

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, ④の値を有効数字2桁で求め, ~ および, ~ 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。また, 下線②, ③および下線⑤, ⑥の化合物の示性式を求め, ~ および, ~ 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。原子の数が1個の場合には, 解答欄には1をマークすること。気体はすべて理想気体とし, 気体定数は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。原子量は H 1.0, C 12.0, O 16.0 とする。

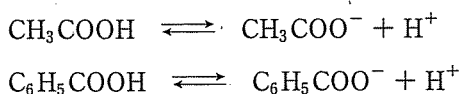
化合物1と化合物2は, 一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ で表される1価アルコールと飽和脂肪酸が反応して生じた異なるエステルであり, それらの分子量は等しい。化合物1と化合物2がある割合で混ざった混合物Aに関して以下の実験を行った。

混合物Aに含まれる量と同量の化合物2を完全燃焼させた時に生成する水の物質量は, 混合物Aに含まれる量と同量の化合物1を完全燃焼させた時に生成する二酸化炭素の物質量の3.0倍であった。以上の実験結果から, 混合物A ^①に含まれる化合物1のモル分率は . $\times 10^{-\text{$ であることがわかる。混合物Aのエステルを完全に加水分解すると, 2種類の異なるアルコールと2種類の異なる飽和脂肪酸が得られた。アルコールと飽和脂肪酸を分離してアルコールの混合物Bと飽和脂肪酸の混合物Cを得た。混合物Cを完全燃焼した時に生成した二酸化炭素の物質量は, 混合物Bを十分な量の金属ナトリウムと反応させた時に生成した気体の物質量の5.0倍であった。以上の実験結果から, 化合物1の加水分解により生成した飽和脂肪酸 ^②は $\text{C} \text{$ $\text{H} \text{$ COOH であり, 化合物2の加水分解により生成した飽和脂肪酸 ^③は $\text{C} \text{$ $\text{H} \text{$ COOH であることがわかる。また, 67.0 mg の混合物Bを容積 10.0 L の真空容器中に入れ, 容器を密栓した後, 227 °C に加熱して液

体を全て気化させたところ、容器内の全圧は $4.15 \times 10^2 \text{ Pa}$ となった。以上の実験結果から、^④混合物 B の平均分子量は . $\times 10$ であり、^⑤化合物 1 は C H COOC H , ^⑥化合物 2 は C H COOC H であることがわかる。

問 2 以下の文を読み、下線①, ③, ④の数値を有効数字2桁で、下線②と⑤の数値を有効数字1桁で求め、 ~ 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。必要があれば、 $\sqrt{2} = 1.41$, $\sqrt{3} = 1.73$, $\sqrt{5} = 2.24$, $\sqrt{7} = 2.65$ を使うこと。ただし、酸の溶解はすべて25℃で行われ、溶解による溶液の温度変化は無視できるものとする。

酢酸と安息香酸の混合水溶液中で、酢酸と安息香酸はともに一部だけが電離し電離平衡状態になる。



この電離平衡状態での各成分のモル濃度を $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ とすると、酢酸の電離定数 K_{aa} と安息香酸の電離定数 K_{ba} は、それぞれ

$$K_{\text{aa}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_{\text{ba}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$$

と表される。25℃における酢酸の電離定数は、 $K_{\text{aa}} = 2.8 \times 10^{-5}$ mol/L、安息香酸の電離定数は、 $K_{\text{ba}} = 1.0 \times 10^{-4}$ mol/Lである。酢酸と安息香酸は弱酸であるため、それぞれの電離度は非常に小さく1と比べて無視できるものとする。

初めに、酢酸だけを溶かした 2.0×10^{-2} mol/Lの酢酸水溶液の電離度 α_0 を計算すると . $\times 10^{-$ ^①

次に、酢酸の濃度が2倍になった 4.0×10^{-2} mol/Lの酢酸水溶液の電離度 α_1 を計算し、 2.0×10^{-2} mol/Lの酢酸水溶液の電離度 α_0 との比 α_1/α_0 の値を百分率で計算すると $\times 10$ ^② %となり、濃度が2倍になると酢酸の電離がおよそこの値に抑制されることがわかる。

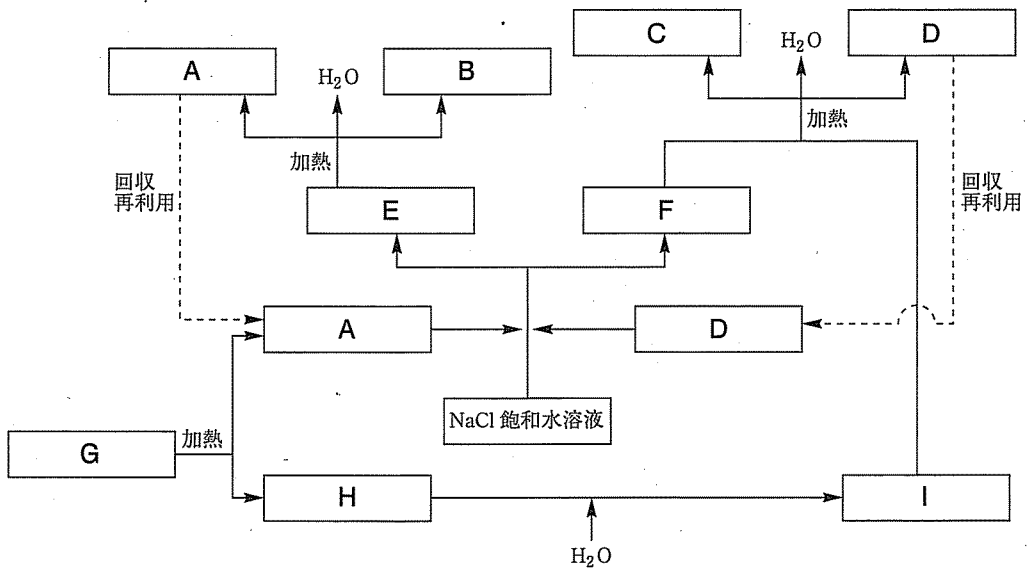
ここで、酢酸と安息香酸の濃度がともに 2.0×10^{-2} mol/Lになっている混合水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を計算すると . $\times 10^{-$ ^③ mol/Lとなり、この混合水溶液中の酢酸

の電離度 α_2 を計算すると $\boxed{23} \cdot \boxed{24} \times 10^{-\boxed{25}}$ となる。また、 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の酢酸水溶液の電離度 α_0 との比 α_2/α_0 の値を百分率で計算すると $\boxed{26} \times 10^{\boxed{27}}$ % となり、酢酸の濃度が同じ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であっても、安息香酸と共存させた場合には酢酸の電離がおよそこの値に抑制されることがわかる。さらに、この比 α_2/α_0 の値を、すでに計算した比 α_1/α_0 の値と比較すると、酸の濃度が同じ $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ であっても、電離定数の大きな安息香酸と共存させた場合に酢酸の電離がより抑制されていることもわかる。

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)~(4)に答えよ。ただし、原子量はH 1.0、C 12.0、N 14.0、O 16.0、Na 23.0、Al 27.0、Cl 35.5、Ca 40.1とし、水のイオン積は、 $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。必要があれば、 $\log_{10} 2 = 0.30$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ 、 $\log_{10} 5 = 0.70$ 、 $\log_{10} 7 = 0.85$ を使うこと。

下図は炭酸ナトリウムの工業的製法であるアンモニアソーダ法の概要を示したものであり、**A** ~ **I** は化合物を示している。なお、実線で示された矢印は反応を表し、点線で示された矢印は回収と再利用を表している。



- (1) 化合物A, 化合物B, 化合物C, 化合物Eとして最も適切な化合物の化学式を記せ。
- (2) 以下の文ア～オの中から正しいものを全て選び, 記号で答えよ。
- ア 化合物Gに塩酸を加えると塩素が発生する。
 - イ 化合物Gは二酸化炭素を含む水に溶ける。
 - ウ 化合物Iは水に溶けて, 強い酸性を示す。
 - エ 化合物Aは無極性分子である。
 - オ 化合物Hは水と反応して発熱する。
- (3) 化合物Dは水に溶ける。0.20 mol/Lの化合物Dの水溶液のpHを小数点以下第一位まで求めよ。ただし, この実験条件での化合物Dの水中における電離度を0.010とする。
- (4) 化合物F 107 gと十分な量の化合物Iを加熱し反応させたところ, 化合物C, 化合物Dとともに水が得られた。得られた水の質量(g)を有効数字2桁で求めよ。ただし, 反応は完全に進行したものとする。

問 2 以下の文を読み、設問(1)~(4)に答えよ。ただし、原子量は、H 1, N 14, O 16, Cu 64 とする。

銅を空气中で加熱すると 1000 °C より低い温度では酸化銅(II)を生成するが、1000 °C より高い温度では酸化銅(I)を生成する。銅を熱濃硫酸に溶かし、その水溶液から結晶を析出させると青色結晶 A が得られる。この結晶を 150 °C 以上に加熱すると白色粉末 B が得られる。銅(II)イオンを含む水溶液に塩基の水溶液を加えると青白色の沈殿を生じる。この沈殿に過剰のアンモニア水を加えると、溶解して深青色の溶液となる。^①

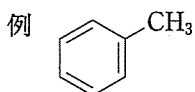
- (1) 酸化銅(I)と酸化銅(II)の粉末の色をそれぞれ解答欄のア, イに記せ。
- (2) 青色結晶 A と白色粉末 B の化学式を記せ。
- (3) 下線①の反応の化学反応式を示せ。
- (4) 同じ質量の銅と酸化銅(I)と酸化銅(II)が均一に混合された粉末が 384.0 g ある。この混合粉末を空气中 1100 °C で加熱した場合、粉末全体で増減する質量(g)を有効数字 2 桁で求めよ。増加する場合は+を、減少する場合は-を数字の前に記すこと。ただし、加熱後の粉末はすべて酸化銅(I)になったとする。

<余 白>

Ⅲ 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 とする。

芳香族炭化水素 A の分子量は 104 である。元素分析による A の成分元素の質量組成は炭素 92.3 %, 水素 7.7 % であった。A を臭素水に加えると赤褐色の溶液が無色となった。酸を触媒に用いて A と水を反応させると、化合物 B と化合物 C が得られた。B は C の構造異性体であった。B と硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液を反応させると中性の化合物 D が得られた。D に十分な量のヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱すると、黄色沈殿が得られた。C を硫酸酸性の二クロム酸カリウム水溶液と反応させると弱酸性の化合物 E が得られた。触媒として濃硫酸を加えて B と E を加熱すると、化合物 F が得られた。

- (1) 化合物 A の分子式を記せ。
- (2) 化合物 A ~ F の構造式を例にならって示せ。



- (3) 化合物 D の構造異性体のなかで、以下の①と②の条件を同時にみたした化合物の構造式をすべて示せ。
 - ① ベンゼン環を有する。
 - ② アンモニア性硝酸銀水溶液に加えて温めると銀が析出する。

<余 白>

