酸塩を 0.2 w/v% 含有する
70 vol% エタノールを 3 L 調製したい。95 vol% エタノール、5 w/v% クロルヘキシジン
グルコン酸塩を用いて調製する場合、それぞれ何 mL 用いるか求めなさい。

(第 101 回薬剤師国家試験 問 333 改変)

解説

まず、70 vol% のエタノール 3 L 中調製するために必要なエタノール量は、

$$3 \text{ L} \times 0.7 = 2.1 \text{ L}$$

95 vol% エタノールで成分量として 2.1 L のエタノールを用意するためには、95 vol% のエ
タノールが x L 必要ですので、 $0.95 \times x = 2.1 \text{ L}$ となります。したがって、

$$x = \frac{2.1}{0.95} \cong 2.210 \text{ L}$$

次に、クロルヘキシジングルコン酸塩の必要量を求めます。

クロルヘキシジングルコン酸塩を 0.2 w/v% 含有する消毒薬を 3 L 調製するのに必要なク
ロルヘキシジングルコン酸塩量は、

$$\frac{0.2}{100} \text{ g/mL} \cdot 3 \text{ mL} = 6 \text{ g}$$

となります。

5 w/v%クロルヘキシジンuggルコン酸塩溶液を用いて、6 g とすればよいので、

$\frac{5}{100} \text{ g/mL} \times y \text{ mL} = 6 \text{ g}$ となります。y の式に変形すると、

$$y = 6 \times \frac{100}{5} = 120 \text{ mL}$$

となります。問題文では mL で答えることになっていますので、

95 vol%のエタノールが 2210 mL と 5 w/v%クロルヘキシジンuggルコン酸塩溶液が 120 mL 必要となります。

答：95 vol%エタノール：2210 mL、5 w/v%クロルヘキシジンuggルコン酸塩溶液：120 mL

第3章

国試にチャレンジ 解答

問3-1 分子軌道法に基づく基底状態の分子の電子配置に関する記述のうち、正しいのはどれか。

2つ選べ。

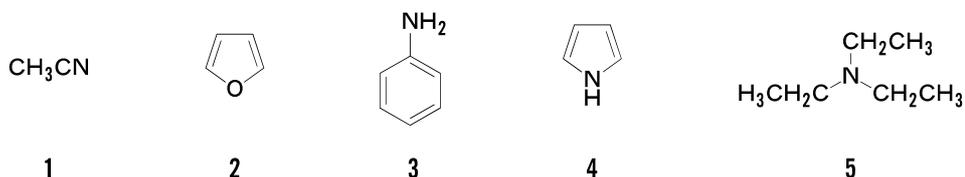
- 1 電子は特定の原子に属さず、分子全体に広がっている。
- 2 電子は一つの軌道に何個でも入ることができる。
- 3 一つの軌道に同じ向きのスピンをもつ電子が複数入ることができる。
- 4 電子はエネルギーの高い軌道から優先的に入ることがある。
- 5 結合次数は、(結合性軌道の電子数 - 反結合性軌道の電子数) / 2 で与えられる。

解説

- 1 正しい。分子軌道法は、共有結合を生成する際に電子が分子全体に広がった軌道である分子軌道に移行すると考える概念です。なお、原子価結合法は、共有結合が生成する際に電子が各原子軌道に所属すると考える概念です。
- 2 誤り。電子は1つの軌道に2個まで入ることができます(パウリの排他原理)。
- 3 誤り。1つの軌道に逆向きのスピンをもつ電子が入ることができます(パウリの排他原理)。
- 4 誤り。電子はエネルギーの低い軌道から優先的に入ることができます。
- 5 正しい。分子軌道法において、結合次数(結合の強さの目安)は、(結合性軌道の電子数 - 反結合性軌道の電子数) / 2 で与えられます。

答：1と5

問3-2 非共有電子対(孤立電子対)が sp^2 混成軌道に収容されているのはどれか。1つ選べ。



解説

- 1 誤り。アセトニトリルの窒素原子にある非共有電子対は、 sp 混成軌道に収容されています。
- 2 正しい。フランの酸素原子は sp^2 混成軌道を取り、酸素原子にある 2 対の非共有電子対のうち、一方は sp^2 混成軌道、もう一方は p 軌道 (6π 系形成に寄与) に収容されています。
- 3 誤り。アニリンの窒素原子がベンゼン環と共鳴せず、 sp^3 混成軌道をとる場合、窒素原子にある非共有電子対は、 sp^3 混成軌道に収容されている。また、アニリンの窒素原子がベンゼン環と共鳴し、 sp^2 混成軌道をとる場合、窒素原子にある非共有電子対は、 p 軌道に収容されている。
- 4 誤り。ピロールの窒素原子にある非共有電子対は、 p 軌道 (6π 系形成に寄与) に収容されています。
- 5 誤り。トリメチルアミンの窒素原子にある非共有電子対は sp^3 混成軌道に収容されています。

答：2

問 3-3 双極子モーメントが最も大きい分子はどれか。1つ選べ。

(第 98 回薬剤師国家試験 問 1)

- 1 HF 2 HCl 3 HBr 4 HI 5 H₂

解説

双極子モーメントとは、双極子の強さを表す量であり、ベクトル量で表されます。

ハロゲン水素化物では、電気陰性度が大きいハロゲンを含むものほど、電荷の偏りが大きくなるため、電気陰性度が大きくなる ($HF > HCl > HBr > HI$)。また、水素分子 H₂ のような等核二原子分子では、極性がなく、双極子モーメントは 0 です。したがって、**双極子モーメントが最も大きい分子は、HF** です。

答：1

問 3-4 永久双極子モーメントをもつ分子はどれか。1つ選べ。

- 1 ベンゼン 2 メタン 3 二酸化炭素 4 水 5 四塩化炭素

解説

- 1 誤り。ベンゼン C₆H₆ は正六角形構造を取り、分子内で電荷を打ち消しあうので永久双極子モーメントをもちません。
- 2 誤り。メタン CH₄ は正四面体構造を取り、分子内で電荷を打ち消しあうので永久双極子モーメントをもちません。
- 3 誤り。二酸化炭素 CO₂ は直線形構造を取り、分子内で電荷を打ち消しあうので永久双極子モーメントをもちません。

- 4 正しい。水 H₂O は折れ線形構造をとるだけ、永久双極子モーメントをもちます。
- 5 誤り。四塩化炭素 CCl₄ は正四面体構造をとり、分子内で電荷を打ち消しあうので永久双極子モーメントをもちません。

答：4

第4章

練習問題 解答

問 4-1 2つの点電荷 $Q_1 = -4 \mu\text{C}$ 、 $Q_2 = -5 \mu\text{C}$ が、40 cm 離れたところに置かれている。2つの電荷間のクーロン力の大きさを求めなさい。ただし、空気の誘電率は空気の誘電率は $\epsilon = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ とする。

解答

$$Q_1 = +4 \mu\text{C} = -4 \times 10^{-6} \text{ C}$$

$$Q_2 = -5 \mu\text{C} = -5 \times 10^{-6} \text{ C}$$

$$r = 40 \text{ cm} = 0.40 \text{ m}$$

クーロンの法則から、クーロン力 F は以下の式で求められます。

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2} = \frac{1}{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-12}} \times \frac{(-4) \times 10^{-6} \times (-5) \times 10^{-6}}{0.40^2}$$

$$= \frac{1}{111.156 \times 10^{-12}} \times \frac{20 \times 10^{-12}}{0.16} = \frac{20}{17.78496} = 1.1245457 = 1.12 \text{ N}$$

答：1.12 N

問 4-2 0.05 mol/L の塩化カルシウム CaCl₂ 水溶液のイオン強度を求めなさい。ただし、CaCl₂ は完全に電離するものとする。

解答



CaCl₂ は完全に電離するので、 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Cl}^-] = 2 \times 0.05 = 0.1 \text{ mol/L}$

イオン強度は、

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i \times z_i^2) = \frac{1}{2} (0.05 \times 2^2 + 0.1 \times 1^2) = \frac{1}{2} (0.2 + 0.1) = 0.15 \text{ mol/L}$$

答：0.15 mol/L

問 4-3 0.02 mol/L の塩化アルミニウム AlCl₃ 水溶液のイオン強度を求めなさい。ただし、AlCl₃ は完全に電離するものとする。

解答



AlCl_3 は完全に電離するので、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.02 \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Cl}^-] = 3 \times 0.02 = 0.06 \text{ mol/L}$

イオン強度は、

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i \times z_i^2) = \frac{1}{2} (0.02 \times 3^2 + 0.06 \times 1^2) = \frac{1}{2} (0.18 + 0.06) = 0.12 \text{ mol/L}$$

答：0.12 mol/L

国試にチャレンジ 解答

問 4-1 塩化水素（気体）の H 原子と Cl 原子の間の結合として正しいのはどれか。1つ選べ。

（第 106 回薬剤師国家試験 問 4）

- 1 共有結合 2 イオン結合 3 水素結合 4 金属結合 5 疎水結合

解答

塩化水素 HCl（気体）は、水素原子 H と塩素原子 Cl が電子対を共有して共有結合を形成します。

答：1

問 4-2 不対電子を1つもつのはどれか。1つ選べ。（第 107 回薬剤師国家試験 問 9）

- 1 CO 2 NO 3 SO₃ 4 O₂ 5 N₂

解答

価電子（最外殻電子）の総和が奇数の場合、軌道上で電子が対にならず、不対電子をもちます。

- 1 誤り。CO の総価電子数は、C（価電子数：4）+ O（価電子数：6）= 10 個です。
- 2 正しい。NO の総価電子数は、N（価電子数：5）+ O（価電子数：6）= 11 個です。
- 3 誤り。SO₃ の総価電子数は、S（価電子数：6）+ O（価電子数：6）× 3 = 24 個です。
- 4 誤り。O₂ の総価電子数は、O（価電子数：6）× 2 = 12 個です。
- 5 誤り。N₂ の総価電子数は、N（価電子数：5）× 2 = 10 個です。

したがって、NO は総価電子数が奇数ですから、不対電子をもつことになります。

答：2

問 4-3 イオン間にはたらくクーロン力の特徴として誤っているのはどれか。1つ選べ。

- 1 媒質の比誘電率に反比例する。
- 2 イオン間の距離に反比例する。
- 3 イオンのもつ電荷の大きさに比例する。
- 4 同じ符号の電荷をもつイオン間では斥力となる。
- 5 真空中で最も強くなる。

解答

イオン間に働くクーロン力 F は下記の式で表されます。

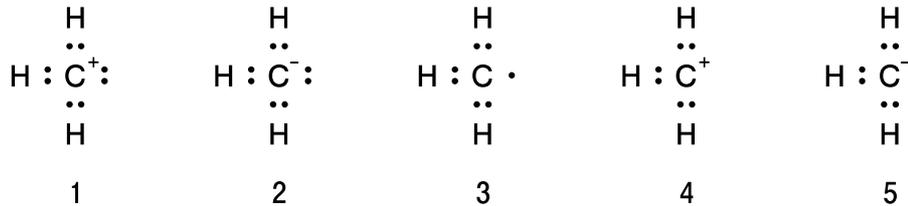
$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{Q_A Q_B}{r^2}$$

- 1 正しい。：媒質の比誘電率 ϵ に反比例します。
- 2 誤り。：イオン間の距離の 2 乗 (r^2) に反比例します。
- 3 正しい。：イオンのもつ電荷の大きさに比例します。
- 4 正しい。：同じ符号の電荷をもつイオン間では斥力（反発力）となります。
- 5 正しい。：真空中で最も強くなる。真空中では、他の媒質に比べ誘電率 ϵ が低くなるため、イオン間に働くクーロン力は最も強くなります。

答：2

問 4-4 メチルカチオンのルイス構造式として正しいのはどれか。1つ選べ。

(第 105 回薬剤師国家試験 問 6)



解答

「カチオン」ですから、「+」がついていると読み取れます。

C の最外殻電子数は 4 ($\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$)、H は 1 ($\cdot\text{H}$) です。

メチルですから、炭素 C が 1 個、水素 H が 3 個となっていますから、電子の数は 7 個 ($4 \times 1 + 1 \times 3 = 7$) になります。

しかし、カチオンですので、電子が 1 個不足しています。

したがって、電子を表す点「 \cdot 」が 6 個であるルイス構造式が正解とわかります。

答：4

第5章

練習問題 解答

問 5-1 分子間に水素結合を形成しやすい分子はどれか。

- 1 メタン CH_4 2 エタン C_2H_6 3 メタノール CH_3OH
4 二酸化炭素 CO_2 5 塩化水素 HCl

解説

メタノールは、 -OH 基をもち、酸素原子に結合した水素原子が他のメタノール分子の酸素原子の非共有電子対と水素結合を形成することができます。他の分子は、水素結合を形成しやすい構造をもっていないため、メタノールが最も水素結合を形成しやすいのです。

答：3

問 5-2 静電的相互作用に関する記述として正しいものはどれか。

- 1 同種の電荷間には引力が働く。 2 異なる電荷をもつ粒子間に働く引力である。
3 分子間でのみ発生する。 4 常に強い引力である。
5 一定の距離を超えると必ず斥力になる。

解説

静電相互作用は、異なる電荷をもつ粒子間に働く引力です。同種の電荷間には斥力が働きます。この相互作用は分子間だけでなく、イオン間や原子間でも発生し、距離に応じて強さが変化します。常に強い引力というわけではなく、距離や環境によって強さは変わります。

答：2

問 5-3 ファンデルワールス力の主要な要素として正しいものはどれか。

- 1 配向力 2 共有結合 3 イオン結合 4 水素結合 5 金属結合

解説

ファンデルワールス力の主要な要素は、分散力、配向力、誘起力です。この中で、配向力は永久双極子をもつ分子間に働く力で、ファンデルワールス力の重要な構成要素のひとつです。分散力が最も普遍的ですが、配向力も極性分子間の相互作用において重要な役割を果たします。共有結合、イオン結合、水素結合、金属結合は異なる種類の化学結合であり、ファンデルワールス力の要素ではありません。

答：1

問 5-4 レナード・ジョーンズ・ポテンシャルにおいて、分子間距離が小さくなると何が起こるか。

- | | |
|---------------------|-----------------|
| 1 引力が急激に増加する。 | 2 斥力が急激に増加する。 |
| 3 ポテンシャルエネルギーが減少する。 | 4 分子間距離が無限大になる。 |
| 5 分散力が消失する。 | |

解説

レナード・ジョーンズ・ポテンシャルにおいて、分子間距離が非常に小さくなると、電子雲の重なりによる量子力学的効果（パウリの排他原理）によって、急激な斥力が生じます。これは、ポテンシャルエネルギー曲線の急激な立ち上がりとして表されます。この斥力は分子間距離の12乗に反比例するため、距離が小さくなると非常に急激に増加します。

答：2

問 5-5 疎水性相互作用が最も重要な役割を果たすのはどれか。

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1 水の沸点が高いこと | 2 タンパク質の三次構造の形成 |
| 3 塩化ナトリウムの結晶構造 | 4 水素の液化 |
| 5 アルコールの水溶性 | |

解説

疎水性相互作用は、水溶液中で非極性分子や非極性基が集まって凝集する現象です。タンパク質の折りたたみ過程において、疎水性アミノ酸残基が内部に集まり、水から隔離されることで安定な三次構造を形成します。この過程で疎水性相互作用が極めて重要な役割を果たします。

答：2

国試にチャレンジ 解答

問 5-1 分子間相互作用に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

(第109回薬剤師国家試験 問91)

- 1 クーロン力は電荷間距離の2乗に反比例する。
- 2 分散力は分子間にはたらく反発力である。
- 3 水中における界面活性剤のミセル形成はイオン結合による。
- 4 疎水性相互作用は水溶液中のタンパク質の高次構造の形成及び安定化に寄与している。
- 5 核酸塩基対は配位結合により形成される。

解説

- 1 正しい。クーロン力は電荷間距離の 2 乗に反比例します。
 - 2 誤り。分散力（ロンドン分散力とも呼ばれる）は分子間に働く引力の一種です。
 - 3 誤り。ミセル形成は主に疎水性相互作用によるものであり、イオン結合ではありません。
 - 4 正しい。疎水性相互作用は水溶液中のタンパク質の高次構造の形成及び安定化に寄与しています。
 - 5 誤り。核酸塩基対は主に水素結合によって形成されます。配位結合ではありません。
- したがって、正しい選択肢は 1 と 4 です。

答：1 と 4

問 5-2 分子間相互作用と、それが支配的に働く現象の組合せとして正しいのはどれか。2 つ選べ。(第 103 回薬剤師国家試験 問 91)

	分子間相互作用	現象
1	静電的相互作用	水中で非イオン性界面活性剤はミセルを形成する。
2	イオン-双極子相互作用	水中でイオンは水和イオンとして存在する。
3	分散力	<i>n</i> -ヘキサンの沸点はメタンの沸点よりも高い。
4	水素結合	塩化ナトリウムの飽和水溶液から塩化ナトリウム結晶が形成される。
5	疎水性相互作用	DNA 中のアデニン-チミン間に塩基対が形成される。

解説

- 1 誤り。水中での非イオン性界面活性剤のミセルの形成には、疎水性相互作用が関与していません。
- 2 正しい。水中でイオンは、水和イオンとして存在します。
- 3 正しい。*n*-ヘキサンの沸点は、メタンの沸点より高いです。
- 4 誤り。塩化ナトリウムの飽和水溶液から塩化ナトリウム結晶が形成される現象には、静電的相互作用が関与しています。
- 5 誤り。DNA 中のアデニン-チミン間に塩基対が形成される現象には、水素結合が関与しています。

答：2 と 3

問 5-3 分子間相互作用の名称と特徴の組合せとして正しいのはどれか。2 つ選べ。(第 105 回薬剤師国家試験 問 98)

- 1 分散力：無極性分子同士を含め、全ての物質の間にはたらく相互作用で、物質の分極率が大きいほど強くなる。

- 2 水素結合：電気陰性度の大きな原子に結合した水素原子と、別の電気陰性度の大きな原子間で形成される相互作用で、共有結合と同程度の相互作用エネルギーを示す。
- 3 疎水性相互作用：水中における疎水性分子同士の発熱的な相互作用で、相互作用エネルギーは分子間距離の 6 乗に反比例する。
- 4 静電的相互作用：イオン間の相互作用で、その相互作用エネルギーはイオン間距離の 2 乗に反比例し、媒体の誘電率に比例する。
- 5 電荷移動相互作用：電子供与体と電子受容体の間の相互作用であり、ヨウ素 (I₂)－デンプン反応で青紫色に着色する要因となる。

解説

- 1 **正しい**。分散力（ロンドン分散力）は全ての分子間に働く弱い引力で、分子の大きさや分極率が増すほど強くなります。
 - 2 誤り。水素結合のエネルギーは共有結合ほど強くありません。水素結合は双極子－双極子相互作用の一種で、共有結合より弱い相互作用です。
 - 3 誤り。疎水性相互作用はエントロピーの増大が原動力となる現象で、発熱的ではありません。
 - 4 誤り。イオン間の相互作用エネルギーは距離の 2 乗ではなく、距離に反比例します。クーロンの法則によると、静電力は距離の 2 乗に反比例します。
 - 5 **正しい**。電荷移動相互作用は電子供与体と電子受容体の間で起こり、ヨウ素－デンプン反応の青紫色の原因となります。
- したがって、正しい選択肢は 1 と 5 です。

答：1 と 5

問 5-4 分子間相互作用に関する記述のうち、正しいのはどれか。2 つ選べ。

(第 100 回薬剤師国家試験 問 91)

- 1 酸素原子の電気陰性度は硫黄原子より大きいため、分子間に働く水素結合は H₂O の方が H₂S よりも強い。
- 2 静電的相互作用によるポテンシャルエネルギーは、距離の 2 乗に反比例する。
- 3 分散力は、ロンドン力とも呼ばれ、そのポテンシャルエネルギーは距離の 4 乗に反比例する。
- 4 ファンデルワールス相互作用は、分子間の距離により引力として働く場合と斥力として働く場合がある。
- 5 疎水性相互作用はファンデルワールス相互作用により説明される。

解説

- 1 **正しい**。酸素原子は硫黄原子より電気陰性度が大きいため、H₂O の水素結合は H₂S より強くなります。

- 2 誤り。静電的相互作用(クーロン力)によるポテンシャルエネルギーは距離に反比例します。距離の2乗に反比例するのは力の大きさです。
 - 3 誤り。分散力(ロンドン力)のポテンシャルエネルギーは距離の6乗に反比例します。
 - 4 正しい。ファンデルワールス相互作用は、分子間距離が近いときは斥力として、遠いときは引力として働きます。
 - 5 誤り。疎水性相互作用は主にエントロピーの増大によって説明され、ファンデルワールス相互作用と異なるメカニズムです。
- したがって、正しい選択肢は1と4です。

答：1と4

第6章

練習問題 解答

問6-1 5%グルコース溶液の浸透圧を求めなさい。ただし、グルコースの分子量は180.16、気体定数は 8.314×10^3 (Pa·L/(mol·K))とする。

解答

まず、5%グルコース溶液のモル濃度を求めます。

$$\frac{50}{180.15} = 0.277531 \text{ mol/L}$$

$\Pi V = cRT$ に必要な値を代入して浸透圧を求めます。

$$\begin{aligned} \Pi V &= 0.277531 \text{ mol/L} \times 8.314 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K}) \times 310.15 \text{ K} \\ &= 715.638 \times 10^3 = 7.16 \times 10^3 \text{ Pa} \end{aligned}$$

答： 7.16×10^3 Pa

問6-2 0.05 mol/kgの塩化ナトリウム水溶液の沸点上昇度を求めなさい。ただし、水のモル沸点上昇定数は0.52とする。また、電離度は0.93とする。

解答

まず、ファントホッフ係数*i*を計算します。NaClの場合は、1つの分子がNa⁺とCl⁻に分かれますので、イオンの数は2になります。

$$i = 1 + 0.93(2 - 1) = 1.93$$

沸点上昇度 ΔT_b は、

$$\Delta T_b = K_b \cdot i \cdot m_B = 0.513 \text{ K}\cdot\text{kg}/\text{mol} \times 1.93 \times 0.05 \text{ mol}/\text{kg} = 0.0495045 \approx 0.05 \text{ K}$$

となります。

答：0.05 K

問 6-3 濃度 0.01 mol/kg の塩化ナトリウム水溶液凝固点降下を求めなさい。ただし、水のモル凝固点降下定数 (K_f) は 1.86 K·kg/mol とする。また、塩化ナトリウムの電離度は 0.93 とする。

解答

まず、ファントホッフ係数 i を計算します。NaCl の場合は、1 つの分子が Na^+ と Cl^- に分かれますので、イオンの数は 2 になります。

$$i = 1 + 0.93(2 - 1) = 1.93$$

凝固点降下度 ΔT_f は、

$$\Delta T_f = K_f \cdot i \cdot m_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg/mol} \times 1.93 \times 0.01 \text{ mol/kg} = 0.035898 \approx 0.036 \text{ K}$$

となります。

答：0.036 K

問 6-4 温度 25 °C で、1 モルの窒素が 0.001 m³ の体積を占めるときの圧力を求めなさい。ただし、N₂ のファンデルワールス定数は $a = 0.1408 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6/\text{mol}^2$ 、 $b = 3.913 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 、気体定数 $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

解答

ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT$$

に与えられた値を代入します。

$$\left(P + 0.1408 \left(\frac{1}{0.001}\right)^2\right)(0.001 - 3.913 \times 10^{-5}) = 8.314 \times 298.15$$

$$(P + 140800)(0.001 - 0.00003913) = 2478.8191$$

$$(P + 140800) \times 0.00096087 = 2478.8191$$

$$0.00096087P = 2478.8191 - (140800 \times 0.00096087) = 2478.8191 - 135.286272$$

$$= 2343.532828$$

$$P = \frac{2343.532828}{0.00096087} = 2438969.71286 \approx 2438969.7 \text{ Pa} = 2.44 \times 10^6 \text{ Pa} = 2.44 \text{ MPa}$$

答：2438969.7 Pa ($2.44 \times 10^6 \text{ Pa} = 2.44 \text{ MPa}$)

国試にチャレンジ 解答

問 6-1 不揮発性の電解質を溶解させた希薄水溶液において、溶質の濃度上昇とともに値が減少するのはどれか。2つ選べ。

- 1 蒸気圧 2 凝固点 3 沸点 4 浸透圧 5 溶質のモル分率

解答

希薄溶液において、溶質の濃度が上昇すると、凝固点降下、沸点上昇、浸透圧増大が認められます（溶液の束一的性質）。したがって、選択肢 3 と 4 は誤りとなります。

溶質の濃度が上昇すると、溶液中の溶質の割合が増加するため、溶質のモル分率は上昇しますので、選択肢 5 も誤りです。

答：1 と 2

問 6-2 理想気体の物質量 n 、圧力 p 、気体定数 R 、熱力学温度 T 、体積 V について成立する関係はどれか。1つ選べ。

解答

理想気体における状態方程式は、以下の式で表されます。

$$pV = nRT$$

ここで、物質量 n 、圧力 p 、気体定数 R 、熱力学温度 T 、体積 V です。

上記の式を n の式に変換すると、物質量 n は以下の式で表されます。

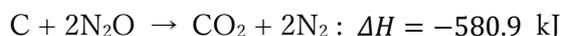
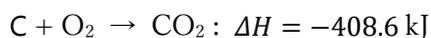
$$n = \frac{pV}{RT}$$

答：4

第 7 章

練習問題 解答

問 7-1 次の 2 つの式から N_2O の生成熱を求めなさい。



解説

この問題を解くには、ヘスの法則を使って反応熱を計算する必要があります。

ヘスの法則とは、反応の初期状態と最終状態が同じであれば、反応径路は異なっても反応熱は同じであるという法則です。

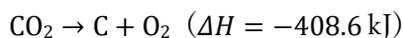
与えられた 2 つの反応式から、 N_2O の生成熱を求めるには以下の手順で計算します。

反応式 1 から、 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ の反応熱は $Q = -408.6 \text{ kJ}$ です。

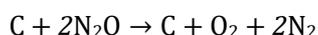
反応式 2 から、 $\text{C} + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{N}_2$ の反応熱は $Q_2 = -580.9 \text{ kJ}$ です。

ヘスの法則から、 $Q = Q_1 + Q_2$ が成立しています。

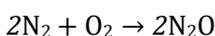
反応式 1 を逆にして、



となります。この逆にした反応式を反応式 2 に代入します。



これを両辺について整理すると、求める式、



となります。この反応熱を Q_1 kJ として、 $Q = Q_1 + Q_2$ に代入します。

$$-408.6 \text{ kJ} = Q_1 \text{ kJ} + (-580.9 \text{ kJ})$$

式を変形して、

$$Q_1 = -408.6 + 580.9 = 172.3$$

これは 2 モルの N_2O に対するエンタルピー変化なので、1 モルあたりにするために 2 で割ります。

$$\text{反応熱} = \frac{1}{2} \times 172.3 = 86.15 \text{ kJ}$$

答：86.15 kJ

国試にチャレンジ 解答

問 7-1 示強性状態関数の熱力学的パラメータはどれか。1 つ選べ。

(第 101 回薬剤師国家試験 問 3 改変)

- 1 ギブズ自由エネルギー (G) 2 エンタルピー (H) 3 温度 (T)
4 エントロピー (S) 5 内部エネルギー (U)

解説

状態関数には、示量性状態関数（系に含まれる物質質量に依存し、加成性を示す状態関数）と示強性状態関数（系に含まれる物質質量に依存せず、加成性を示さない状態関数）が存在します。示量性状態関数には、体積、質量、ギブズ自由エネルギー、エンタルピー、内部エネルギー、エントロピーなどがあります。

一方、示強性状態関数には、温度、圧力、密度、濃度、化学ポテンシャルなどがあります。

答：3

問 7-2 系の乱雑さを定量的に表す熱力学量はどれか。1 つ選べ。

(第 103 回薬剤師国家試験 問 1 改変)

- 1 内部エネルギー 2 エンタルピー 3 質量
4 エントロピー 5 ギブズ自由エネルギー

解説

- 1 誤り。内部エネルギーは、物体内部の状態が決まるエネルギーであり、熱力学で用いられる状態関数です。
- 2 誤り。エンタルピーは、定圧過程における熱の出入りを判断する際に用いられる状態関数です。
- 3 誤り。質量は物質の量を表す基本的な物理量であり、熱力学的なエネルギーや乱雑さとは無関係です。
- 4 **正しい**。系の乱雑さを定量的に表す熱力学量はエントロピーです。エントロピーは、系の無秩序さやエネルギーの散逸度合いを示す指標です。
- 5 誤り。ギブズ自由エネルギーは、熱力学で用いられる状態関数であり、自発的变化の方向や平衡条件を表す指標となります。

答：4

問 7-3 状態関数と経路関数に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

(第 109 回薬剤師国家試験 問 93 改変)

- 1 状態関数の変化量は系の変化の経路に依存する。
- 2 示量性状態関数においては加成性が成立する。
- 3 示強性状態関数は物質質量に依存する。
- 4 質量は示量性状態関数である。
- 5 エントロピーは示強性状態関数である。

解説

状態関数：系の現在の状態だけで決まる量であり、経路の影響を受けません。例として、内部エネルギー、エンタルピー、エントロピーなどがあります。

経路関数：系がある状態から別の状態に変化する際の経路に依存する量です。例として、仕事や熱があります。

示量性状態関数：系の物質質量に比例する量です。例として、質量、体積、エンタルピーなどがあります。

示強性状態関数：系の物質質量に依存しない量です。例として、温度、圧力、密度などがあります。

- 1 誤り。状態関数の変化量は系の変化の経路に依存します。状態関数は系の初期状態と最終状態だけで決まるため、変化の経路には依存しません。
- 2 **正しい**。示量性状態関数においては加成性が成立します。示量性状態関数は系の物質質量に比例するため、複数の系を合わせた場合にその値は加算されます。
- 3 誤り。示強性状態関数は物質質量に依存します。示強性状態関数は物質質量に依存しない量です。
- 4 **正しい**。質量は示量性状態関数です。質量は物質質量に比例するため、示量性状態関数です。

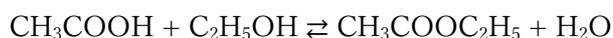
5 誤り。エントロピーは示強性状態関数です。エントロピーは物質に比例するため、示量性状態関数です。

答：2と4

第8章

練習問題 解答

問 8-1 酢酸 CH_3COOH とエタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ は、次のように可逆反応して酢酸エチル $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ を生成する。



酢酸とエタノールをそれぞれ 1.0 mol ずつ用いて反応させたところ、0.67 mol の酢酸エチルを生成して平衡状態になった。酢酸エチルを 0.95 mol 以上得るには、何 mol 以上のエタノールを必要となるか。なお、温度は一定とする。

解説

0.67 mol の酢酸エチルが生成されたので、反応していない酢酸とエタノールはそれぞれ $1.0 - 0.67 = 0.33$ mol です。

平衡状態でのモル数は以下になります。

酢酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : 0.33$ mol

エタノール $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] : 0.33$ mol

酢酸エチル $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] : 0.67$ mol

水 $[\text{H}_2\text{O}] : 0.67$ mol

平衡定数 K_c は、

$$K_c = \frac{[\text{M}]^m \times [\text{N}]^n \times \dots}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b \times \dots} \text{から、}$$

$$K_c = \frac{([\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}])}{([\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}])} = \frac{0.67 \times 0.67}{0.33 \times 0.33} = \frac{0.4489}{0.1089} = 4.12$$

となります。

次に、酢酸エチルを 0.95 mol 以上得る場合を考えます。

酢酸エチルを 0.95 mol 生成するために必要なエタノールの量を x mol とすると、平衡状態での各物質のモル数は以下ようになります。

酢酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}] : 1 - 0.95 = 0.05$ mol

エタノール $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] : 1 - 0.95 + x = 0.05 + x$ mol

酢酸エチル $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] : 0.95$ mol

水 $[\text{H}_2\text{O}] : 0.95$ mol

ここで、 $x = 0.95$ として考えます。

必要なエタノールの量の計算します。

$$K_c = \frac{0.95 \times 0.95}{0.05 \times (0.05 + x)} = 4.12$$

変形して、

$$0.05 + x = \frac{0.9025}{4.12 \times 0.05} = 4.38$$

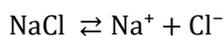
$$x = 4.38 - 0.05 = 4.33 \text{ mol}$$

したがって、酢酸エチルを 0.95 mol 以上得るためには、4.33 mol 以上のエタノールが必要となります。

答：4.33 mol 以上

問 8-2 ある飽和塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液の 25 °Cにおける溶解度積が 6.1×10^{-11} (mol/L)² であるとき、この溶液の溶解度を求めなさい。

解説



$$\text{溶解度積 } K_{sp} = [\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$$

ここで、 $K_{sp} = 6.1 \times 10^{-11}$

$[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = x$ (溶解度) とすると、

$$K_{sp} = x^2 = 6.1 \times 10^{-11}$$

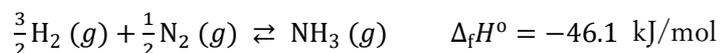
$$x = \sqrt{6.1 \times 10^{-11}} \approx 7.8 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

答： 7.8×10^{-6} mol/L

国試にチャレンジ 解答

問 8-1 平衡状態にある次の化学反応系に関する記述のうち、正しいのはどれか。1つ選べ。

(第 107 回薬剤師国家試験 問 2)



$\Delta_f H^\circ$ は標準生成エンタルピー、(g) は気体状態を表す。

- 1 系の温度を下げると、平衡は右側へ移動する。
- 2 系の圧力を下げると、平衡は右側へ移動する。
- 3 系に水素ガスを加えると、平衡は左側へ移動する。
- 4 この反応は吸熱反応である。
- 5 この反応の平衡定数は系の温度に依存しない。

解説

- 1 正しい。この反応は発熱反応 ($\Delta_f H^\circ < 0$) なので、温度を下げると平衡は生成物側 (右側) に移動します。
- 2 誤り。：反応の左辺の分子数は、水素 H が 3/2 分子と窒素 N が 1/2 分子の計 2 分子です。一方、右辺の分子数は、アンモニア 1 分子です。したがって、左辺の分子数 (2) が右辺 (1) より多いため、圧力を下げると分子数が増える方向 (左側) に平衡が移動します。
- 3 誤り。水素を加えると、反応物が増えるので平衡は生成物側 (右側) に移動します。
- 4 誤り。 $\Delta_f H^\circ < 0$ なので、この反応は発熱反応です。
- 5 誤り。平衡定数は温度に依存します。特に、この反応のような発熱反応では、温度が上がると平衡定数は小さくなります。

答：1

問 8-2 0.10 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液中における硫酸バリウムの溶解度を求めなさい。ただし、温度は 25 °C とし、同温度における硫酸バリウムの溶解度積を $1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$ とし、硫酸バリウムの溶解による溶液の体積変化は無視できるものとする。
(第 107 回薬剤師国家試験 問 4 改変)

解説

この問題を解くために、以下の手順で計算を進めます。

- (1) 硫酸バリウム (BaSO_4) の溶解平衡式を書きます。
- (2) 溶解度積の式を立てます。
- (3) 共通イオン効果を考慮して計算します。

(1) 溶解平衡式



(2) 溶解度積の式

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

(3) 計算

0.10 mol/L Na_2SO_4 溶液中では、 $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.10 \text{ mol/L}$

BaSO_4 の溶解度 $x \text{ mol/L}$ とすると、

$$K_{sp} = x^2 = 1.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}^2$$

$$x = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

硫酸バリウムの溶解度は、0.10 mol/L と比較して非常に小さいため、

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.10 + 1.0 \times 10^{-5} \approx 0.10 \text{ mol/L}$$

と近似できます。

よって、硫酸ナトリウム中の硫酸バリウムの溶解度 $y \text{ mol/L}$ を溶解度積の式

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10}$$

$$1.0 \times 10^{-10} = y \times 0.10$$

変形して、

$$y = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

したがって、BaSO₄の溶解度は、 1.0×10^{-9} mol/L となります。

共通するイオン SO₄²⁻によって溶解度が小さくなっていることがわかります。

答： 1.0×10^{-9} mol/L

第9章

練習問題 解答

問 9-1 0.5 mol/L の硫酸 H₂SO₄水溶液がある。この溶液中の H⁺の濃度が 0.9 mol/L であるとき、硫酸の電離度 α を求めなさい。

解説

硫酸は強酸ですが、1分子の硫酸から2つの H⁺イオンが生成されます。したがって、電離反応は次のようになります。



元の硫酸の濃度は 0.5 mol/L ですが、H⁺の濃度は 0.9 mol/L です。電離度 α は次のように計算します。

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{2[\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{0.9}{2 \cdot 0.5} = 0.9$$

答：電離度 α は、0.9 (または 90%)

問 9-2 弱酸 HA の電離平衡は以下のようになる。水溶液中の HA の電離度は 0.05 である。HA の初濃度が 0.1 mol/L だった場合、平衡時の [H₃O⁺] はモル濃度を求めなさい。



解説

電離度は、電離した分子の数を全体の分子の数で割った値です。HA の電離度が 0.05 なので、HA の初濃度が 0.1 mol/L の場合、電離した HA の濃度は、

$$0.1 \text{ mol/L} \times 0.05 = 0.005 \text{ mol/L}$$

になります。

電離した HA の濃度は [H₃O⁺] と等しいので、

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.1 \text{ mol/L} \times 0.05 = 0.005 \text{ mol/L}$$

答：0.005 mol/L

問 9-3 0.1 mol/L のメチルアミン水溶液の pH を求めなさい。ただし、25 °Cにおけるメチルアミンの $pK_b = 3.36$ である。また、 $\log_{10} 2 = 0.301$ とする。

解説

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log_{10} c) \text{ から、} \\ \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2}(3.36 - \log_{10} 0.1) = 14 - \frac{1}{2}(3.36 - \log_{10} 10^{-1}) = 14 - \frac{1}{2}(3.36 - (-1)) \\ &= 14 - \frac{1}{2} \times 4.36 = 14 - 2.18 = 11.82 \end{aligned}$$

したがって、0.1 mol/L メチルアミン水溶液の pH は 11.82 です。

答 : 11.82

問 9-4 弱塩基 B の塩基解離定数 $K_b = 1.0 \times 10^{-5}$ である。0.1 mol/L の B 水溶液の pH を求めなさい。

解答

$$\begin{aligned} \text{p}K_b &= -\log_{10} K_b \text{ から、} \\ \text{p}K_b &= -\log_{10} 1.0 \times 10^{-5} = 5 \\ \text{pOH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_b - \log_{10} c) \text{ から、} \\ \text{pOH} &= \frac{1}{2}(5 - \log_{10} 0.1) = \frac{1}{2}(5 - \log_{10} 10^{-1}) = \frac{1}{2}(5 - (-1)) = \frac{1}{2} \times 6 = 3 \end{aligned}$$

となります。

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$ から、pH を求めます。

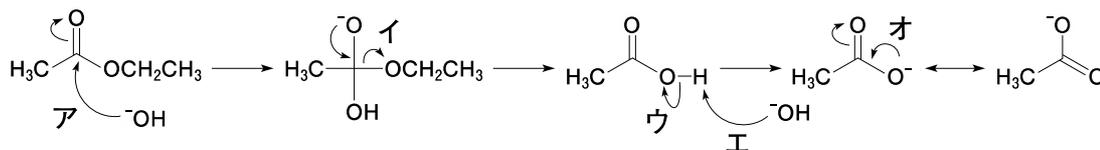
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3 = 11$$

したがって、0.1 mol/L B 水溶液の pH は 11 です。

答 : 11

国試にチャレンジ 解答

問 9-1 エステルの加水分解の反応機構における電子対の動きを表す矢印のうち、塩基の動きを示すのはどれか。1つ選べ。(第 106 回薬剤師国家試験 問 9)



きを示すのはどれか。1つ選べ。(第 106 回薬剤師国家試験 問 9)

- 1 ア 2 イ 3 ウ 4 エ 5 オ

解説

ブレンステッド・ローリーの定義における塩基とは、 H^+ を受け取ることができる物質の総称である。 H^+ を受け取っているのは、エの矢印の ^-OH であるため、ア～オのうち、塩基の働きを示しているのはエである。

答：4

問 9-2 0.010 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の pH を求めなさい。ただし、水のイオン積 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ とする。(第 107 回薬剤師国家試験 問 1 改変)

解説

水酸化ナトリウム NaOH は強塩基であり、水溶液中で完全に電離すると仮定します。NaOH の濃度から $[OH^-]$ を求めます。

$$[OH^-] = 0.010 \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-2}$$

水のイオン積の式を使用して、 $[H^+]$ を求めます。

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-2}} = 1 \times 10^{-12}$$

pH を計算します。

$$pH = -\log_{10}[H^+] = -\log_{10}(1 \times 10^{-12}) = -(-12) = 12$$

したがって、0.010 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の pH は 12 です。

答：12

問 9-3 25 °Cにおける 0.01 mol/L 安息香酸の pH を求めなさい。ただし、安息香酸の $pK_a = 4.2$ (25 °C) とする。(第 109 回薬剤師国家試験 問 5 改変)

解説

安息香酸の pK_a は 4.2 (25 °C) と問題文に示されています。また、0.01 mol/L の濃度での pH を求めるため、次の式を使用します。

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log_{10} c)$$

ここで、 c は酸の初期濃度です。

上式に、問題文で与えられた情報 ($pK_a = 4.2$ 、安息香酸の濃度 $0.01 \text{ mol/L} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) を代入します。

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log_{10} c) = \frac{1}{2}(4.2 - \log_{10}(1 \times 10^{-2})) = \frac{1}{2}(4.2 - (-2)) = \frac{1}{2} \times 6.2 = 3.1$$

したがって、25℃における 0.01 mol/L 安息香酸の pH は 3.1 です。

答：3.1

問 9-4 弱酸性薬物の水溶液の pH が、その薬物の pKa より 2 高いとき、水溶液中の薬物の分子形：イオン形の存在比を求めなさい。
(第 98 回薬剤師国家試験 問 50 改)

解答

弱酸性薬物の水溶液の pH がその薬物の pKa より 2 高い場合、分子形（非イオン型）とイオン形の存在比を求めるには、ヘンダーソン・ハッセルバルヒ式を使用します。

ヘンダーソン・ハッセルバルヒ式

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\text{イオン形}}{\text{分子形}}\right)$$

条件：

問題文から、 $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$

上式に代入すると、

$$\text{p}K_a + 2 = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\text{イオン形}}{\text{分子形}}\right)$$

この式から、

$$\log\left(\frac{\text{イオン形}}{\text{分子形}}\right) = 2$$

両辺を指数化すると、

$$\frac{\text{イオン形}}{\text{分子形}} = 10^2 = 100$$

結論

分子形：イオン形 = 1：100

答：分子形：イオン形の存在比は 1：100

第 10 章

練習問題 解答

問題 10-1 (1) MnO_4^- （過マンガン酸イオン）中のマンガン Mn の酸化数を求めなさい。
(2) H_2S 中の硫黄 S の酸化数を求めなさい。

解説

(1) MnO_4^- は -1 の電荷をもつイオンなので、全体の酸化数の和は -1 です。

酸素 O の酸化数は -2 で、4 個ありますので、合計は $-2 \times 4 = -8$ です。

全体の和が -1 になるように、Mn の酸化数を x と置くと、

$$x + (-8) = -1$$

となります。変形して、

$$x = -1 + 8 = +7$$

答： MnO_4^- のマンガン Mn の酸化数は $+7$ です。

(2) H_2S は電荷をもたない化合物なので、全体の酸化数の和は 0 です。

水素原子 H の酸化数は $+1$ で 2 個ありますので、合計は $(+1) \times 2 = +2$ です。

全体の和が 0 になるように、S の酸化数を x と置くと、

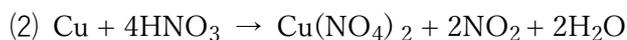
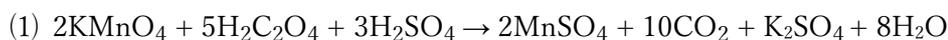
$$(+1) \times 2 + x = 0$$

となります。変形して、

$$x = 0 - 2 = -2$$

答： H_2S の硫黄 S の酸化数は -2 です。

問 10-2 (1)と(2)の化学反応式において、下線で示す原子は酸化されたか、還元されたかを酸化数の変化から答えなさい。



解説

(1) まず、反応前後の Mn (マンガン) の酸化数を求めます。

最初に、反応前における KMnO_4 中の Mn の酸化数を求めます。

K の酸化数： $+1$ 、O の酸化数： $-2 \times 4 = -8$ 、Mn の酸化数を x とすると、

$$(+1) + x + (-8) = 0$$

変形して、

$$x = +8 - 1 = +7$$

となります。

次に、反応後における MnSO_4 中の Mn の酸化数を求めます。

S の酸化数： $+6$ 、O の酸化数： $-2 \times 4 = -8$ 、Mn の酸化数を y とすると、

$$y + 6 + (-8) = 0$$

変形して、

$$y = +8 - 6 = +2$$

となります。酸化数の変化を確認します。

Mn の酸化数: $+7 \rightarrow +2$ に減少していますので、Mn は還元されています。

答： Mn (マンガン) 原子は還元されました。

(2) まず、反応前後の Cu (銅) の酸化数を求めます。

反応前の Cu は単体ですから、酸化数は 0 です。

次に、反応後における $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 中の Cu (銅) の酸化数を求めます。

N の酸化数：+5 (HNO_3 中の N と同じ)、O の酸化数： $-2 \times 6 = -12$ 、Cu の酸化数を x とすると、

$$x + 2(+5) + (-12) = 0$$

変形して、

$$x = +12 - 10 = +2$$

酸化数の変化を確認します。

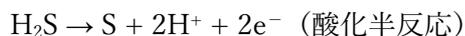
Cu の酸化数は、 $0 \rightarrow +2$ に増加しているため、Cu は酸化されています。

答：Cu (銅) 原子は酸化されました。

問 10-3 塩素と硫化水素が反応したときの酸化還元反応についての化学反応式を書きなさい。

解説

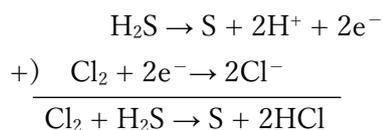
1. 半反応式の作成



2. 電子数の調整

両方の半反応式で電子の数が既に一致しています (2 電子)。したがって、特別な調整は不要です。

3. 半反応式の結合



最後に、省略されているイオンを加えるのですがこの反応では省略されているイオンはないので酸化還元反応の化学反応式は、



となります。

答： $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + 2\text{HCl}$

国試にチャレンジ 解答

問 10-1 下線で示した元素の酸化数が+2 のものはどれか。1 つ選べ。

(第 101 回薬剤師国家試験問 7)

- 1 $\underline{\text{CrO}_3}$ 2 $\underline{\text{MnO}_2}$ 3 $\text{K}_3[\underline{\text{Fe}}(\text{CN})_6]$
 4 $\underline{\text{CuSO}_4}$ 5 $\underline{\text{Ag}_2\text{O}}$

解説

- Cr の酸化数の方程式を立てると、
Cr の酸化数 $+(-2) \times 3 = 0$ となり、Cr の酸化数 = **+6** と求まります。
- Mn の酸化数の方程式を立てると、
Mn の酸化数 $+(-2) \times 2 = 0$ となり、Mn の酸化数 = **+4** と求まります。
- Fe の酸化数の方程式を立てると、
 $(+1) \times 3 + \text{Fe の酸化数} + (-1) \times 6 = 0$ となり、Fe の酸化数 = **+3** と求まります。
- u の酸化数の方程式を立てると、
Cu の酸化数 $+(+6) + (-2) \times 4 = 0$ となり、Cu の酸化数 = **+2** と求まります。
- Ag の酸化数の方程式を立てると、
Ag の酸化数 $\times 2 + (-2) = 0$ となり、Ag の酸化数 = **+1** と求まります。
したがって、酸化数+2 は、**4 の CuSO_4** です。

答：4

問 10-2 窒素の酸化数が最も大きいのはどれか。1つ選べ。

(第 97 回薬剤師国家試験問 9)

- 1 一酸化二窒素 2 一酸化窒素 3 二酸化窒素
 4 亜硝酸 5 硝酸

解説

- 酸化二窒素 (N_2O) に含まれる窒素 N の酸化数は、N の酸化数 $\times 2 + (-2) = 0$ から、**+1**
- 一酸化窒素 (NO) に含まれる窒素 N の酸化数は、N の酸化数 $+(-2) = 0$ から、**+2**
- 二酸化窒素 (NO_2) に含まれる窒素 N の酸化数は、N の酸化数 $+(-2) \times 2 = 0$ から、**+4**
- 亜硝酸 (HNO_2) に含まれる窒素 N の酸化数は、 $(+1) + \text{N の酸化数} + (-2) \times 2 = 0$ から、**+3**
- 硝酸 (HNO_3) に含まれる窒素 N の酸化数は、 $(+1) + \text{N の酸化数} + (-2) \times 3 = 0$ から、**+5**
 したがって、酸化数が最も大きいのは、**5 の硝酸** です。

答：5

問 10-3 下線部で示した化合物のうち、塩素原子の酸化数が+1なのはどれか。1つ選べ。

(第 105 回薬剤師国家試験 問 8)

(a)次亜塩素酸ナトリウムは漂白剤として用いられる化合物の1つである。その水溶液に(b)塩酸を加えると(c)塩化ナトリウムを生じると同時に有毒な(d)塩素ガスを発生する。また、次亜塩素酸ナトリウムを40から50℃で保存すると、塩化ナトリウムおよび爆発性をもつ(e)塩素酸ナトリウムを生じる。

1 (a) 2 (b) 3 (c) 4 (d) 5 (e)

解説

(a) 次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)

電気陰性度：Na < Cl ですから、Na の酸化数は+1、ClO の酸化数は-1 となります。

また、ClO の酸化数は、塩素の酸化数 + (-2) = -1 なので、塩素の酸化数は+1 となります。

Na: +1、O: -2、Cl: +1

(b) 塩酸 (HCl)

電気陰性度：H < Cl ですから、塩素の酸化数は-1 となります。

H: +1、Cl: -1

(c) 塩化ナトリウム (NaCl)

電気陰性度：Na < Cl ですから、塩素の酸化数は-1 となります。

Na: +1、Cl: -1

(d) 塩素ガス (Cl₂)

電気陰性度が同じものどうしの化合物ですから、塩素の酸化数は0 となります。

Cl: 0 (単体元素の酸化数は0)

(e) 塩素酸ナトリウム (NaClO₃)

電気陰性度：Na < Cl ですから、Na の酸化数は+1、ClO₃ の酸化数は-1 となります。

また、ClO₃ の酸化数は、塩素の酸化数 + 3 × (-2) = -1 ですから、塩素の酸化数は+5 となります。

Na: +1、O: -2 × 3 = -6、Cl: +5

したがって、塩素原子の酸化数が+1 になるのは、(a)次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) です。

答：1

問 10-4 酸化還元反応と化学電池に関する記述のうち、正しいのはどれか。2 つ選べ。

(第 108 回薬剤師国家試験 問 93)

- 1 酸化還元反応において、電子を受け取るのは還元剤である。
- 2 コハク酸 (C₄H₆O₄) + FAD → フマル酸 (C₄H₄O₄) + FADH₂ の反応において、コハク酸は酸化剤である。
- 3 進行中の酸化還元反応の起電力は、Henderson-Hasselbalch の式で表すことができる。
- 4 電解質の濃度のみが異なる 2 つの半電池からなる化学電池 (濃淡電池) の標準起電力は 0 V である。

5 反応が自発的に進行している化学電池では、カソード（正極）で還元反応が起こる。

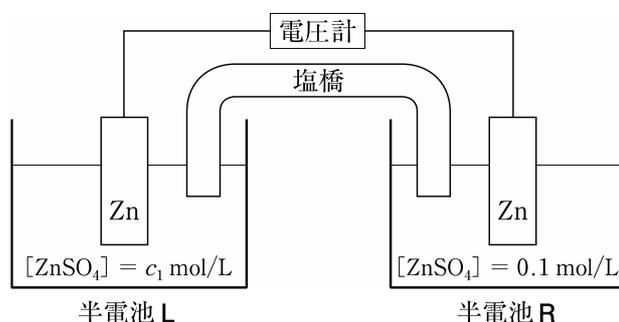
解説

- 1 誤り。電子を受け取るのは酸化剤です。還元剤は電子を与える側です。
- 2 誤り。この反応では、コハク酸が電子を失って酸化され、FAD が電子を受け取って還元されます。したがって、コハク酸は還元剤（電子供与体）です。
- 3 誤り。起電力はネルンストの式で表されます。Henderson-Hasselbalch の式は pH と緩衝液の関係を表す式です。
- 4 正しい。濃淡電池の標準状態（両方の溶液が標準状態）では、電極電位の差がないため、標準起電力は 0 V になります。
- 5 正しい。自発的に進行している化学電池では、アノード（負極）で酸化反応が、カソード（正極）で還元反応が起こります。

したがって、正しい記述は 4 と 5 です。

答：4 と 5

問 10-5 生体における膜電位の原理を理解するためには、濃淡電池の作動原理を知ることが必要である。電解質として用いる硫酸亜鉛の濃度のみが異なる 2 つの亜鉛半電池を塩橋でつな



いだ化学電池の模式図を以下に示す。標準圧力下、298 K において半電池 R の硫酸亜鉛の初濃度を 0.1 mol/L、半電池 L の硫酸亜鉛の初濃度を c_1 mol/L とする。

なお、亜鉛半電池の反応は次式で表される (E° は標準電位を表す)。



また、硫酸亜鉛は水中では完全に電離し、その活量は濃度に等しいとする。この場合の亜鉛半電池の電極電位 E (単位 V) は温度 298 K では次式で表される。

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{2} \log_{10}[\text{Zn}^{2+}]$$

この化学電池に関する記述のうち、正しいのはどれか。2 つ選べ。

(第 105 回薬剤師国家試験 問 100)

- 1 この電池はダニエル電池である。

- 2 $c_1 = 0.01$ のとき、半電池 L がアノード（負極）となる。
- 3 この電池の標準起電力は 0 V である。
- 4 半電池 L と半電池 R の硫酸亜鉛濃度が等しくなった状態の起電力は -0.76 V である。
- 5 $c_1 = 0.01$ のとき、この電池の起電力は約 $+0.059$ V である。

解説

- 1 誤り。これは濃淡電池であり、ダニエル電池ではありません。ダニエル電池は異なる金属（通常は亜鉛と銅）を使用します。
- 2 正しい。亜鉛電極で構成された濃淡電池では、濃度の薄い電極で酸化反応、濃度の濃い電極で還元反応が認められます。電池において酸化反応が認められる電極を負極（アノード）といい、還元反応が認められる電極を正極（カソード）といいます。
- 3 正しい。濃淡電池の標準起電力は 0 V です。これは両方の半電池が標準状態（1 mol/L）の場合を指します。
- 4 誤り。半電池 L と R の濃度が等しくなった場合、起電力は 0 V になります。 -0.76 V は亜鉛の標準電極電位であり、濃淡電池の起電力ではありません。
- 5 誤り。電池の起電力は、下記の式で求めることができます。

$$\begin{aligned}
 E &= \left(E^\circ + \frac{0.059}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{正極}} \right) - \left(E^\circ + \frac{0.059}{2} \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{負極}} \right) \\
 &= \frac{0.059}{2} (\log_{10} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{正極}} - \log_{10} [\text{Zn}^{2+}]_{\text{負極}}) = \frac{0.059}{2} \times \left(\log_{10} \frac{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{正極}}}{[\text{Zn}^{2+}]_{\text{負極}}} \right) \\
 &= 0.0295 \times \left(\log_{10} \frac{0.1}{0.01} \right) = 0.0295 \times \log_{10} 10 = 0.0295 \text{ V}
 \end{aligned}$$

これらのことから、 $c_1 = 0.01$ のとき、この電池の起電力は $+0.0295$ V です。

答：2 と 3

第 11 章

練習問題 解答

問 11-1 ある反応の初速度を異なる初濃度で測定した結果、以下のデータが得られた。この反応次数を求めなさい。

解説

反応速度と濃度の関係は、 $v = k[A]^\alpha$

濃度が $0.05 \rightarrow 0.10$ 、 $0.10 \rightarrow 0.20$ と 2 倍になったときの速度の変化をみると、

$$\begin{aligned}
 \frac{2.4 \times 10^{-4}}{1.2 \times 10^{-4}} &= 2 \\
 \frac{4.8 \times 10^{-4}}{2.4 \times 10^{-4}} &= 2
 \end{aligned}$$

速度は 2 倍になっていますので、 $\alpha = 1$ となります。

したがって、この反応は **1 次反応** です。

答：1 次反応

問 11-2 ある酵素反応が 0 次反応に従い、基質の初濃度が 80 mmol/L、反応速度定数が 0.5 mmol/(L·min) である。反応開始から 1 時間後の基質濃度を求めなさい。

解説

0 次反応式 $C = -kt + C_0$ に、問題文で与えられている数値を代入します。

反応速度定数の単位が mmol/(L·min) ですから、1 時間を 60 分 (min) に直してから計算します。

$$C = -0.5 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{min}) \times 60 \text{ min} + 80 \text{ mmol}/\text{L} = -30 + 80 = 50 \text{ mmol}/\text{L}$$

答 : 50 mmol/L

問 11-3 0 次反応に従う薬物の分解において、初濃度 200 mg/L の薬物が 10 時間後に 160 mg/L になった。この薬物の反応速度定数と、濃度が 0 になるまでの時間を求めなさい。

解説

まず、反応速度定数を求めます。

0 次反応式 $C = -kt + C_0$ から、 $k = \frac{C_0 - C}{t}$ に変形できます。

この式に問題文で与えられた数値を代入して、速度反応定数 k を求めます。

$$\text{反応速度定数 } k = \frac{200 - 160}{10} = \frac{40}{10} = 4 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$$

次に、 $C = -kt + C_0$ を変形して、濃度が 0 になるまでの時間 t を求めます。

$$t = \frac{C_0 - C}{k} = \frac{200 \text{ mg}/\text{L} - 0 \text{ mg}/\text{L}}{4 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})} = \frac{200}{4} = 50 \text{ h}$$

答 : 速度反応定数 k は 4 mg/(L·h)、濃度が 0 になるまでの時間は 50 時間

問 11-4 ある抗生物質の血中濃度が一次反応に従って減少する。この抗生物質の初期血中濃度が 80 mg/L で、6 時間後に血中濃度が 40 mg/L になった。反応速度定数と半減期を求めなさい。ただし、 $\ln 2 = 0.693$ とする。

解説

まず、反応速度定数を求めます。

1 次反応式 $\ln C = -kt + \ln C_0$ から、 $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ と変形できます。

$$\ln \frac{80 \text{ mg}/\text{L}}{40 \text{ mg}/\text{L}} = k \times 6 \text{ h}$$

$$k = \frac{\ln 2}{6} = \frac{0.693}{6} = 0.116/\text{h}$$

$$\ln C = -kt + \ln C_0$$

次に、半減期を $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$ から求めます。

$$t_{1/2} \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{\frac{0.693}{6}} = 0.693 \times \frac{6}{0.693} = 6/\text{h}$$

答：速度反応定数 k は $0.116/\text{h}$ 、半減期は 6 時間

問 11-5 1 次反応に従う薬物の血中濃度が、2 時間で初濃度の 70 % になった。この薬物の反応速度定数と半減期を求めなさい。ただし、 $\ln 7 = 1.946$ 、 $\ln 10 = 2.303$ とする。

解説

まず、反応速度定数を求めます。

1 次反応式 $\ln C = -kt + \ln C_0$ から、 $\ln \frac{C_0}{C} = kt$ と変形できます。

$$\ln \frac{100\%}{70\%} = k \times 2 \text{ h}$$

$$\ln \frac{10}{7} = k \times 2 \text{ h}$$

$$k = \frac{\ln 10 - \ln 7}{2} = \frac{2.303 - 1.946}{2} = \frac{0.357}{2} = 0.179/\text{h}$$

次に、半減期を $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$ から求めます。

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{0.179} = 3.9 \text{ h}$$

答：速度反応定数 k_e は $0.179/\text{h}$ 、半減期は 3.9 時間

問 11-6 2 つの薬物 A、B が反応して生成物 C を形成する 2 次反応を考える。反応速度定数が $0.02 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ で、A と B の初濃度がともに 0.5 mol/L の場合、反応開始から 100 秒後の A の濃度を求めなさい。

解説

2 次反応式 $\frac{1}{C} = kt + \frac{1}{C_0}$ から、

$$\frac{1}{C} = 0.02 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) \times 100 + \frac{1}{0.5 \text{ mol/L}} = 2 + 2 = 4$$

したがって、

$$C = \frac{1}{4} = 0.25 \text{ mol/L}$$

答： 0.25 mol/L

問 11-7 ある 2 次反応の半減期が初濃度 0.1 mol/L のとき 200 秒であった。この反応の反応速度定数を求め、初濃度が 0.2 mol/L の場合の半減期を計算しなさい。

解説

$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$ から、

$$200 \text{ s} = \frac{1}{k \times 0.1 \text{ mol/L}}$$

$$k = \frac{1}{200 \times 0.1} = \frac{1}{20} = 0.05 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

次に、初濃度が 0.2 mol/L の場合の半減期を求めます。

$$t_{1/2} = \frac{1}{0.05 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s}) \times 0.2 \text{ mol/L}} = \frac{1}{0.01} = 100 \text{ s}$$

答：反応速度定数は 0.05 L/(mol·s)、初濃度が 0.2 mol/L の場合の半減期は 100 秒

国試にチャレンジ 解答

問 11-1 ある液剤を 25 °C で保存すると、1 次速度式に従って分解し、100 時間後に薬物含量が 96.0 % に低下していた。この薬物の有効性と安全性を考慮すると、薬物含量が 90.0 % までは投与が可能である。この液剤の有効期間は何日か求めなさい。ただし、 $\log 2 = 0.301$ 、 $\log 3 = 0.477$ とする。
(第 100 回薬剤師国家試験 問 180 改変)

解説

この問題で与えられているのが常用対数ですから、常用対数型の 1 次反応式

$$\log C = \frac{kt}{2.303} + \log C_0 \quad \cdots \textcircled{1}$$

を利用して計算します。

問題文で与えられた数値を上式に代入します。

$$\log 0.96C_0 = \log C_0 - \frac{100k}{2.303}$$

変形して、

$$\begin{aligned} \frac{100k}{2.303} &= \log C_0 - \log 0.96C_0 = \log \frac{C_0}{0.96C_0} = \log \frac{100}{96} = \log 100 - \log(32 \cdot 3) \\ &= 2 - \log(2^5 \cdot 3) = 2 - (\log 2^5 + \log 3) = 2 - 5 \log 2 - \log 3 \\ &= 2 - 5 \cdot 0.301 - 0.477 = 0.018 \end{aligned}$$

反応速度定数 k の式に変形して、

$$k = 0.018 \cdot \frac{2.303}{100} = 0.00041454 = 4.15 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$$

となります。上記で求めた k を用いて、薬物含量が 100 % から 90.0% になるのに要する時間を計算します。

$$\log 0.9C_0 = \log C_0 - \frac{4.15 \times 10^{-4}t}{2.303}$$

変形して、

$$\begin{aligned} \frac{4.15 \times 10^{-4}t}{2.303} &= \log C_0 - \log 0.9C_0 = \log \frac{C_0}{0.9C_0} = \log \frac{10}{9} = \log 10 - \log 9 = 1 - \log 3^2 \\ &= 1 - 2 \log 3 = 1 - 2 \cdot 0.477 = 0.046 \end{aligned}$$

時間 t の式に変形して、

$$t = 0.046 \cdot \frac{2.303}{4.15 \times 10^{-4}} = 0.02553 \times 10^4 = 255.3 \text{ h}$$

問題文では、日数が問われていますから、

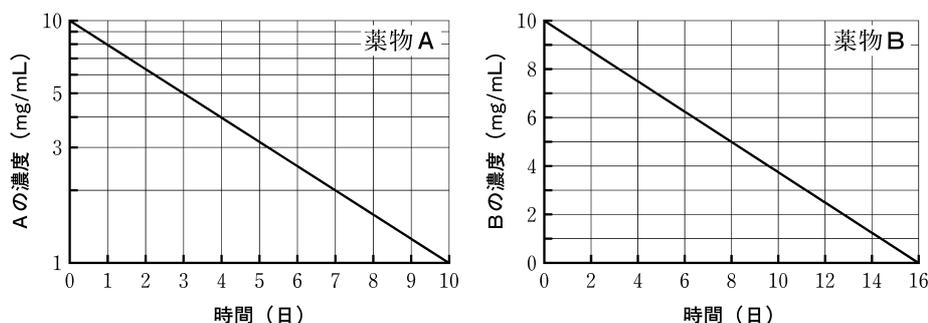
$$t = \frac{255.3}{24} = 10.6475 \approx 10 \text{ 日}$$

有効期間ですので、得られた数値は四捨五入せず、切り捨てます。

答：10 日

問 11-2 25 °C の水溶液中における薬物 A および薬物 B の濃度を経時的に測定したところ、下図のような結果を得た。次に、両薬物について同一濃度 (C_0) の水溶液を調製し、25 °C で保存したとき、薬物濃度が $C_0/2$ になるまでに要する時間が等しくなった。 C_0 (mg/mL) 求めなさい。

(第 102 回薬剤師国家試験 問 174 改変)



解説

薬物 A は片対数グラフで、A の濃度と時間の関係が直線になっていますから、1 次反応だとい
うことがわかります。

また、薬物 B はリニアな通常のグラフで、B の濃度と時間の関係が直線になっていますから、
0 次反応だということがわかります。

薬物 A の半減期はグラフから、3 h と読み取れます。

また、薬物 B の半減期はグラフから、8 h と読み取れます。

ここから、薬物 B の薬物消失時間 k を求めます。

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \text{ から、} k = \frac{C_0}{2 \cdot t_{1/2}} = \frac{10}{2 \times 8} = \frac{10}{16} = 0.625$$

薬物 A は 1 次反応ですから、半減期は初濃度に関係なく一定です。

ですから、常に初濃度に関係なく半減期は 3 h です。

したがって、薬物 B の半減期が 3 日になる初濃度を求めればよいことになります。

$$3 = \frac{C_0}{2 \times 0.625} = \frac{C_0}{1.25}$$

変形して、 $C_0 = 3 \times 1.25 = 3.75 \text{ mg/dL}$

答：3.75 mg/dL

問 11-3 1次反応に従う薬物 800 mg をヒトに単回静脈内投与したところ、投与直後の血中濃度は 40 µg/mL、投与 6 時間後の血中濃度は 5 µg/mL であった。この薬物の反応速度定数 (h^{-1}) を求めなさい。

(第 107 回薬剤師国家試験 問 45 改変)

解説

問題文に「投与直後の血中濃度は 40 µg/mL、投与 6 時間後の血中濃度は 5 µg/mL であった」とありますから、6 時間後に、40 µg/mL → 5 µg/mL と $\frac{1}{8} = \left(\frac{1}{2}\right)^3$ になっています。したがって、半減期 $t_{1/2} = 2$ 時間となります。

反応速度定数 $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ から、
$$k = \frac{\ln 2}{2} = \frac{0.693}{2} = 0.35/h$$
 となります。

答 : 0.35/h

問 11-4 反応速度の温度依存性に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

(第 108 回薬剤師国家試験 問 94)

- 1 アレニウス式は、温度と平衡定数の関係を表している。
- 2 0 次反応にはアレニウス式は適用できない。
- 3 アレニウス式に従う反応の場合、アレニウスプロットでは右上がりの直線が得られる。
- 4 2 つの反応のアレニウスプロットの傾きが等しい場合、その 2 つの反応の活性化エネルギーは等しい。
- 5 アレニウスプロットの傾きの絶対値が大きい反応ほど、反応速度に与える温度の影響が大きい。

解説

アレニウス式は、 $k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$ で表されます。

- 1 誤り。アレニウス式は、 $k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}}$ で表されます。したがって、アレニウス式は、絶対温度と反応速度定数の関係を表しています。
- 2 誤り。アレニウス式は、反応次数に関係なく適用することができますので、0 次反応に適用できます。
- 3 誤り。アレニウスプロットとは、縦軸に反応速度定数の自然対数 ($\ln k$) を、横軸に絶対温度の逆数 ($\frac{1}{T}$) をとったグラフです。アレニウス式に従う反応の場合、傾きが $-\frac{E_a}{R}$ (E_a : 活性化エネルギー、 R : 気体定数) の右下がりの直線が得られます。

- 4 **正しい**。アレニウスプロットの傾きは、 $-\frac{E_a}{R}$ であり、 R は定数であることから、アレニウスプロットの傾きが等しい場合、その2つの反応の活性化エネルギーは等しくなります。
- 5 **正しい**。アレニウスプロットの傾きの絶対値が大きい反応ほど、温度が変化することで反応速度定数が大きく変化する。そのため、アレニウスプロットの傾きの絶対値が大きい反応ほど、反応速度に与える温度の影響が大きくなります。

答：4と5

第12章

国試にチャレンジ 解答

問12-1 同圧下で沸点が最も高いのはどれか。1つ選べ。

(第109回薬剤師国家試験 問6改)

- 1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$
 4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ 5 $(\text{CH}_3)_4\text{C}$

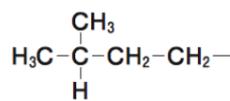
解説

同じ直鎖アルカンの場合、炭素数の多いアルカンほど沸点は高くなります。そのため、(1)より(2)の沸点が高くなります。また、同じ炭素数のアルカンと比較すると、枝分かれのないアルカンのほうが高い沸点を示します。これらの理由から、直鎖の(2)ペンタンの沸点が最も高くなります。

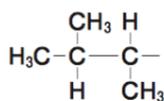
答：2

問12-2 2-メチルブチル基を表す構造式はどれか。1つ選べ。

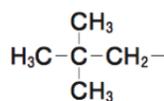
(第103回薬剤師国家試験 問6改)



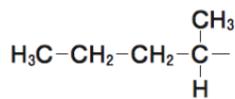
1



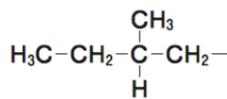
2



3



4



5

解説

メチルブチル基は、ブチル基(4つの炭素原子をもつ直鎖アルキル基)にメチル基(CH_3-)が結合した構造をもつ有機化合物の置換基です。

メチルプロピル基は、プロピル基 (3つの炭素原子をもつ直鎖アルキル基) にメチル基 (CH₃-) が結合した構造をもつ有機化合物の置換基です。

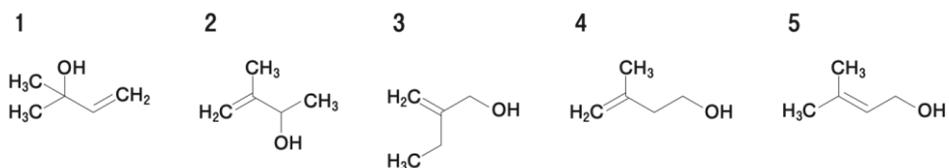
他の原子や原子団とつながる炭素原子を1番として、もっとも長い炭素鎖を母体として命名します。

- 1 3-メチルブチル基 2 1,2-ジメチルプロピル基 3 2,2-ジメチルプロピル基
4 1-メチルブチル基 5 2-メチルブチル基

答: 5

問 12-3 3-メチルブタ-2-エン-1-オール (IUPAC 命名法) はどれか。1つ選べ。

(第 107 回薬剤師国家試験 問 6 改)



解説

ヒドロキシ基が結合したもっとも長い炭素鎖を母体として、アルコールの番号がもっとも小さくなるように命名します。

- 1 2-メチルブタ-3-エン-2-オール
2 3-メチルブタ-3-エン-2-オール
3 2-メチレンブタン-1-オール
4 3-メチルブタ-3-エン-1-オール
5 3-メチルブタ-2-エン-1-オール

答: 5