

一般入試後期D日程

化学

必要であれば、原子量として次の値を使え。

H : 1.0, Li : 7.0, C : 12, O : 16, Na : 23, S : 32, Cl : 35, K : 39, Mn : 55

I (配点 50)

次の文章を読み、(1) ~ (6) の問いに答えよ。ただし、気体はすべて理想気体としてふるまうものとし、気体 1 mol は 27°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 25 L の体積を占めるものとせよ。数値での解答は、有効数字 2 桁で示せ。

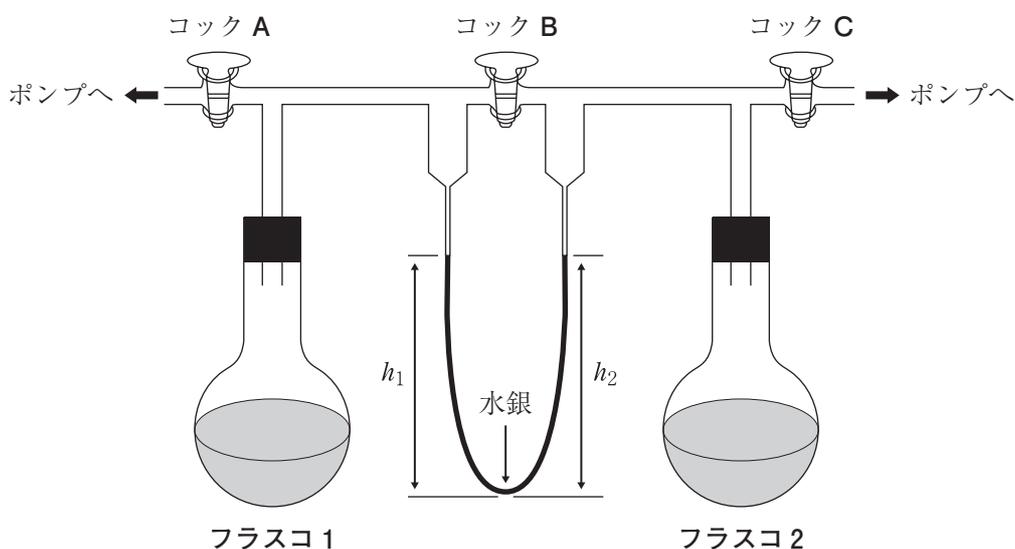


図 1

図 1 のように、フラスコ 1 とフラスコ 2, コック A と B と C, 水銀の入った U 字管を連結した装置がある。フラスコ 1 側の水銀の高さを h_1 , フラスコ 2 側の水銀の高さを h_2 とする。この装置を用いて以下の【操作 1】および【操作 2】を行った。ただし、水銀の移動による内容積の変化は無視せよ。また、フラスコ内には常に液体が存在しており、電解質は溶液中で完全に電離しているものとする。

【操作 1】 コック A と B と C をすべて閉じた状態で、フラスコ 1 に純水 80 g, フラスコ 2 に質量モル濃度 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ の塩化リチウム水溶液 100 g をそれぞれ入れた。

【操作 2】 装置全体を冷却してフラスコ内の液体を凍らせた後、A と C を開き、ポンプを用いてフラスコ内の空気を完全に取り除いた。再び A と C を閉じ、装置全体を 27°C で十分長い時間保持した。

- (1) 純溶媒に揮発しにくい溶質を溶かすと、溶液の蒸気圧は、同じ温度での純溶媒の蒸気圧よりも低くなる。この現象を何というか。
- (2) 【操作2】の後、水銀の高さは h_1 と h_2 でどちらが高くなるか。
- (3) 【操作1】でフラスコ2の溶液を次の1)～4)に示す液体にすると、 h_1 と h_2 の差は(2)のときと比較してどうなるか。解答群1から選び、それぞれ番号で記せ。
- 1) 質量モル濃度 2.5×10^{-2} mol/kg の塩化ナトリウム水溶液 100 g
 - 2) 質量モル濃度 2.5×10^{-2} mol/kg のグルコース水溶液 100 g
 - 3) 質量モル濃度 2.5×10^{-2} mol/kg の硫酸ナトリウム水溶液 100 g
 - 4) 純水 100 g

解答群1

- | |
|-----------------------------------|
| ① 小さくなる ② 大きくなる ③ 変化しない |
|-----------------------------------|

- (4) 【操作2】の後、水銀の高さを観察したところ、 h_1 と h_2 の差は0.12 mmであった。フラスコ1とフラスコ2の容器内の圧力差は何 Pa か。ただし、水銀を1 mm 押し上げる圧力は1 mmHg と定義され、760 mmHg は 1.0×10^5 Pa である。
- (5) 【操作2】の後、27℃に保ったままコックAから水素 H_2 を 4.0×10^{-4} mol 導入した。 h_1 は(4)のときから何 mm 変化するか。高くなるときは+、低くなるときは-をつけて答えよ。ただし、コックAとBで隔てられる気相の体積とコックBとCで隔てられる気相の体積をそれぞれ0.40 L および0.50 L とし、 H_2 の水への溶解は無視するものとする。
- (6) 【操作1】において、フラスコ1に純水80 g と塩化リチウム 1.1×10^{-3} mol、フラスコ2に純水100 g と塩化ナトリウム 2.2×10^{-3} mol をそれぞれ入れた。
- 5) フラスコ1内の塩化リチウム水溶液の質量モル濃度は何 mol/kg か。
 - 6) 【操作2】の後、コックBを開けてフラスコ1とフラスコ2の蒸気圧が等しくなるまで、十分長い時間おいた。このときフラスコ1からフラスコ2に何 g の水が移動するか。

II (配点 50)

次の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。数値での解答は、有効数字2桁で示せ。

電子の授受を伴う反応において、相手から電子を受け取る物質を **ア**，相手に電子を与える物質を **イ** という。二酸化硫黄は、反応する相手の物質によって、酸化剤または還元剤として作用する。例えば、i) 二酸化硫黄を硫化水素水溶液と反応させた場合、二酸化硫黄は **ウ** としてはたらく。一方、ii) 二酸化硫黄を希硫酸で酸性にした二クロム酸カリウム水溶液と反応させた場合、二酸化硫黄は **エ** としてはたらく。

- (1) **ア** ～ **エ** には酸化剤か還元剤のいずれかが入る。それぞれどちらかを記せ。
(2) 二酸化硫黄と同じように、酸化剤としても還元剤としても作用する物質を**解答群1**から選び、化学式で記せ。

解答群1

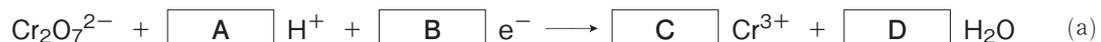
① 二酸化炭素 ② 過酸化水素 ③ 過マンガン酸カリウム ④ アルゴン

- (3) 下線部 i) に関して

1) 硫化水素の硫黄の酸化数は、反応前後でどのように変化するか。例1にならって記せ。



- 2) 二酸化硫黄の反応を、半反応式で記せ。
3) 全体の反応を、電子とイオンを含まない1つの化学反応式で記せ。
(4) 下線部 ii) に関して、二クロム酸イオンは式(a)のように変化する。



- 4) **A** ～ **D** にあてはまる係数を記せ。
5) 全体の反応を電子とイオンを含まない1つの化学反応式で記せ。
(5) 希硫酸で酸性にした 0.100 mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液 12.0 mL と二酸化硫黄を反応させた。
6) 過マンガン酸カリウムと二酸化硫黄の反応を、電子とイオンを含まない化学反応式で示せ。
7) 過マンガン酸カリウムを過不足なく反応させるのに必要となる二酸化硫黄は何 mol か。

Ⅲ (配点 50)

〔1〕と〔2〕の文章を読み、(1)～(8)の問いに答えよ。

〔1〕 炭素と水素からなる炭化水素は、炭素原子の結合のしかたによって分類できる。炭素原子が鎖状に結合しているものを鎖式炭化水素、環状に結合した部分を含むものを環式炭化水素という。また、炭素原子間の結合がすべて単結合のものを 炭化水素、二重結合や三重結合を含むものを 炭化水素という。鎖式 炭化水素のうち、二重結合を1つ含むものを といい、三重結合を1つ含むものを という。 の中で最も炭素数の少ない は、実験室では i) 炭化カルシウム (カーバイド) に水を作用させてつくる。

炭化水素をはじめとする有機化合物には、分子式が同じで構造が異なる化合物が存在することがある。これらは互いに異性体とよばれ、大別すると構造異性体と立体異性体に分類される。立体異性体には、ii) 鏡像異性体やシス-トランス異性体などがある。

- (1) ～ にあてはまる適切な語句を記せ。
- (2) 下線部 i) の反応によって が生成する化学反応式を記せ。
- (3) 下線部 ii) に関して、分子式 C_4H_9Cl で表される化合物のうち、鏡像異性体が存在するものを構造式で記せ。

〔2〕 ある鎖式炭化水素**A**を元素分析装置で完全燃焼させると、二酸化炭素 17.6 mg と水 7.2 mg が生成した。化合物**A**の分子量は 56 であり、**A** 1 mol は臭素 1 mol と完全に反応して化合物**B**に変化した。

(4) **A**の組成式を記せ。

(5) **A**の分子式を記せ。

(6) (5) で求めた分子式だけを考えると、構造として6つの異性体が可能であるが、上の文章から**A**の構造として可能性が除外される異性体が2つある。その2つの構造式を記せ。

(7) 別の方法によって**A**を分析したところ、**A**にはシス-トランス異性体が存在することがわかった。よって、**A**の構造は2つに絞られる。その2つのうち、シス体の1) 構造式および 2) 名称を記せ。

(8) 化合物**B**の構造式を記せ。