

科 目 化 学

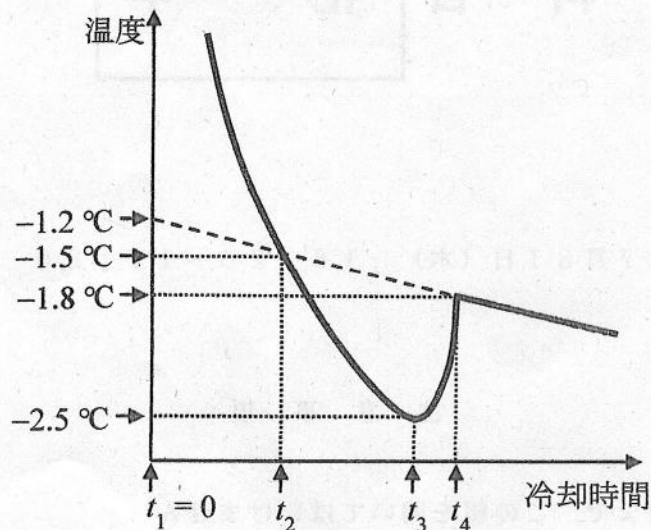
7月31日(木) 16:20~17:20

注 意 事 項

1. 試験開始の合図まで、この綴を開いてはいけません。
2. 問題紙等の枚数は、表紙を含めて8枚〔そのうち問題紙は3枚、解答用紙は2枚、草稿用紙2枚〕です。
3. 解答にかかる前に、この綴左上のホッチキス針を丁寧にはずし、解答用紙の所定の欄に受験番号を記入してください。
4. 解答は、必ず所定の解答用紙の所定の欄に記入してください。裏面に記入してはいけません。
5. 落丁、乱丁、印刷上不鮮明な箇所などがあつたら、ただちに申し出てください。
6. 草稿用紙のほか、この綴の解答用紙以外の余白は、草稿用に使用しても構いません。
7. 試験終了時刻までは退室してはいけません。
8. 問題紙、解答用紙、綴表紙及び草稿用紙は持ち帰ってはいけません。

## 科目名 化学

1. 少量の塩化カルシウムを100 gの水に溶かした希薄溶液を冷却し凝固させた。この溶液の温度は、下図の実線のように経過時間とともに変化した。これに関する以下の各問いに答えよ。ただし、原子量は次の値を用いよ。H = 1.0, O = 16.0, Cl = 35.5, Ca = 40.1。また、気体定数は  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とし、 $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  とする。



- (1) 図のように溶液が凝固する前に温度が低くなる現象を一般に何と呼ぶか。
- (2) 実際に固体が析出しはじめる時刻を  $t_1 \sim t_4$  から選べ。
- (3) 溶かした塩化カルシウムの質量を有効数字2桁で求めよ。ただし、水のモル凝固点降下を  $1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$  とする。また、塩化カルシウムは溶液中で完全に電離しているものとする。
- (4) 希薄溶液の凝固点降下  $\Delta T$  は、一般に、

$$\Delta T = (RT_f^2 / \Delta H^\circ) x_B$$

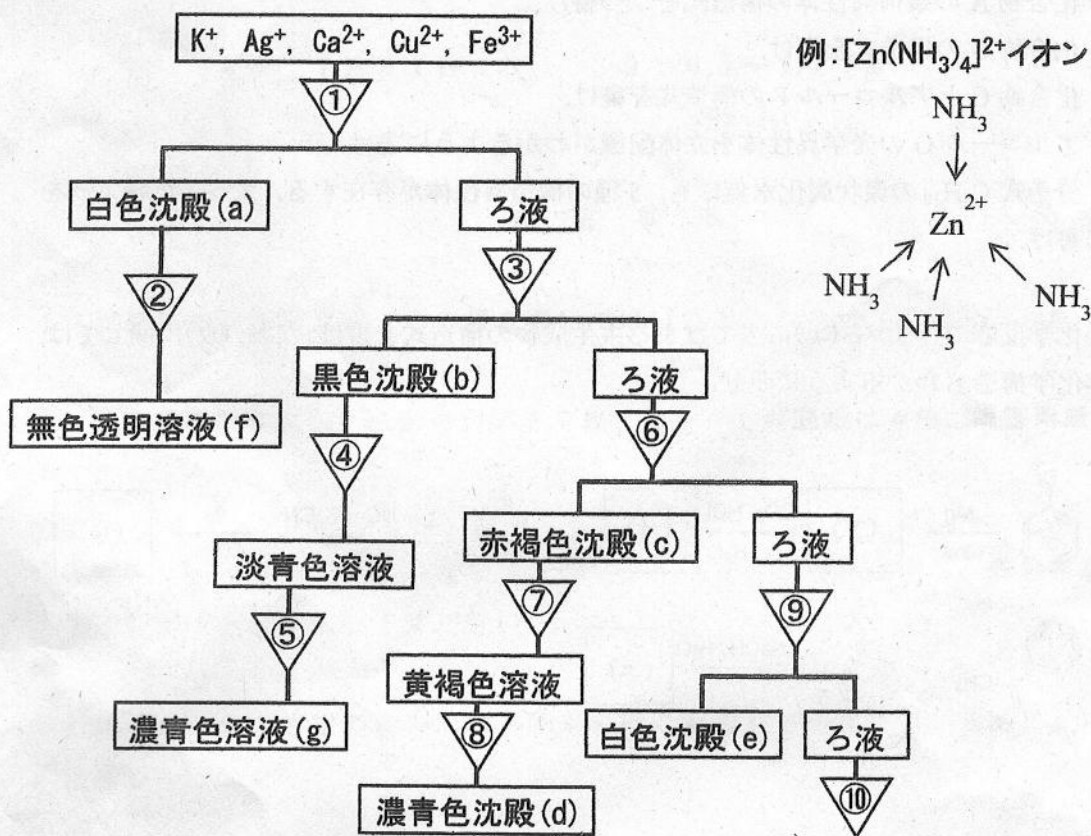
と表される。上式において、 $T_f$  と  $\Delta H^\circ$  はそれぞれ溶媒の凝固点とその凝固点における1 molあたりの標準融解エンタルピーである。また、 $x_B$  は溶質のモル分率である。水のモル凝固点降下の値  $1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$  を用いて、水の  $\Delta H^\circ$  を有効数字2桁で求めよ。ただし、溶液は十分に希薄であるため、溶質の物質質量  $n_B$  は溶媒の物質質量  $n_A$  と比べて十分に小さく無視できることを使ってよい。

- (5) 凝固点では固相と液相の化学ポテンシャルが一致する。純物質の固相、液相と希薄溶液の溶媒の化学ポテンシャルをそれぞれ  $\mu_s^*$ ,  $\mu_L^*$ ,  $\mu_L$  とし、凝固点付近におけるそれらの温度依存性と凝固点降下  $\Delta T$  を図示せよ。

## 科目名 化学

2. 左下図は  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  のイオンを含む水溶液から各イオンを分離する操作である。以下の①から⑩の操作を行うとして、各問いに答えよ。

- ①希塩酸を加える  
②沈殿が溶けるまでアンモニア水を加える  
③硫化水素を通す  
④沈殿が溶けるまで硝酸を加える  
⑤アンモニア水を十分に加える  
⑥煮沸して硫化水素を除き、濃硝酸を少量加えたのち、アンモニア水を十分に加える  
⑦沈殿が溶けるまで硝酸を加える  
⑧ $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液(h)を加える  
⑨炭酸アンモニウム水溶液を加える  
⑩赤紫色の炎色反応を確認した



- (1) (a)から(e)の各沈殿の化学式を書け。
- (2) (f)から(h)の各溶液に含まれる錯イオンの構造式を、右上図に示した $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ の例と同様の形式で書け。
- (3) 操作⑥において濃硝酸を少量加える理由を述べよ。
- (4) 操作⑤では、(ア)はじめ青白色の沈殿が生成したのち、(イ)再び溶解して濃青色の溶液となった。(ア)と(イ)の反応をイオン式で書け。沈殿は↓で示せ。



科目名 化 学

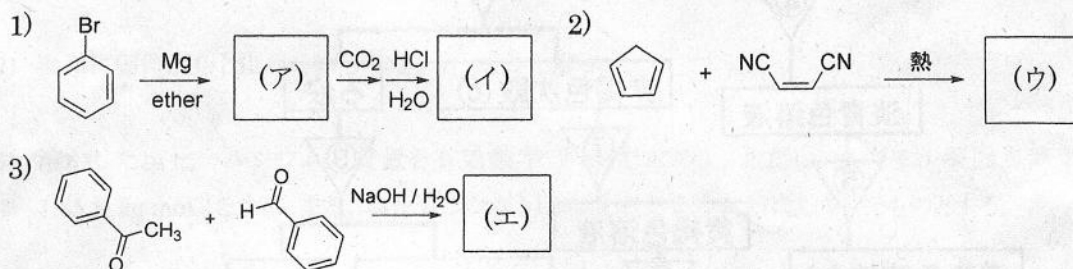
3. 以下の各問いに答えよ.

(1) 次の文章を読んで以下の問いに答えよ.

分子式  $C_5H_{10}$  の鎖状炭化水素には、5種類の構造異性体がある. それらを、化合物 A, B, C, D, E とする. A には、幾何異性体があった. A と B に水素を付加させて得られる化合物は、同一のものであった. 化合物 C に水を付加させてアルコール F, G を得た. F は、二クロム酸カリウムの希硫酸水溶液に入れて加熱しても、酸化されなかった. また, G は、不斉炭素を有し、光学異性体があり、ヨードホルム反応を示した.

- 1) 化合物 A の幾何異性体の構造式を二つ書け.
- 2) 化合物 B の構造式を書け.
- 3) 化合物 C とアルコール F の構造式を書け.
- 4) アルコール G の光学異性体を立体配置がわかるように書け.
- 5) 分子式  $C_5H_{10}$  の環状炭化水素にも、5種の構造異性体が存在する. すべての構造式を書け.

(2) 次の化学反応の(ア)から(エ)に当てはまる主生成物の構造式を書け. なお, (ウ)に関しては、立体化学構造もわかるように示せ.



(3) 芳香族のピリジンとピロールの塩基性は大きく異なる. どちらがより強い塩基であるかを答え、非共有電子対とヒュッケル則との関わりから理由も簡潔に説明せよ.

