

大阪公立大 サンプル問題

- 1 問1 (1) ア. 質量モル濃度 イ. モル凝固点降下 ウ. 電離 エ. 低く
 エ. モル濃度 カ. ファントホッフ

(2) $\Delta T = k_f \cdot m$ に数値を代入

$$0.37 = 1.85 \times \frac{\frac{2.4}{M}}{\frac{200}{1000}}$$

$$M = \frac{1.85 \times 2.4 \times 5}{0.37 \times 0.2} = 60 = 6.0 \times 10$$

(3) $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ に注意

$$\Delta T = 1.85 \times \frac{\frac{2.0}{58.5} \times 2}{\frac{200}{1000}} = \frac{1.85 \times 2 \times 2 \times 5}{58.5} = \frac{37}{58.5} = 6.3 \times 10^{-1} \quad (\text{K})$$

(4) $\Pi = CRT$ の式に数値を代入

$$\Pi = \frac{2}{\frac{1000}{500}} \times 0.3 \times 10^3 \times (273 + 27) = \frac{2}{500} \times 0.3 \times 10^3 \times 300 = 9.96 \times 10^2 = 1.0 \times 10^3 \quad (\text{Pa})$$

問2 (1) 表1より 条件1, 2と比較すると A_2 の濃度が正反応の速度と比例していることが読みとれる
 条件2, 3より 正反応の速度は B_2 の濃度にも比例している。正反応の速度 v_1 は

$$v_1 = R_1 [A_2] [B_2] \quad (R_1 \text{ は正反応の反応速度定数})$$

ここに条件1の数値を代入

$$1.0 \times 10^{-2} = R_1 \times 2.0 \times 2.0 \quad R_1 = 2.5 \times 10^{-3}$$

単位について。左辺の単位は $\text{mol/L}\cdot\text{s}$ だから、これを $(\text{mol/L})^2$ で割って $\text{L/mol}\cdot\text{s}$

逆反応について 条件4, 5より AB の濃度の2乗に比例しているため、同様に

$$v_2 = R_2 [AB]^2$$

$$4.0 \times 10^{-4} = R_2 \times 2.0^2 \quad R_2 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ L/mol}\cdot\text{s}$$

(2) 平衡時 $v_1 = v_2$ が成立するので $R_1 [A_2] [B_2] = R_2 [AB]^2$

$$\text{これを整理して} \quad \frac{R_1}{R_2} = \frac{[AB]^2}{[A_2][B_2]} = \frac{2.5 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-4}} = 2.5 \times 10$$

(3) $T_2(\text{K})$ のときの反応速度定数を R_1', R_2' とし

$$5.0 \times 10^{-3} = R_1' \times 1.0 \times 1.0$$

$$R_1' = 5.0 \times 10^{-3}$$

$$5.0 \times 10^{-3} = R_2' \times 2.0^2$$

$$R_2' = 1.25 \times 10^{-3}$$

$$\text{したがって } K' = \frac{R_1'}{R_2'} = \frac{5.0}{1.25} = 4.0$$

※	A_2	B_2	\rightleftharpoons	$2AB$
	1	1		
Δ	-x	-x		2x
	1-x	1-x		2x

こちらの式を平衡の式に代入

$$4.0 = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} \quad \therefore x = \frac{1}{2}$$

$$[AB] = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1.0 \text{ mol/L}$$

(4) 触媒を加えたとき、平衡定数は変わらない。

触媒使用時、温度 T_2 での反応速度定数を R_1'', R_2'' とすると $\frac{R_1''}{R_2''} = 4.0$

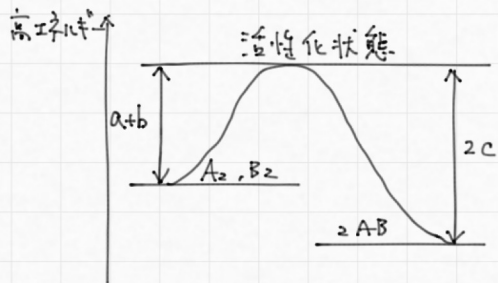
$$\text{また } R_1'' = R_1 \times 1.5 \text{ より } R_2'' = \frac{1}{4} R_1'' = \frac{1.5}{4} \times 2.5 \times 10^{-3} = \frac{3.75}{4} \times 10^{-3} \quad \text{これは } R_2 \text{ の } \frac{3.75}{4} = 9.4 \text{ 倍}$$

$$(t) \quad (i) \quad K_1 = \frac{R_1}{R_2} \Rightarrow K_3 = \frac{xR_1}{yR_2} = \frac{x}{y} K_1 \quad K_3 = \frac{x}{y} K_1$$

(ii) $x < y$ のとき. $K_3 < K_1$

平衡の式 $K = \frac{[CAB]^2}{[A_2][B_2]}$ より, これは平衡が左に片寄ったことを示しており,

温度上昇によって平衡が左へ移動したことは, レーブリエの原理から, 左向きの反応(逆反応)が吸熱反応であることを示している

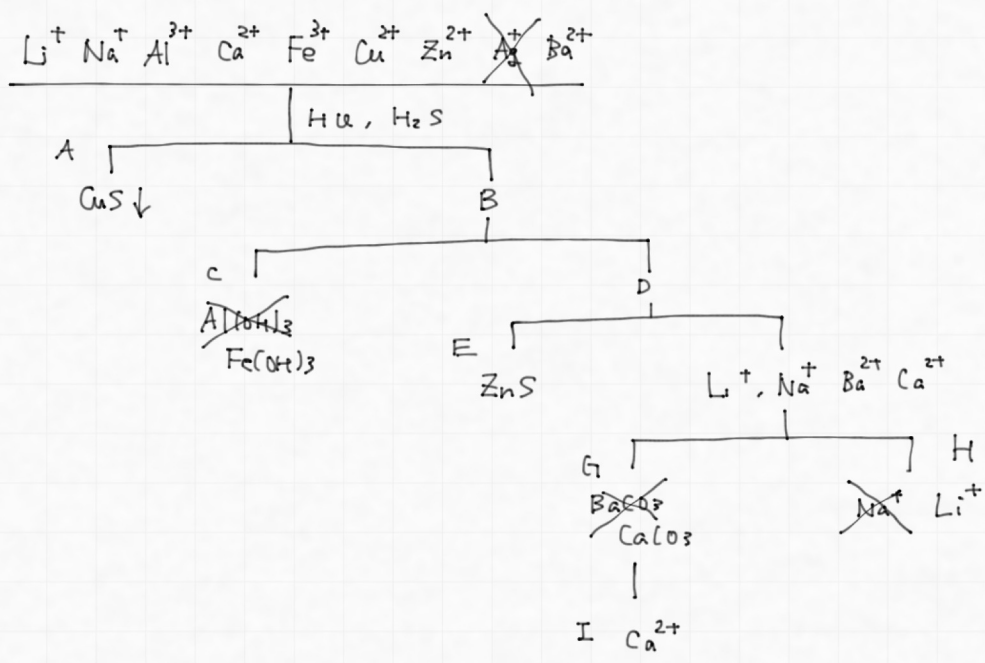


エネルギーの関係は左の通りであり

$$a+b < 2c \quad (i) \quad \text{が正しい}$$

2 候補 Li^+ Na^+ Al^{3+} Ca^{2+} Fe^{3+} Cu^{2+} Zn^{2+} Ag^+ Ba^{2+}

- (a) 希HClで酸性にしたときに沈殿が生じていないので Ag^+ は含まれていない。
 酸性下で H_2S を吹きこんで沈殿するのは Ag^+ が含まれていないので CuS
- (b) 希 HNO_3 を加えて加熱したのは H_2S による $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ とおぼろげに Fe^{3+} に戻した。
 NH_3 過剰で沈殿するのは $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 錯イオンとなるのは $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
 Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} は含まれていたとしても沈殿しない。
- (c) 沈殿が $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含むのは $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ となって溶けてしまう Al^{3+} は含まれておらず。
- (d) 塩基性下で H_2S を吹きこんで沈殿するのは ZnS
- (e) 炭酸塩が沈殿したのは BaCO_3 または CaCO_3
- (f) 弱酸遊離 $\text{BaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ または CaCO_3 で同様反応
- (g) Li が含まれていた (Na^+ はなかった)
- (h) Ca が含まれていた (Ba はなかった)



- (1) A CuS 黒色 C $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 赤褐色
 E ZnS 白色 G CaCO_3 白色

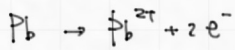
(2) ア Fe^{3+} イ Fe^{2+} ウ 還元 エ 酸化

(3) Fe^{3+} の検出 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は選択剤にないので
 オ KSCN ウ カ 血赤色 カ

(4) Li^+

問2

(1) 陽極は気体の発生に耐えられず溶け出す



Pb^{2+} は SO_4^{2-} と結びつき不溶性の塩を作る



(ii) 平衡時、溶解度積を用いて $K_S = [\text{Pb}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$

が成り立っている。飽和溶液では

$$[\text{Pb}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \text{ のため } K_S = 1.5^2 \times 10^{-8}$$

通電前 $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ だったから

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{1.5^2 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-2}} = 1.5^2 \times 10^{-6}$$

とたつたときに白色固体が析出し始める

体積が 0.1 L だったため Pb^{2+} が $1.5^2 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 溶け

出したときに白色固体が析出し始める = とき t_0 。それまでの時間を t とし

$$1.0 \times 10^{-3} \text{ (A)} \times t \times \frac{1}{9.6 \times 10^4} \times \frac{1}{2} = 1.5^2 \times 10^{-7}$$

$$t = 1.5 \times 1.5 \times 9.6 \times 2 \times 10^{-7} \times 10^4 \times 2 = 4.5 \times 9.6 = 43.2 = 43 \text{ 秒}$$

(2) (i) $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ の反応が起きている。

$$(ii) 96 \text{ 秒で生じた } \text{OH}^{-} \text{ は } 1.0 \times 10^{-3} \times 96 \times \frac{1}{9.6 \times 10^4} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

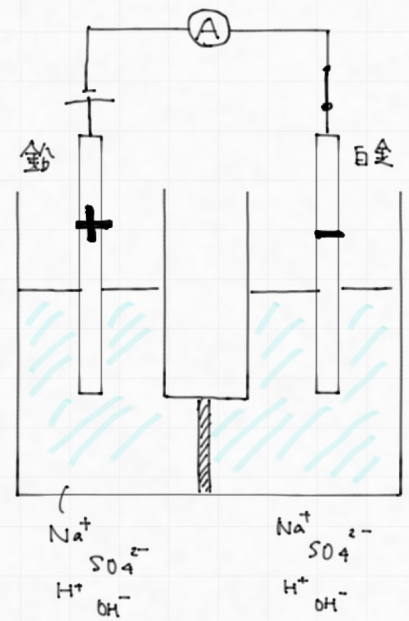
これを $\frac{1}{10}$ とし出して 1 L までうすめる。水の電離による OH^{-} の濃度は 10^{-7} mol/L

$$[\text{OH}^{-}] = c + 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L} = \frac{K_w}{[\text{H}^{+}]} = \frac{K_w}{c}$$

$$(iii) c + 1.0 \times 10^{-7} = \frac{10^{-14}}{c}$$

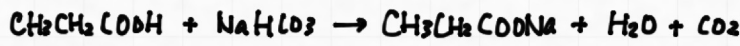
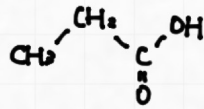
$$c^2 + 10^{-7}c - 10^{-14} = 0 \quad c = \frac{-10^{-7} + \sqrt{10^{-14} + 4 \times 10^{-14}}}{2} = \frac{\sqrt{5} - 1}{2} \times 10^{-7} = \frac{2.236 - 1}{2} \times 10^{-7}$$

$$= 6.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$



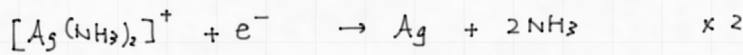
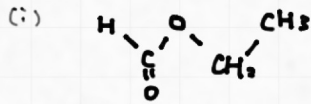
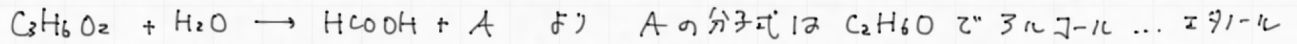
3

問1 (1) C-C-COOH

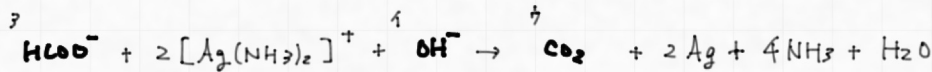


カルボキシル酸は炭酸より強い酸だから (17字)

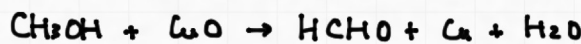
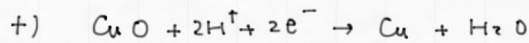
(2) Bはホルムアルデヒドの酸化で生じた酸なので "酸" HCOOH



両辺に 6H⁻ を1つずつ加えて調整

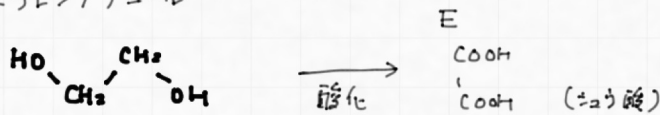


(3) 炭素数1だから Cは エタノール

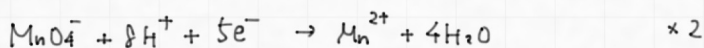
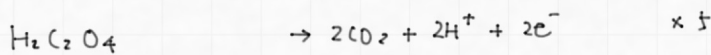


(4) Aはペットボトルの原料 ... ポリエチレンテレフタレート (PET) ... テレフタル酸 と エチレングリコール

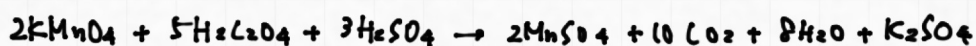
Dは エチレングリコール



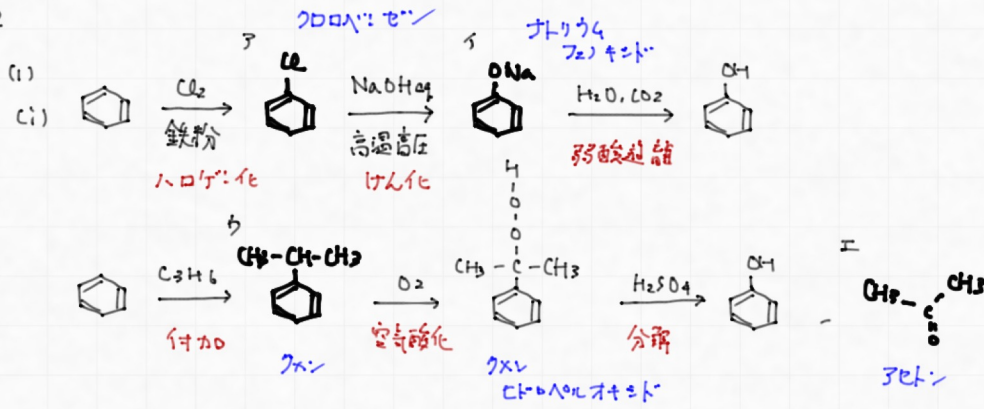
テレフタル酸 (H₂C₂O₄) は還元剤で、過マンガン酸カリウムにより酸化される



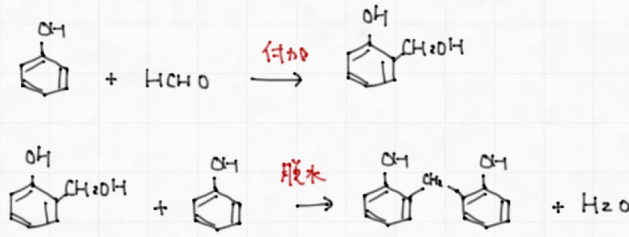
2K⁺, 3SO₄²⁻ を両辺に加える



問2



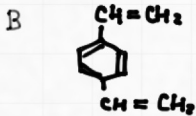
(ii) 加熱によって未反応の官能基の脱水反応が進むから (23字)



脱水反応は左のように段階的にすすむ (付加縮合という)

そのため未反応の -CH_2OH の部分が残りやすくなり、この部分の脱水がすすむことで硬化がすすむことになる。

(2) (i) p-ジビニルベンゼン (ii) 濃硫酸でスルホン化可



(iii) 5.2gのステレン (C_8H_8) の分子量 104 だから $\frac{5.2}{104} = 0.05 \text{ mol}$ に相当。

その40%にスルホ基が導入されたので $0.05 \times 40\% = 0.02 \text{ mol}$ のスルホ基が導入された。

0.2 mol/L の 硝酸ナトリウム 50 mL に $0.2 \times \frac{50}{1000} = 0.01 \text{ mol}$ の Na^+ が含まれ、これは全て H^+ と交換されたので、流出液の [H^+] は

$$[\text{H}^+] = 0.01 \div \frac{50}{1000} = 0.02 \text{ mol/L} \quad \text{pH} = -\log_{10} 2 \times 10^{-2} = 2 - \log_{10} 2 = 1.7$$

0.2 mol/L の NaNO_3 50 mL に $0.2 \times \frac{50}{1000} = 0.01 \text{ mol}$ の Na^+ が含まれるが、陽イオン交換樹脂中のスルホ基は 0.02 mol 分しかないので交換されたのは 0.02 mol の H^+。

$$[\text{H}^+] = 0.02 \div \frac{50}{1000} = 0.04 \quad \text{pH} = -\log_{10} 4 \times 10^{-2} = 2 - 2\log_{10} 2 = 1.4$$