

I 以下の文を読み、下線①～④の値を小数第2位まで求め、1～12にあてはまる最も適切な数値を、解答用マーク・シートの同じ番号の解答欄にマークせよ。ただし、25℃における酢酸の電離定数 K_a および水のイオン積 K_w は、

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$$

とする。ここで、 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 、 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ は、それぞれ、酢酸、酢酸イオン、水素イオン、水酸化物イオンのモル濃度を表す。また、滴定はすべて25℃で行われ、中和による温度変化はないものとする。必要があれば、 $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$ 、 $\log_{10} 2 = 0.301$ 、 $\log_{10} 3 = 0.477$ 、 $\log_{10} 5 = 0.699$ 、 $\log_{10} 7 = 0.845$ を使うこと。

0.10 mol/L の酢酸 CH_3COOH 水溶液 20 mL を、0.10 mol/L の水酸化ナトリウム NaOH 水溶液中で滴定したところ、図に示すような滴定曲線を得た。

酢酸は弱酸であるため、水溶液中における電離度が1と比べて非常に小さい。この近似を用いて、滴定前のA点の酢酸水溶液のpHを計算すると1、2、3となる。

次に、0.10 mol/L の酢酸水溶液 20 mL に、0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を滴下したC点の水溶液のpHを計算すると4、5、6となる。ここで、C点を含む図中のAの範囲の水溶液では、中和で生じた酢酸ナトリウムと未反応の酢酸が共存するため緩衝作用を示し、その前後、つまり、A点付近やE点付近に比べて水酸化ナトリウム水溶液の滴下に伴うpHの変化が小さい。そこで、0.10 mol/L の酢酸水溶液 20 mL に、0.10 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を5 mL と 15 mL を滴下したB点とD点の水溶液のpHを計算すると、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、106、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、125、126、127、128、129、130、131、132、133、134、135、136、137、138、139、140、141、142、143、144、145、146、147、148、149、150、151、152、153、154、155、156、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、178、179、180、181、182、183、184、185、186、187、188、189、190、191、192、193、194、195、196、197、198、199、200、201、202、203、204、205、206、207、208、209、210、211、212、213、214、215、216、217、218、219、220、221、222、223、224、225、226、227、228、229、230、231、232、233、234、235、236、237、238、239、240、241、242、243、244、245、246、247、248、249、250、251、252、253、254、255、256、257、258、259、260、261、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、288、289、290、291、292、293、294、295、296、297、298、299、300、301、302、303、304、305、306、307、308、309、310、311、312、313、314、315、316、317、318、319、320、321、322、323、324、325、326、327、328、329、330、331、332、333、334、335、336、337、338、339、340、341、342、343、344、345、346、347、348、349、350、351、352、353、354、355、356、357、358、359、360、361、362、363、364、365、366、367、368、369、370、371、372、373、374、375、376、377、378、379、380、381、382、383、384、385、386、387、388、389、390、391、392、393、394、395、396、397、398、399、400、401、402、403、404、405、406、407、408、409、410、411、412、413、414、415、416、417、418、419、420、421、422、

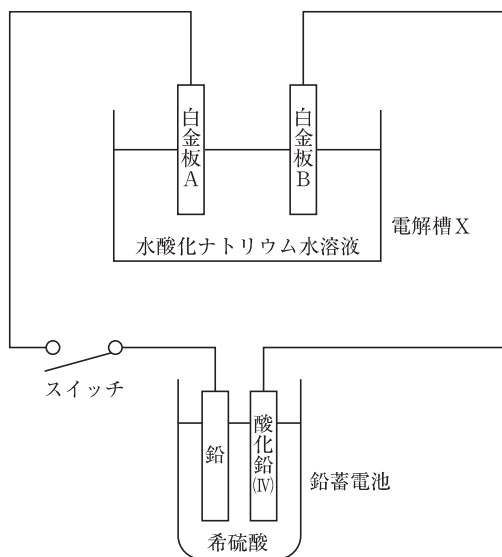
それぞれ、C点の水溶液のpH $\boxed{4}$. $\boxed{5}$ $\boxed{6}$ に比べて、 $\boxed{7}$. $\boxed{8}$ $\boxed{9}$ だけ小さい値と $\boxed{7}$. $\boxed{8}$ $\boxed{9}$ だけ大きい値となり、いずれもC点のpHからの変化が小さいことを確認できる。

最後に、0.10 mol/Lの酢酸水溶液 20 mLに、0.10 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液 20 mLを滴下したE点(中和点)の水溶液では、中和で生じた酢酸ナトリウムが電離し、生じた酢酸イオンの加水分解反応において電離平衡が成り立つ。酢酸ナトリウムの電離で生じた酢酸イオンのうち、加水分解で消費される酢酸イオンの割合が1と比べて非常に小さいという近似を用いて、E点の水溶液のpH ^④を計算すると $\boxed{10}$. $\boxed{11}$ $\boxed{12}$ となる。

II 以下の文を読み、設問(1), (3)~(7)の答をマーク・シート解答用紙の指定された番号の解答欄にマークせよ。また、設問(2), (8), (9)の答を記述式解答用紙の解答欄に記入せよ。原子量はH 1.0, C 12, O 16, S 32, Pb 207とする。なお、流れた電気量は、全て酸化還元反応に用いられ、水溶液の温度は反応の前後で変わらないものとする。なお、発生した気体はすべて理想気体とし、気体定数は $8.314 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ とする。また、気体の体積はすべて標準状態(0℃, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)でのものとし、発生した気体は水に溶解しないものとする。

電極として十分な量の鉛と酸化鉛(IV)、電解液として質量パーセント濃度38%の希硫酸 2000 gを用いて鉛蓄電池を作成した。鉛蓄電池を放電したところ、水に難溶性で白色の $\boxed{\text{あ}}$ が生じ、生じた $\boxed{\text{あ}}$ は、全て発生した側の電極に付着した。放電によって生成した $\boxed{\text{あ}}$ の全量は両電極あわせて 606 gであった。放電後、正極の質量は $\boxed{\text{い}}$ g $\boxed{\text{う}}$ した。一方、放電後、負極の質量は $\boxed{\text{え}}$ g $\boxed{\text{お}}$ した。また、放電後の希硫酸の質量パーセント濃度は、 $\boxed{\text{か}}$ %となった。続いて、鉛蓄電池を外部電源(直流電源)に接続して充電した。鉛蓄電池の鉛を用いた電極を外部電源の $\boxed{\text{き}}$ に、酸化鉛(IV)を用いた電極を外部電源の $\boxed{\text{く}}$ にそれぞれつなげたところ、起電力が回復した。

次に、この鉛蓄電池と電解槽Xを図に示したようにスイッチを介して接続した。電解槽Xには水酸化ナトリウム水溶液を入れ、二つの電極には2枚の白金板(白金板Aと白金板B)を用い、鉛蓄電池にそれぞれつないだ。スイッチを入れて、鉛蓄電池から放電した結果、電解槽Xのそれぞれの電極から異なる気体が発生した。スイッチを入れてから、放電が終了するまでの間に両電極から発生した気体を全て捕集したところ、あわせて 6.72 Lであった。この放電の間、鉛蓄電池には $\boxed{\text{あ}}$ が、全量で $\boxed{\text{け}}$ g 生じた。



(1) 下線部について、この希硫酸のモル濃度(mol/L)を有効数字2桁で求め、以下の形式で示せ。ただし、希硫酸の密度は1.28 g/mLとする。

$$\boxed{13} . \boxed{14} \times 10^{\boxed{15}} \text{ mol/L}$$

(2) あ にあてはまる最も適した化合物の化学式を示せ。

(3) い にあてはまる数値を有効数字2桁で求め、以下の形式で示せ。

$$\boxed{16} . \boxed{17} \times 10^{\boxed{18}} \text{ g}$$

また、う にあてはまる最も適した語句を以下の①と②から一つ選べ。

- ① 増加 ② 減少 19

(4) え にあてはまる数値を有効数字2桁で求め、以下の形式で示せ。

$$\boxed{20} . \boxed{21} \times 10^{\boxed{22}} \text{ g}$$

また、お にあてはまる最も適した語句を以下の①と②から一つ選べ。

- ① 増加 ② 減少 23

(5) か にあてはまる数値を有効数字2桁で求め、以下の形式で示せ。

$$\boxed{24} . \boxed{25} \times 10^{\boxed{26}} \%$$

(6) き , く にあてはまる最も適した語句をそれぞれ以下の①と②から一つずつ選べ。

- ① 正極 ② 負極

き にあてはまる語句 27

く にあてはまる語句 28

(7) け にあてはまる数値を有効数字2桁で求め、以下の形式で示せ。

$$\boxed{29} . \boxed{30} \times 10^{\boxed{31}} \text{ g}$$

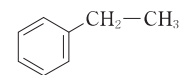
(8) 省略(注)

(9) 白金板Bの電極で起こる反応を電子を含む化学反応式で示せ。

<余 白>

Ⅲ 次の問1、問2の答を解答欄に記入せよ。構造式は例にならって示せ。
ただし、原子量はそれぞれ H 1.0, C 12.0, O 16.0 とする。

構造式の例



問 1 以下の文を読み、設問(1)~(2)の答を解答欄に記入せよ。

炭化カルシウムを水と反応させると、化合物 **A** が得られる。塩化水銀(Ⅱ) HgCl_2 や硫酸水銀(Ⅱ) HgSO_4 などを触媒に用いて **A** と水を反応させると不安定な生成物 **B** が得られるが、安定な化合物 **C** へと異性化する。**C** は、触媒として塩化パラジウム(Ⅱ) PdCl_2 と塩化銅(Ⅱ) CuCl_2 を用いて化合物 **D** を酸化することによって工業的に製造されている。

- (1) 化合物 **B** ~ **D** の構造式を示せ。
- (2) 化合物 **A** は赤熱した鉄と接触させると 3 分子が重合して、ベンゼンが生成する。**A** の同族体で炭素数の 1 つ多い化合物を同様に 3 分子重合させると、得られるベンゼンの置換体は何種類あるかその数を記せ。

問 2 以下の文を読み、設問(1)~(3)の答を解答欄に記入せよ。

複数のエステル結合を含む化合物 **E** がある。**E** の分子式は $C_{21}H_{24}O_4$ である。複数のエステル結合は、それぞれ異なる炭素原子に結合している。1 mol の **E** を完全に加水分解すると、1 mol の化合物 **F** と 1 mol の化合物 **G** と 1 mol の化合物 **H** が得られた。**F** は中性の化合物であった。**G** と **H** は両方とも弱酸性の化合物であり、どちらもベンゼンの一置換体であった。**H** は **G** の構造異性体であった。**G** は炭素、水素、酸素よりなる分子量 150 の化合物で、元素分析による成分元素の質量組成は、炭素 72.0 %、水素 6.7 %であった。**E** と **G** は不斉炭素原子をそれぞれ 1 つずつ有していた。**F** と **H** には不斉炭素原子は存在しなかった。

- (1) 化合物 **G** の分子式を示せ。
- (2) 化合物 **E** ~ **H** の構造式を示せ。
- (3) 以下の①と②の条件を全て満たす化合物 **F** の構造異性体の構造式を示せ。
 - ① **F** と同じ官能基を同じ数だけ持っている。
 - ② **F** と同じ官能基は、それぞれ異なる炭素原子に結合している。