

【注意】 必要に応じて、以下の数値を使用せよ。

原子量(H=1.0, C=12.0, N=14.0, O=16.0, S=32.1, I=126.9), 気体定数 $=8.31 \times 10^3 \text{ (Pa}\cdot\text{L)} / (\text{K}\cdot\text{mol}) = 8.31 \text{ J} / (\text{K}\cdot\text{mol})$ , アボガドロ定数 $=6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ , 1気圧 $=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

数字は特に指定のない限り、有効数字2桁まで求めよ。

**1** 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

硝酸は揮発性のある無色の液体で、水に溶けやすい。硝酸は、肥料、染料、医薬品、火薬などの製造に広く用いられている。工業的にはアンモニアを原料としてつくられる。まず、(a)アンモニアを空気と混合し、高温の白金網に接触させて一酸化窒素をつくる。一酸化窒素を冷却後、空気中の酸素と反応させて二酸化窒素とし、これを水に吸収させて硝酸とする。このとき発生した一酸化窒素は、硝酸の製造過程に戻されて、硝酸に変えられる。このような硝酸の工業的製法を□1という。

硝酸の水溶液は、強い酸性を示し、酸化作用が強い。たとえば、(b)銀は濃硝酸と反応して溶ける。しかし、鉄やアルミニウムは濃硝酸に溶けない。これは、金属表面に緻密な酸化被膜ができて反応が進まなくなるためであり、このような状態を□2という。

問1 □1と□2にあてはまる適当な語句を記せ。

問2 下線部(a)と(b)の反応の化学反応式を記せ。

問3 硝酸、アンモニア、一酸化窒素、二酸化窒素に含まれる窒素の酸化数を記せ。

問4 一酸化窒素は、ガソリンの燃焼過程で生成するほか、生体内でも産生することが知られている。実験室で発生させた一酸化窒素の捕集方法として適当なものを、次の(ア)~(ウ)から選び、その記号を記せ。

(ア) 水上置換 (イ) 上方置換 (ウ) 下方置換

問5 文中に記した工業的製法によって、質量パーセント濃度が60.0%の硝酸1000kgを得るには、標準状態(1気圧, 273K)のアンモニアが何L必要か。ただし、すべてのアンモニアが硝酸に変わり、製造過程で物質の損失はないものとする。また、すべての気体は理想気体としてふるまうものとする。

問6 長い間試薬瓶に保管していた濃硝酸をビーカーに移し、その色を観察したところ、淡黄色を帯びていた。保管中に起きた反応の化学反応式を記せ。

2 次の(文1)と(文2)を読んで、以下の問いに答えよ。

(文1) 水素  $H_2$  とヨウ素  $I_2$  を密閉容器に入れて加熱し、一定温度に保つと、式(1)に示すようなヨウ化水素 HI を生成する可逆反応が起こり、平衡状態に達する。



$H_2$ ,  $I_2$ , HI のモル濃度を、それぞれ  $[H_2]$ ,  $[I_2]$ ,  $[HI]$  とすると、可逆反応において、HI が生成する反応速度  $v_1$  は、速度定数  $k_1$  を用いて、 $v_1 = \boxed{1}$  と表される。また、HI が分解する反応速度  $v_2$  は、速度定数  $k_2$  を用いて  $v_2 = \boxed{2}$  と表される。この平衡状態における平衡定数  $K_1$  は、モル濃度を用いて、 $K_1 = \boxed{3}$  と表される。また、この平衡定数  $K_1$  は、速度定数を用いて、 $K_1 = \boxed{4}$  と表される。

問1  $\boxed{1}$  ~  $\boxed{4}$  にあてはまる数式を記せ。

問2 容積一定の容器に、 $H_2$  4.0mol と  $I_2$  3.0mol を入れて加熱し、一定温度に保ったところ、平衡状態に達して HI が 5.2mol 生成した。この反応の平衡定数を求めよ。また、このときの HI が生成する反応の速度定数を  $2.5 \times 10^{-2} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  とし、ヨウ化水素 HI が分解する反応の速度定数を求めよ。

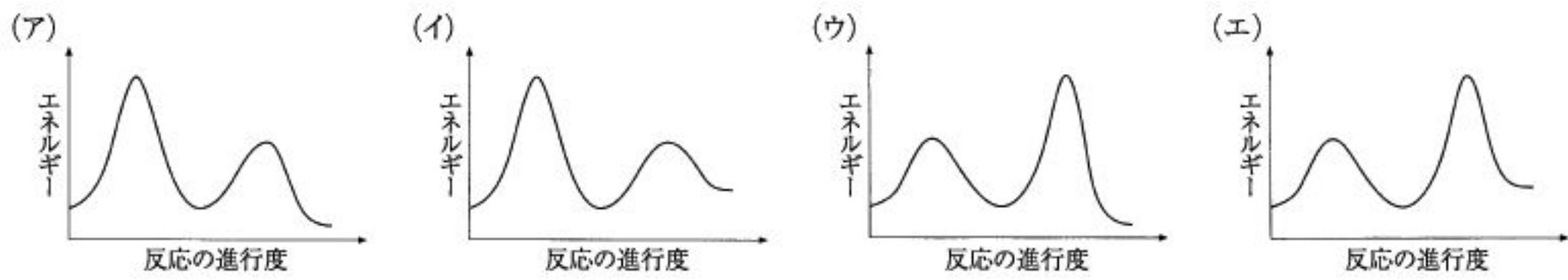
(文2)  $H_2$  と  $I_2$  の反応は、実際には前述の(文1)の反応ではなく、次のような二段階で進行することが知られている。



式(2)の平衡定数を  $K_2$  とすると、反応過程で生じた I のモル濃度  $[I]$  は、平衡定数  $K_2$  と  $[I_2]$  を用いて、 $[I] = \boxed{5}$  と表すことができる。式(3)における反応速度、速度定数をそれぞれ  $v_3$ ,  $k_3$  とすると、 $v_3$  は、 $[H_2]$  と  $[I_2]$  を用いて、 $v_3 = \boxed{6}$  と表される。

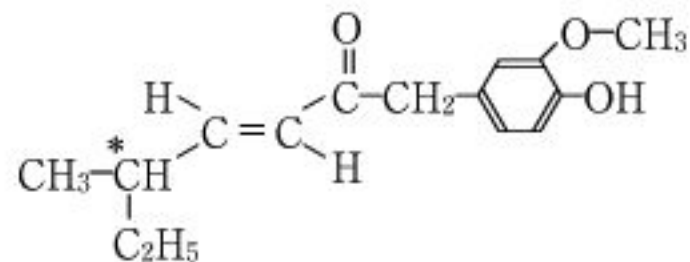
問3  $\boxed{5}$  と  $\boxed{6}$  にあてはまる数式を記せ。

問4 式(2)の正反応に比べて式(3)の反応が遅いことがわかっている。全体の反応は発熱反応とし、この二段階反応における反応の進行度とエネルギーの関係はどのように表されるか、最も適当なものを次図の(ア)~(エ)から選び、その記号を記せ。



3 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。ただし、構造式は例にならって記し、不斉炭素原子には\*印をつけること。

有機化合物 A, B, C, D について元素分析を行ったところ、(例) いずれの化合物も炭素・水素・酸素だけからなり、その質量パーセントで炭素 40.0%、水素 6.7% が含まれていた。

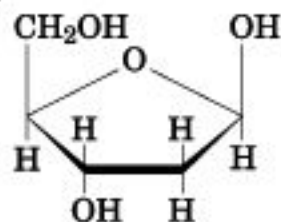


問1 化合物 A は分子量が 60 であり、 $\text{NaHCO}_3$  と反応して二酸化炭素を放出した。化合物 A に適切な脱水剤を加えて加熱すると、どのような化合物が生成するか、生成する化合物の構造式を記せ。

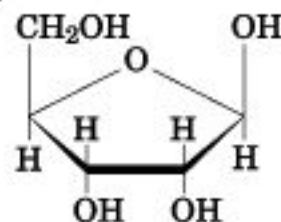
問2 化合物 B は分子量が 90 であり、不斉炭素原子をもつ物質であった。化合物 B にヨウ素と水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応すると  $\text{CHI}_3$  が生成した。化合物 B の縮合重合によって得られるポリエステルは土壌の微生物で分解され、最終的に水と二酸化炭素になることが知られている。化合物 B の構造式を記せ。

問3 化合物 C は、ヌクレオチドを構成する糖である。化合物 C の構造式として正しいものを、次の(ア)~(エ)から選び、その記号を記せ。

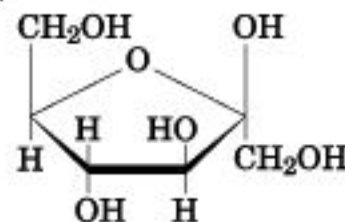
(ア)



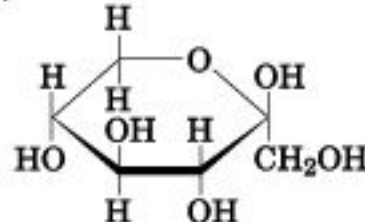
(イ)



(ウ)



(エ)



問4 化合物 D は、バーナーで焼いた銅線を化合物 E の蒸気に触れさせると生成する。化合物 D は銀鏡反応を起こして銀を析出した。化合物 D はフェノールと反応して、銀鏡反応を起こさない化合物 F を生成した。化合物 F を酸化すると化合物 G が生成した。化合物 E と化合物 G に濃硫酸を加えて加熱したところ、消炎鎮痛剤として外用塗布薬に用いられるサリチル酸メチルが生成した。

化合物 F の構造式を記せ。

4 次の文を読んで、以下の問いに答えよ。

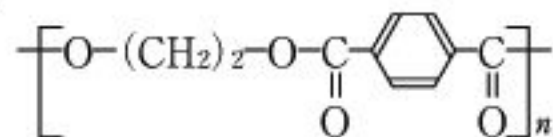
ゴムノキから採取される生ゴムは、(a) イソプレンが重合した高分子鎖で構成される物質である。生ゴムに硫黄を数パーセント加えて加熱しながら練り合わせると、高分子鎖の間で架橋反応が進み、弾性が強化されたゴムとなる。たとえば、生ゴムに加える硫黄の割合を高くすると、架橋構造の数は増え弾性が増すが、(b) ある数以上では弾性を示さなくなる。また、(c) 架橋構造は複数の硫黄原子が直鎖状に連なって形成されるが、その長さによってもゴムの弾性は変化する。

問1 下線部(a)と種類の異なる重合によってつくられる合成樹脂を、(ア)~(ケ)から2つ選び、その記号を記せ。

- (ア) シリコーン樹脂    (イ) フッ素樹脂    (ウ) ポリ酢酸ビニル    (エ) ポリ塩化ビニル  
 (オ) ポリアセチレン    (カ) アクリル樹脂    (キ) フェノール樹脂    (ク) ポリスチレン  
 (ケ) ポリプロピレン

問2 生ゴムの構造式を、幾何異性体(シス-トランス異性体)を考慮して (例)

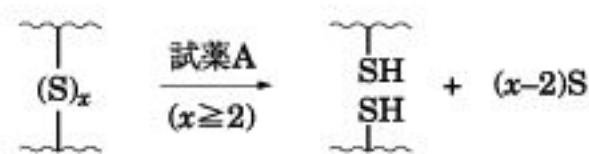
記せ。ただし、構造式は例にならって記すこと。



ポリエチレンテレフタレート

問3 下線部(b)となる原因は、架橋構造数の増加によって生ゴムの高分子鎖にどのような変化が起きるためか、説明せよ。

問4 下線部(c)の架橋構造に含まれている硫黄原子の数(x)は、右図に示す試薬Aによる硫黄の除去反応を利用することによって分析できる。



xが1の場合は反応しない

~~~~ はイソプレンが重合した高分子鎖を表す

1~3個の硫黄原子で構成された架橋構造からなるゴム(x=1, 2, 3)に対して、試薬Aを使った反応を行ったところ、反応後の生成物に含まれる硫黄の質量が反応前よりも20%減少し、さらに、この生成物に含まれる硫黄の90%がSH基であることがわかった。除去反応前のゴムに含まれていた硫黄の質量をsとして、以下の問いに答えよ。

- x=3の架橋構造を構成する硫黄の質量a<sub>3</sub>を、sを用いて表せ。
- x=1の架橋構造を構成する硫黄の質量a<sub>1</sub>を、sを用いて表せ。
- x=2の架橋構造を構成する硫黄の質量a<sub>2</sub>を、sを用いて表せ。
- x=1, 2, 3の架橋構造の数n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>の比を、最も簡単な整数比で表せ。
- 硫黄の除去反応を行う前のゴムにおいて、架橋構造に含まれていた硫黄原子の数の平均値mを求めよ。