

化 学

注 意

1. 問題は全部で12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。

<余 白>

<余 白>

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①~⑥の値を有効数字3桁で求め, それぞれ

~ 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。ただし, 原子量はC 12.0とする。

表1は, 1 molの分子中のすべての結合を切断して個々の原子(気体)に分解するために必要なエネルギー(解離エネルギー)を示したものである。また, 表2は, 生成熱を示したものである。

表1 解離エネルギー[kJ/mol]

分子	解離エネルギー
CO(気)	1074
NH ₃ (気)	1170
H ₂ O(気)	928
N ₂ (気)	946

表2 生成熱[kJ/mol]

物質	生成熱
CO(気)	111
NH ₃ (気)	46
H ₂ O(気)	242

これらの表の解離エネルギーと生成熱の値を用いて, H₂(気)のH-H結合の結合エネルギーを求めると . × 10 ^① kJ/mol となる。また, O₂(気)のO=O結合の結合エネルギーを求めると . × 10 ^② kJ/molとなる。さらに, 黒鉛 12.0 gのすべての結合を切断して炭素原子C(気)に分解するために必要なエネルギーを求めると . × 10 ^③ kJとなる。

黒鉛は, 図1に示したように, 正六角形を基本単位とした平面網目構造を形成しており, 平面構造どうしは弱い分子間力で積み重なっている。また, ダイヤモンドは, 図2に示したように, 正四面体を基本単位とした立体網目構

造を形成している。黒鉛やダイヤモンドのすべての結合を切断して炭素原子C(気)に分解するために必要なエネルギーをその結合の数で割ると、黒鉛やダイヤモンドの炭素-炭素結合の平均結合エネルギーを求めることができる。黒鉛における平面構造間の弱い分子間力によるエネルギーを無視して、黒鉛の炭素-炭素結合の平均結合エネルギーを求めると

$$\text{④} \quad \boxed{13} \cdot \boxed{14} \cdot \boxed{15} \times 10^{\boxed{16}} \text{ kJ/mol}$$

となる。さらに、黒鉛の燃焼熱を 394 kJ/mol, ダイヤモンドの燃焼熱を 396 kJ/mol として、ダイヤモンドの炭素-炭素結合の平均結合エネルギーを求めると

$$\text{⑤} \quad \boxed{17} \cdot \boxed{18} \cdot \boxed{19} \times 10^{\boxed{20}} \text{ kJ/mol}$$

炭素の同素体であるフラーレンC₆₀は、図3のような炭素原子60個からなる分子構造をしており、五角形の面12個と、六角形の面20個が組み合わさったサッカーボール形の分子である。フラーレンC₆₀の燃焼熱を 26110 kJ/mol として、フラーレンC₆₀の炭素-炭素結合の平均結合エネルギーを求めると

$$\text{⑥} \quad \boxed{21} \cdot \boxed{22} \cdot \boxed{23} \times 10^{\boxed{24}} \text{ kJ/mol}$$

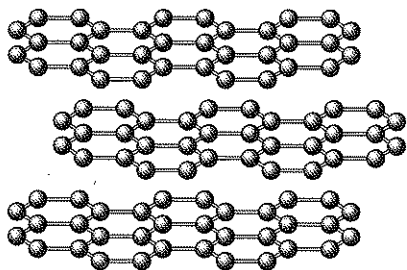


図1 黒鉛

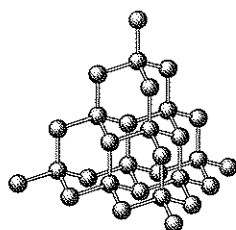


図2 ダイヤモンド

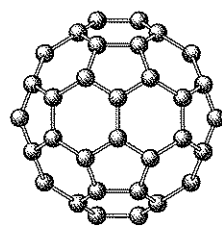


図3 フラーレンC₆₀

問 2 以下の文を読み、設問(1)～(5)に答えよ。

カップリングによってアゾ化合物^①を与える塩化ベンゼンジアゾニウムは、水溶液中で分解すると主に ア と窒素を生成する。分解反応の開始時刻を $t = 0$ とし、反応開始後の時刻 t における窒素の分圧 P_t を測定したところ、下の表 1 に示す結果が得られた。ただし、時刻 $t = \infty$ は、十分に時間が経過して反応が完全に終了した段階を表す。また、窒素は理想気体であるとし、窒素の水への溶解は無視し、容器の内容積と温度は一定とする。

表 1

時刻 t (s)	0	250	580	700	960	∞
分圧 P_t (Pa)	0	40	80	100	130	400

塩化ベンゼンジアゾニウムのモル濃度を $[A]$ と書くと、平均の反応速度は、反応時間 Δt の間に生じる濃度変化 $\Delta[A]$ を用いて $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ と表される。ここで Δt を小さくした極限、すなわち時刻 t における瞬間の反応速度 v は、 t に対して $[A]$ をプロットしたグラフの接線の傾きである。よって、 $[A]$ を t の関数として書くことができれば、反応速度 v は時間 t に関する $[A]$ の微分係数で表される。この反応において v が

$$v = k[A] \quad (1)$$

と表されると仮定すると、反応速度は

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \right) = -\frac{d}{dt}[A] = k[A] \quad (2)$$

となる。ここで k は速度定数である。式(2)を満たす $[A]$ は、

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (3)$$

である。ここで $[A]_0$ は塩化ベンゼンジアゾニウムの初濃度 ($t = 0$ における濃度) である。両辺の自然対数 (\log_e) をとって整理すると式(4)となる。

$$\log_e \frac{[A]_0}{[A]} = kt \quad (4)$$

すなわち、 t に対して $\boxed{\text{イ}}$ の自然対数をプロットしたグラフは原点を通る直線となり、その傾きが速度定数 k ($k > 0$) となる。

(1) 下線部①に示すアゾ化合物には染料として用いられるものが多い。次の

①～④からアゾ化合物を一つ選べ。 $\boxed{25}$

- ① アニリンブラック ② メチルオレンジ
③ フェノールフタレイン ④ プルシアンブルー

(2) 文中の $\boxed{\text{ア}}$ にあてはまる最も適切な語句を次の①～⑥から一つ選べ。 $\boxed{26}$

- ① アニリン ② ニトロベンゼン
③ キシレン ④ フェノール
⑤ p -ヒドロキシアゾベンゼン ⑥ トルエン

(3) 時刻 t における窒素の分圧 P_t に比例する最も適切な数式を次の①～⑧から一つ選べ。 $\boxed{27}$

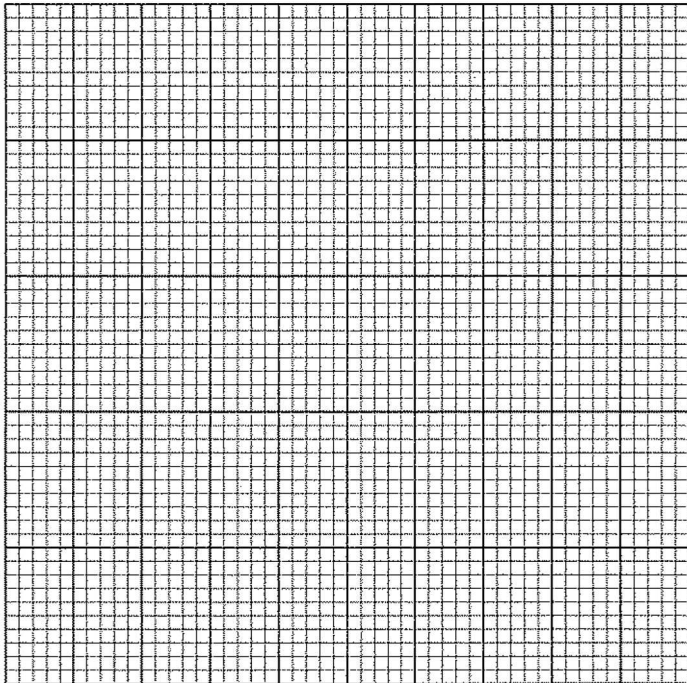
- ① $[A]$ ② $[A]_0$ ③ $[A] + [A]_0$
④ $[A]_0 - [A]$ ⑤ $[A] + \frac{[A]_0}{2}$ ⑥ $[A] - \frac{[A]_0}{2}$
⑦ $[A]_0 + \frac{[A]}{2}$ ⑧ $[A]_0 - \frac{[A]}{2}$

(4) 文中の $\boxed{\text{イ}}$ にあてはまる数式として最も適切なものを次の①～⑤から一つ選べ。ただし、 P_∞ は、十分に時間が経過して反応が完全に終了した段階における窒素の分圧である。 $\boxed{28}$

- ① $\frac{P_t}{P_\infty + P_t}$ ② $\frac{P_\infty}{P_\infty + P_t}$ ③ $\frac{P_t}{P_\infty - P_t}$
④ $\frac{P_\infty}{P_\infty - P_t}$ ⑤ $\frac{P_t}{P_t - P_\infty}$

- (5) t に対して の自然対数を下の図中にプロットしてグラフの概形を確認し(定規は使用しないこと), グラフの概形を参考に適切な数値を用いて速度定数 k を有効数字1桁で求めると, $k = \text{} \times 10^{-\text{}}$ (/s)となる。, 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。必要であれば $\log_e 2 = 0.69$, $\log_e 3 = 1.10$, $\log_e 5 = 1.61$, $\log_e 7 = 1.95$, $\log_e 11 = 2.40$, $\log_e 13 = 2.56$ を用いよ。

図



<余 白>

Ⅱ 次の問1, 問2の答を解答欄に記入せよ。

問1 以下の文を読み, 設問(1)~(5)に答えよ。ただし, 原子量はH 1.0, C 12.0, O 16.0, Ca 40.1とする。また, 気体定数は $8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ とし, 標準状態の気体の温度と圧力はそれぞれ 273 K, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ とする。

ギ酸に濃硫酸を加えて加熱したところ, 気体Aが発生した。この気体Aを集めて空気中で点火したところ, 青白い炎を出して燃え, 気体Bが発生した。次に, カルシウムを成分元素とする化合物Cの飽和水溶液に気体Bを通じると, 白色の沈殿Dが生成した。しかし, 気体Bを通じ続けると沈殿Dは溶解し, 無色の水溶液が得られた。さらに, この水溶液を加熱すると再び白色沈殿Dが析出した。なお, 化合物Cは単体のカルシウムと常温の水を反応させることでも得られた。

- (1) 気体Aの化学式を記せ。
- (2) 気体Bの性質で正しいものを次のア~オの中からすべて選び, 記号で答えよ。
 - ア 発生した気体Bを捕集する方法で最も適切な方法は水上置換である。
 - イ 気体Bは高い還元作用を示す。
 - ウ 重曹の加熱によっても気体Bは発生する。
 - エ 水の電気分解による生成物として気体Bは発生する。
 - オ セッコウの加熱によっても気体Bは発生する。
- (3) 塩化アンモニウムと化合物Cの混合物を加熱するとアンモニアが発生した。このアンモニア生成反応の化学反応式を記せ。
- (4) 下線部①の反応の化学反応式を記せ。
- (5) 白色沈殿Dを熱分解すると気体Bが発生する。1.00 gの白色沈殿Dが完全に反応したとき, 発生した気体Bの標準状態における体積(L)を有効数字3桁で求めよ。ただし, 副反応は起こらないものとし, 気体Bは理想気体とする。

問 2 以下の文を読み、設問(1)~(3)の答を解答欄に記入せよ。ただし、原子量は、H 1.0, C 12.0, N 14.0, O 16.0, Cl 35.5, Mn 54.9, Zn 65.4 とし、ファラデー定数は 9.65×10^4 C/mol とする。

マンガン乾電池は実用電池として古くから使われている。この電池は、塩化亜鉛を主体とし少量の塩化アンモニウムを加えた水溶液に、酸化マンガン(IV)と炭素粉末を加えてペースト状にしたものを亜鉛板の容器につめ、その中心に炭素棒を入れたものである。

- (1) マンガン乾電池の正極活物質と負極活物質の化学式をそれぞれ A, B 欄に記せ。
- (2) マンガン乾電池の放電中に負極で生じている化学反応を e^- を含むイオン反応式で示せ。
- (3) マンガン乾電池で 5.0 mA の電流を 2 時間流した。このときの亜鉛板の質量の変化量 (mg) を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、質量が増加する場合は数字の前に + を、減少する場合は - をつけること。

Ⅲ 次の問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 とし、構造式は下の例にならって示せ。

例 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$

問 化合物 A～I はいずれも炭素、水素、酸素からなり、成分元素の質量組成が炭素 68.1%，水素 13.7% で、分子量が 88 である。A～I に関する下記の(a)～(d)の文を読み、以下の設問(1)～(3)に答えよ。

- (a) A～I をそれぞれ金属ナトリウムと反応させると、A～H は水素を発生したが、I は水素を発生しなかった。
- (b) A～H の中で B, E, F には不斉炭素原子が存在する。
- (c) A～H をそれぞれ十分な量の二クロム酸カリウム水溶液を加えて硫酸酸性にして加熱したところ、C, E, F からは中性の化合物が、A, B, D, G からは弱酸性の化合物が生成した。一方、H は反応しなかった。
- (d) A～H にそれぞれ濃硫酸を加えて加熱したところ、D では分子内脱水反応が起こらなかったが、それ以外の化合物からはアルケンが生成した。生じたそれぞれのアルケンに白金を触媒として水素を付加させると、C, E, G からは同一の化合物 J が生成し、A, B, F, H からは同一の化合物 K が生成した。

- (1) 化合物 A～H の構造式を示せ。
- (2) 化合物 I について考えられる異性体の数を記せ。
- (3) 化合物 I について考えられる異性体の中で、不斉炭素原子が存在する化合物の構造式をすべて示せ。

<余 白>