

化 学

注 意

1. 問題は全部で9ページである。
2. 解答用紙に氏名・受験番号を忘れずに記入すること。
3. 解答はすべて解答用紙に記入すること。
4. 解答用紙は必ず提出のこと。この問題冊子は提出する必要はない。
5. I の答はマーク・シート解答用紙に記入し、II、III の答は記述式解答用紙に記入すること。
6. 問題冊子の余白等は適宜利用してよいが、どのページも切り離してはいけない。

マーク・シート記入上の注意

1. HBの黒鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
2. 解答用紙にあらかじめプリントされた受験番号を確認すること。
3. 解答する記号の○を塗りつぶしなさい。○で囲んだり×をつけたりしてはいけない。

解答記入例(解答が1のとき)

1	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/> 2	<input type="radio"/> 3	<input type="radio"/> 4	<input type="radio"/> 5	<input type="radio"/> 6	<input type="radio"/> 7	<input type="radio"/> 8	<input type="radio"/> 9	<input type="radio"/> 0
---	----------------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

4. 一度記入したマークを消す場合は、消しゴムでよく消すこと。×をつけても消したことになる。
5. 解答用紙をよごしたり、折り曲げたりしないこと。

I 次の問1，問2の答を解答用マーク・シートの指定された欄にマークせよ。

問1 以下の文を読み，下線①から下線④の数値を有効数字2桁で求め，

から にあてはまる最も適切な数値を，同じ番号の解答欄にマークせよ。二酸化炭素は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ のときに， 27°C の水 1.0 L に $3.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 溶解するものとする。また， 27°C の水蒸気圧を $4.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とする。ただし，気体はすべて理想気体とし，気体の溶解度と圧力の間にはヘンリーの法則が成り立つものとする。プロパンおよび酸素の水への溶解と，燃焼で生成した水の体積は無視できるものとする。また，燃焼前後で容器の体積は変化しないものとする。原子量はそれぞれ H 1.0，C 12.0，O 16.0 とする。

27°C ， $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 4.5 L のプロパンと， 27°C ， $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ で 15 L の酸素を容積 3.0 L の容器に入れた。この容器内の全圧は 27°C で， . $\times 10^{\textcircled{3}}$ Pa である。容器内の気体が漏れないように，容器内に 1.0 L の水を加えた後に，この容器中に火花を発生させると，プロパンが燃焼して水蒸気と二酸化炭素が生成した。この反応で容器中の酸素は全て消費されたが，容器中には燃焼しなかったプロパンが残った。燃焼後には容器内の温度は再び 27°C とした。

燃焼後の容器内のプロパンの分圧は . $\times 10^{\textcircled{6}}$ Pa ^② である。また，温度を 27°C に保ったまま，十分に長い時間静かに放置すると，容器内の二酸化炭素の分圧は，

^③ . $\times 10^{\textcircled{9}}$ Pa

になることから，燃焼後の容器内の全圧は，

^④ . $\times 10^{\textcircled{12}}$ Pa

である。

< 余 白 >

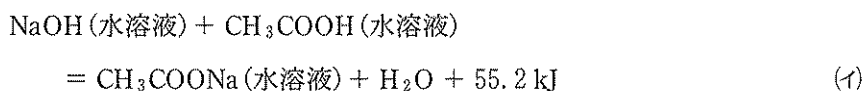
(d) 上記(c)の結論を数値計算で確認するために、異なる値の C_{AC} に対する α の値を有効数字 2 桁で求めると、

$C_{AC} = 1.0 K_{AB}$ の場合には $\alpha = \boxed{21} \cdot \boxed{22} \times 10^{-\boxed{23}}$,
 $C_{AC} = 100 K_{AB}$ の場合には $\alpha = \boxed{24} \cdot \boxed{25} \times 10^{-\boxed{26}}$ となる。
 $\boxed{21} \sim \boxed{26}$ にあてはまる最適な数値をマークせよ。ただし、強電解質 AC は水溶液中で完全に電離しているものとする。また、 $C_{AC} = 100 K_{AB}$ の場合には、強電解質 AC から生じる A^+ の濃度と比較して弱電解質 AB から生じる A^+ の濃度は無視できるものとする。

(2) 以下に示した中和反応に関する熱化学方程式(ア)と(イ)を利用して、酢酸の電離熱(1モルの酢酸を水中で完全に電離させるときに発生または吸収する熱量)を符号($\boxed{27}$)付の有効数字 2 桁で求めると、

$$\boxed{27} \quad \boxed{28} \cdot \boxed{29} \times 10^{\boxed{30}} \text{ kJ/mol}$$

となる。



$\boxed{27}$ にあてはまる適切な符号を下の①と②から選んでマークし、
 $\boxed{28} \sim \boxed{30}$ にあてはまる最も適切な数値をマークせよ。
 $\boxed{27} \quad \text{①} + \quad \text{②} -$

ただし、水溶液中における酢酸の電離度を 0.1 とし、NaOH, HCl, NaCl および CH_3COONa はいずれも水溶液中で完全に電離しているものとする。また、 CH_3COONa (水溶液)の加水分解反応が酢酸の電離熱に及ぼす影響は無視できるものとする。

II 次の問 1 ~ 問 3 の答を解答欄に記入せよ。

問 1 希硫酸に金属の鉛の電極と酸化鉛(IV)の電極を浸した鉛蓄電池に関する次の文を読み、以下の設問(1)~(3)に答えよ。ただし、原子量は H 1, O 16, S 32, Pb 207 とし、ファラデー定数は 9.6×10^4 C/mol とする。

質量パーセント濃度 30.0 % の希硫酸 700 g を入れた鉛蓄電池を放電した後、外部から 15 A の電流を 20 分間流すことによって元の状態に戻すことができた。

- (1) 放電の時に(a)負極と(b)正極で起こる反応の化学反応式を示せ。
- (2) 最初の放電による負極の質量増加量(g)を求め、有効数字 2 桁で記せ。
- (3) この放電後の硫酸の質量パーセント濃度(%)を求め、有効数字 2 桁で記せ。

問 2 ベンゼン(C₆H₆)の結晶は低温で得られる分子結晶である。その単位格子を、立方体のすべての頂点とすべての面にベンゼン分子が 1 個ずつ位置している面心立方格子とみなすことができる。以下の設問(1), (2)に答えよ。ただし、原子量を H 1, C 12 とし、アボガドロ定数を 6.0×10^{23} /mol とする。

- (1) 単位格子中の炭素原子の個数を答えよ。
- (2) 単位格子の長さが 8.0×10^{-8} cm である場合、この結晶の密度(g/cm³)を求め有効数字 2 桁で記せ。

問 3 次の文を読み、以下の設問(1), (2)に答えよ。ただし、不純物は Fe を含まず、揮発せず、反応にも関与しないものとする。また、原子量は O 16, Fe 56 とする。

不純物を含む鉄の粉末 X を 90.0 g とり、気体の酸素 1.00 mol と反応させたところ酸素はすべて消費され、酸化鉄(II) FeO と酸化鉄(III) Fe_2O_3 の混合物 Y となった。混合物 Y をさらに酸素と反応させ、すべて酸化鉄(III) Fe_2O_3 にしたところ、質量が 4.00 g 増加した。

- (1) 混合物 Y 中における酸化鉄(III) Fe_2O_3 に対する酸化鉄(II) FeO の物質量の比の値を求め、有効数字 2 桁で記せ。
- (2) 粉末 X に含まれる鉄の質量パーセントを求め、有効数字 2 桁で記せ。

Ⅲ バニリンの構造に関する問1～問3の答を解答欄に記入せよ。ただし、原子量はそれぞれH 1.0, C 12.0, O 16.0とする。

バニリンは食品やお菓子のバニラの香りの主成分であり、天然のバニラ豆などから抽出されるほかに、合成によって工業的にも生産されており、わたしたちになじみの深い化合物である。

問1 バニリンはベンゼン環に三つの異なる置換基を持つ、炭素、水素、酸素からなる芳香族化合物である。元素分析の結果、炭素の質量パーセントが63.2%、水素は5.3%で、分子量は152であった。バニリンの分子式を記せ。

問2 以下の文を読み、設問(1)～(4)に答えよ。

バニリンのベンゼン環に結合している三つの置換基をX, Y, Zとすると、置換基を構成する原子の数は、先に求めたバニリンの分子式からベンゼン環を構成する原子の数を差し引くことによって求めることができる。その数は炭素原子が 個、水素原子が 個、酸素原子が 個となる。三つの置換基X, Y, Zの構造について知るために、次のような一連の実験をおこなった。

まず、置換基Xについて調べるために、次の実験(ア)～(ウ)をおこなった。なお、これらの実験においては置換基Xのみが反応し、置換基Y, Zおよびベンゼン環は反応せず、それらの構造には変化がなかった。

(ア) 酸化銀(I)を用いて酸化反応をおこなうと、バニリンの分子式に酸素原子が一つ増えた分子式をもつ化合物Aとなった。

(イ) 濃硫酸を触媒として用いて、このAをメタノールと反応させるとエステルBが得られた。

(ウ) バニリンを還元すると、この置換基Xが反応して、バニリンの分子式に水素原子が二つ増えた分子式をもつ化合物Cが得られた。

このように、置換基 X は酸化されたり還元されたりすることから、

基であると推定できる。以上のことから、置換基 X の構造式は と考えられる。

次に、置換基 Y について調べるために、実験(エ)、(オ)をおこなった。これらの実験においても、置換基 X、Z およびベンゼン環は反応しなかった。

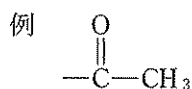
(エ) バニリンを塩化鉄(III)水溶液に加えたところ呈色が観察された。

(オ) バニリンを無水酢酸と反応させて得られた化合物 D に塩化鉄(III)水溶液を加えたときには呈色しなかった。

これらのことから、置換基 Y の構造式は と考えられる。

最後に、置換基 Z の構造について考える。初めに求めた置換基を構成する原子数から、これまでわかった置換基 X、Y に相当する原子数を差し引くと、残りは炭素原子が 個、水素原子が 個、酸素原子が 個となる。これらの原子からなる置換基の構造としては二通り考えることができる。^a しかしながら、これまで示した実験(ア)~(オ)に対して、この置換基 Z は反応せず、その構造に変化がなかったことから、その構造式は と考えられる。

- (1) a ~ c, g ~ i にあてはまる数字を記せ。
- (2) d にあてはまる官能基の名称を記せ。
- (3) e, f, j にあてはまる置換基の構造式を例にならって示せ。
- (4) 下線 a の可能な置換基のうち、Z に該当しない方の構造式を例にならって示せ。



問 3 以下の文を読み、設問(1)、(2)に答えよ。

バニリンの三つの置換基 X、Y、Z のベンゼン環上での結合位置を決定するために分析機器を用いて調べたところ、ベンゼン環に直接結合している三つの水素原子の位置関係について、次の(ア)、(イ)の事実がわかった。

(ア) 三つの水素原子のうち、一つは置換基 X と Z にはさまれており、残りの二つは隣り合う関係にある。

(イ) 置換基 X の *o*-（オルト）の位置にはどちらも水素原子が結合している。

(1) バニリンの構造式を例にならって示せ。

(2) 化合物 A~D の構造式を例にならって示せ。

