

直前難関大化学

【1 回目】



問題

【1】

解答・解説

問1 沈殿物 C ; CuS ろ液 F に含まれる錯イオン ; $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 不溶物 G ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$
沈殿物 I ; $\text{Al}(\text{OH})_3$

問2 硫黄

問3 ろ液中に含まれる硫化水素を除去する。

問4 硫化水素によって還元されていた Fe^{2+} が酸化され, Fe^{3+} となった。

問5 ろ液 H に含まれる錯イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ は, 厳密には $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ と表され, 6 配位である。

答 6

問6 沈殿物 A は AgCl であるから, 硝酸塩は AgNO_3 である。 KCl 水溶液を 5.00mL 加えると AgCl が沈殿し始めるので, この時点で溶解平衡に達し, $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.80 \times 10^{-10}$ を満たす。 KCl 水溶液の濃度を $c[\text{mol/L}]$ とすると

$$\left(3.24 \times 10^{-5} \times \frac{10.0}{10.0 + 5.00} \right) \times \left(c \times \frac{5.00}{10.0 + 5.00} \right) = 1.80 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$
$$\therefore c = 2.5 \times 10^{-5} [\text{mol/L}]$$

答 $2.5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$

問7 求める体積 $x[\text{mL}]$ は, 以下の式を満たす。

$$\left(3.24 \times 10^{-5} \times \frac{10.0}{10.0 + x} \right) \times \left(2.5 \times 10^{-5} \times \frac{x}{10.0 + x} \right) = 1.80 \times 10^{-10} [\text{mol}^2/\text{L}^2]$$
$$\therefore x = 5.0, 20 [\text{mL}]$$

答 20mL

【配点のめやす】 18 点

問1 2 点

問2 2 点

問3 2 点

問4 3 点

問5 3 点

問6 3 点

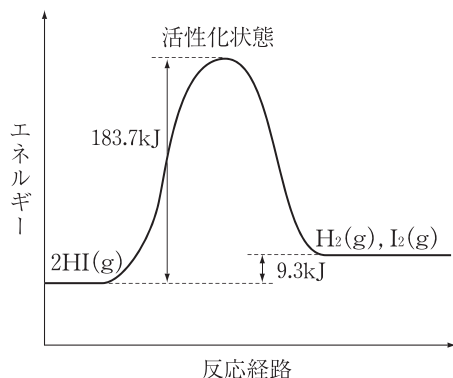
問7 3 点

【2】- I

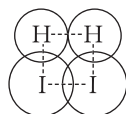
解答・解説

問1 活性化エネルギーを低下させるが、平衡定数は変化させない。

問2



問3 図示；



説明 反応物どうしが衝突し、不安定な活性錯体を形成している状態

問4 逆反応の活性化エネルギーは

$$183.7 - 9.3 = 174.4 \text{ [kJ]}$$

答 逆反応の反応熱 +9.3kJ

逆反応の活性化エネルギー 174.4kJ

$$\text{問5 } \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-\frac{E_2}{RT}}}{Ae^{-\frac{E_1}{RT}}} = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}, \quad \frac{E_1 - E_2}{RT} = \frac{25.2 \times 10^3}{8.31 \times 750} = 4.043 \doteq 4$$

$$\therefore \frac{k_2}{k_1} = e^4 \doteq 3^4 = 81$$

答 $\frac{k_2}{k_1}$ の概算；81

説明；活性化エネルギーが低下したため、反応速度定数が大きくなり、
反応速度が大きくなった。

問6 (Ⅱ)式について、両辺の自然対数をとると

$$\log_e k = \log_e A - \frac{E}{RT}$$

この式に、647K および 716K における値を代入すると

$$-9.34 = \log_e A - \frac{E}{8.31} \times 1.55 \times 10^{-3} \quad \cdots \cdots \text{①}$$

$$-5.98 = \log_e A - \frac{E}{8.31} \times 1.40 \times 10^{-3} \quad \cdots \cdots \text{②}$$

②式－①式より

$$3.36 = \frac{E}{8.31} \times 0.15 \times 10^{-3}$$

$$\therefore E = 1.86 \times 10^5 \text{ [J/mol]}$$

これを①式に代入して計算すると

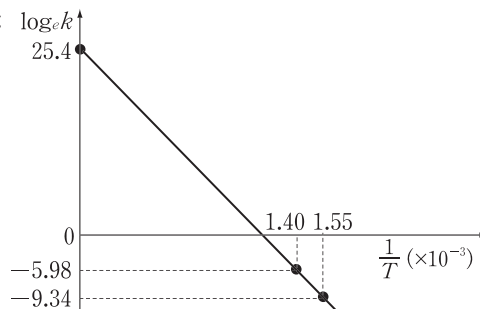
$$\log_e A = 25.35$$

よって、 $(1.40 \times 10^{-3}, -5.98)$, $(1.55 \times 10^{-3}, -9.34)$, $(0, 25.4)$ を通るグラフ(ただし,

$\frac{1}{T} \geq 0$)を書けばよい。ちなみに、グラフの式は以下のとおりである。

$$\log_e k = 25.4 - 2.24 \times 10^4 \times \frac{1}{T}$$

答 グラフ； $\log_e k$



活性化エネルギー； $1.86 \times 10^5 \text{ J/mol}$

【配点のめやす】 24 点

問 1 3 点

問 2 3 点(熱量の値がないものは－2 点)

問 3 3 点(図示 1 点, 説明 2 点)

問 4 4 点(反応熱 2 点, 活性化エネルギー 2 点)

問 5 5 点(概算 3 点, 説明 2 点)

問 6 6 点(グラフ 3 点, 活性化エネルギー 3 点)

【2】-Ⅱ

解答・解説

問1 水層

$$\text{問2 } c_1 = \frac{1.00-0.75}{100} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ [g/mL]}, \quad c_2 = \frac{0.75}{100} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ [g/mL]}$$

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{7.5 \times 10^{-3}}{2.5 \times 10^{-3}} = 3.0$$

答 $c_1 ; 2.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}, c_2 ; 7.5 \times 10^{-3} \text{ g/mL}, K ; 3.0$

問3 最初の抽出でベンゼン層に溶解する A の質量を $s[\text{g}]$ とすると

$$c_1 = \frac{1.00-s}{100} \text{ [g/mL]}, \quad c_2 = \frac{s}{50} \text{ [g/mL]}$$

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\frac{s}{50}}{\frac{1.00-s}{100}} = 3.0 \quad \therefore s = 0.60 \text{ [g]}$$

2 回目の抽出でベンゼン層に溶解する A の質量を $t[\text{g}]$ とすると

$$c_1 = \frac{(1.00-0.60)-t}{100} \text{ [g/mL]}, \quad c_2 = \frac{t}{50} \text{ [g/mL]}$$

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\frac{t}{50}}{\frac{(1.00-0.60)-t}{100}} = 3.0 \quad \therefore t = 0.24 \text{ [g]}$$

よって、全抽出量 $a \text{ [g]}$ は

$$a = s + t = 0.60 + 0.24 = 0.84 \text{ [g]}$$

答 0.84g

問4 等量の溶媒を用いて抽出する場合、一度にすべての溶媒を使って抽出するよりも、少量の溶媒で複数回に分けて抽出を行った方が、抽出量が多くなる。

問5 (i) 抽出に用いるベンゼンの体積は、各回とも $\frac{100}{n} \text{ [mL]}$ である。最初の抽出でベ

ンゼン層に溶解する A の質量を $x_1[\text{g}]$ とするので

$$c_1 = \frac{1.00-x_1}{100} \text{ [g/mL]}, \quad c_2 = \frac{x_1}{\frac{100}{n}} = \frac{nx_1}{100} \text{ [g/mL]}$$

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\frac{nx_1}{100}}{\frac{1.00-x_1}{100}} \quad \therefore x_1 = \frac{K}{K+n} \text{ [g]}$$

また、最初の抽出で水層に残っている A の質量 $x_1' \text{ [g]}$ は

$$x_1' = 1.00 - x_1 = 1.00 - \frac{K}{K+n} = \frac{n}{K+n} \text{ [g]}$$

2 回目の抽出でベンゼン層に溶解する A の質量を $x_2[\text{g}]$ とするので

$$c_1 = \frac{\frac{n}{K+n} - x_2}{100} \text{ [g/mL]}, \quad c_2 = \frac{\frac{x_2}{100}}{\frac{n}{100}} = \frac{nx_2}{100} \text{ [g/mL]}$$

$$K = \frac{c_2}{c_1} = \frac{\frac{\frac{nx_2}{100}}{\frac{n}{K+n} - x_2}}{\frac{n}{100}} \quad \therefore \quad x_2 = \frac{Kn}{(K+n)^2} \text{ [g]}$$

また、2 回目の抽出で水層に残っている A の質量 x_2' [g] は

$$x_2' = x_1' - x_2 = \frac{n}{K+n} - \frac{Kn}{(K+n)^2} = \frac{n^2}{(K+n)^2}$$

$$\text{答} \quad x_1 = \frac{K}{K+n}, \quad x_1' = \frac{n}{K+n}, \quad x_2 = \frac{Kn}{(K+n)^2}, \quad x_2' = \frac{n^2}{(K+n)^2}$$

$$(ii) \quad x_m = \frac{Kn^{m-1}}{(K+n)^m}, \quad x_m' = \frac{n^m}{(K+n)^m}$$

$$(iii) \quad \text{A の全量} = \frac{K}{K+n} + \frac{Kn}{(K+n)^2} + \cdots + \frac{Kn^{n-1}}{(K+n)^n}$$

これは、初項 $\frac{K}{K+n}$ 、公比 $\frac{n}{K+n}$ 、項数 n の等比数列の和である。よって

$$\text{A の全量} = \frac{\frac{K}{K+n} \left(1 - \left(\frac{n}{K+n} \right)^n \right)}{1 - \frac{n}{K+n}} = 1 - \left(\frac{n}{K+n} \right)^n$$

$$\text{答} \quad 1 - \left(\frac{n}{K+n} \right)^n$$

【配点のめやす】26 点

問 1 2 点

問 2 5 点 (c_1 2 点, c_2 2 点, K 1 点)

問 3 3 点

問 4 3 点

問 5 (i) 8 点 (各 2 点)

(ii) 2 点 (各 1 点)

(iii) 3 点

【3】－ I

解答

問 1 ⑥

問 2 ④

問 3 ①

【配点のめやす】 15 点

問 1 5 点

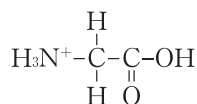
問 2 5 点

問 3 5 点

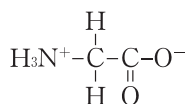
【3】-Ⅱ

解答・解説

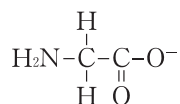
問1 pH2



pH6



pH10



$$\text{問2} \quad \text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = \frac{34.3}{12.0} : \frac{6.67}{1.0} : \frac{13.3}{14.0} : \frac{45.7}{16.0} \approx 3 : 7 : 1 : 3$$

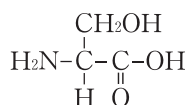
よって、組成式は $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ (式量 105.0) である。トリペプチド A (分子量 219.0) の加水分解で、グリシン (分子量 75.0) とアミノ酸 B が物質質量比 2 : 1 で生じるから、B の分子量は

$$219.0 + 2 \times 18.0 - 2 \times 75.0 = 105.0$$

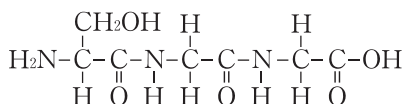
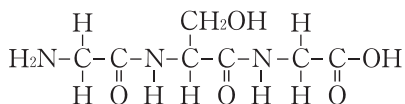
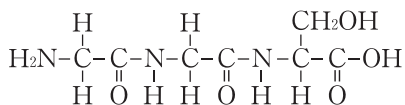
よって、分子式も $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ である。

答 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$

問3



問4



【配点のめやす】17点

問1 6点(各2点)

問2 3点

問3 3点

問4 5点(完答)



会員番号

氏 名