

## 化 学

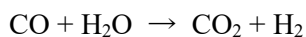
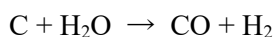
〔問 1〕 設問 (1) ～ (3) に答えよ。ただし、原子量は  $H=1.0$ ,  $C=12$ ,  $O=16$ ,  $Br=80$  とし、答えを求める過程も記せ。(1), (3) の解答は有効数字 2 桁で答えよ。

### 設 問

(1) 断熱容器に  $0.60 \text{ mol/L}$  の塩酸  $100 \text{ mL}$  を入れ、 $27^\circ\text{C}$  に保った。ここに  $0.60 \text{ mol/L}$  の水酸化ナトリウム水溶液  $100 \text{ mL}$  を加えてよくかき混ぜた。このとき中和によって放出された熱量は  $1 \text{ mol}$  当たり  $56 \text{ kJ}$  である。この熱量がすべて水溶液の温度上昇に使われたものとする、水溶液の温度は何  $^\circ\text{C}$  になるか。ただし、水溶液の密度はいずれも  $1.0 \text{ g/cm}^3$ , 水溶液  $1.0 \text{ g}$  の温度を  $1.0^\circ\text{C}$  上げるのに必要な熱量は  $4.2 \text{ J}$  とする。また、混合による体積変化は無視できるものとする。

(2) スチレン(- $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) と 1,3-ブタジエン( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) を共重合させるとスチレン-ブタジエンゴム (SBR) が得られる。 $1 \text{ g}$  の SBR に十分な量の臭素を反応させると、 $2 \text{ g}$  の臭素が付加した。この SBR 中の 1,3-ブタジエン部分の物質量はスチレン部分の物質量の何倍か、整数で答えよ。ただし、臭素はベンゼン環とは反応しないものとする。

(3) 十分な量の黒鉛をつめた反応容器に水蒸気  $1.0 \text{ mol}$  を入れて高温で反応させたところ、次の反応が進行して、水蒸気の 80% が消費された。



反応後の容器内には、未反応の黒鉛と水蒸気、上記の反応によって生成した生成物以外の物質は存在しなかった。容器内に残っている一酸化炭素と二酸化炭素の物質量が  $2:1$  であるとき、反応によって消費された黒鉛の質量  $[\text{g}]$  を求めよ。

〔問2〕 次の文章を読み、設問 (1), (2) に答えよ。

物質 X を加熱すると2種類の異なる化学反応が起こり、Y と Z が生成する。反応を長時間継続して行くと、Y から X, Z から X への反応も起こり、X, Y, Z は平衡状態になる。ただし、このとき  $X \rightleftharpoons Y$ ,  $X \rightleftharpoons Z$  の平衡はどの過程も単純な1段階の反応からなり、Y から Z, あるいは Z から Y への変換は X を経由して起こるものとする。図1はこれらの反応の関係とその反応速度定数を表している。

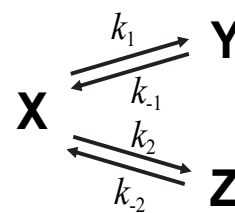


図 1. X, Y, Z の平衡

反応の初期に X から Y が生成するとき、Y の濃度  $[Y]$  が増加する速度は、X の濃度  $[X]$ 、反応時間  $\Delta t$ 、反応速度定数  $k_1$  を用いて式①で表される。

$$\frac{\Delta[Y]}{\Delta t} = k_1[X] \quad \dots \quad \text{①}$$

反応時間が長くなると、Y から X への反応も起こるが、このとき Y が減少する速度は  $[Y]$  に比例し、反応速度定数  $k_{-1}$  を用いて式②で表される。

$$-\frac{\Delta[Y]}{\Delta t} = k_{-1}[Y] \quad \dots \quad \text{②}$$

式①, ②を用いると、反応中の Y の濃度の時間変化は式③で表される。

$$\frac{\Delta[Y]}{\Delta t} = k_1[X] - k_{-1}[Y] \quad \dots \quad \text{③}$$

#### 設 問

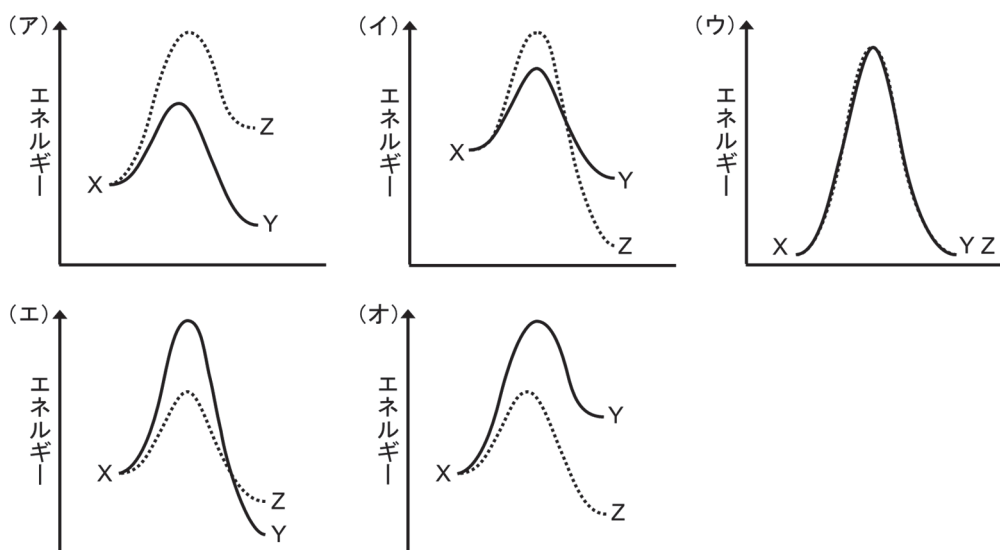
(1) 反応速度定数をそれぞれ,  $k_1 = 1.0 \times 10^{-3} / \text{min}$ ,  $k_{-1} = 2.0 \times 10^{-6} / \text{min}$ ,  $k_2 = 5.0 \times 10^{-5} / \text{min}$ ,  $k_{-2} = 1.0 \times 10^{-10} / \text{min}$  とするとき, (i) ~ (iv) に答えよ。(i) ~ (iii) は計算の過程も記せ。

(i) X のみが存在する状態から反応を始めた場合、反応開始 1 分後における Y と Z の濃度比  $[Y] : [Z]$  を簡単な整数比で書け。ただし、このとき Y, Z から X への反応は無視できるものとする。

(ii) 反応開始からしばらく時間が経過して平衡状態になると、各成分の濃度は一定になり、時間がたっても変化しない。このとき、 $X \rightleftharpoons Y$  の平衡定数  $K (= [Y]/[X])$  の値を求めよ。

(iii) 平衡状態における Y と Z の濃度比  $[Y] : [Z]$  を簡単な整数比で書け。

(iv)  $X \rightleftharpoons Y$ ,  $X \rightleftharpoons Z$  の反応の過程とエネルギーの大小関係を表した図として適当なものを (ア) ~ (オ) から一つ選び、記号で書け。



(2) 以下の文章の あ ~ え にあてはまる語を〔語群〕から選んで書け。また、お, か に A, B のいずれかを書け。

ナフタレンのスルホン化は可逆反応である。ナフタレンと濃硫酸を1時間反応させると、異なる経路を通して反応が進行し、図2の2種類の生成物が得られる。このときの反応温度による生成物の比を表1に示す。

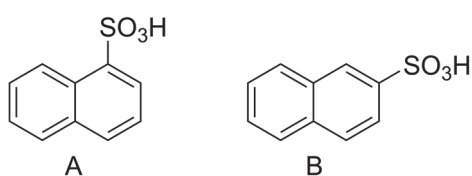


図2. ナフタレンのスルホン化による生成物

表1. 反応温度とナフタレンスルホン酸の生成比

| 温度 [°C] | A : B   |
|---------|---------|
| 40      | 85 : 15 |
| 160     | 5 : 95  |

ナフタレンと濃硫酸の反応を あ で行うときは、逆反応は起こりにくい。このとき、多くの分子が活性化エネルギーの い 反応経路で生成物に変換され、活性化エネルギーの う 反応経路を通して生成物になる分子は少ない。

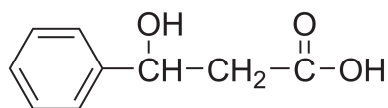
一方、この反応を え で行うと、多くの分子が活性化エネルギーの う 反応経路を通して生成物になることができる。このとき逆反応も進行するので、最終的に生成物のエネルギーが い 分子が多く得られる。

したがって、AとBを比べると、生成物のエネルギーが小さいのは お であり、生成する際の活性化エネルギーが小さいのは か である。

〔語群〕 大きい, 小さい, 高温, 低温

[問 3] 次の文章を読み，[1]～[5]の情報に基づいて設問(1)～(4)に答えよ。なお，構造式は[例]にならって書け。立体異性体を区別する必要はない。

[例]



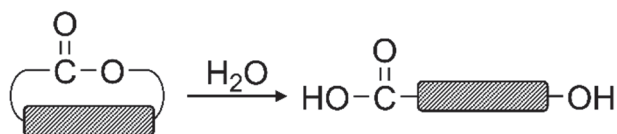
化合物 A (分子式  $C_{18}H_{14}O_6$ ) は分子内に 3 つのエステル結合と 1 つの不斉炭素原子をもつ環状化合物である。ある反応条件で A のエステル結合を加水分解すると，すべてのエステル結合が加水分解された化合物 B (分子式  $C_7H_6O_3$ )，C (分子式  $C_8H_8O_3$ )，D (分子式  $C_3H_6O_3$ ) と，エステル結合を 1 つもつ化合物 E，F，G が得られた。E，F，G のエステル結合をさらに激しい条件で完全に加水分解すると，B，C，D が得られた。なお，A から B～G が生成する過程では，エステル結合の加水分解以外の反応は起こらず，A～G はすべて電荷をもたないものとする。

- [1] B～G はいずれもカルボキシ基を 1 つずつもっている。
- [2] B～G それぞれの溶液に塩化鉄 (III) 水溶液を加えると，B，E の溶液は青～紫色に呈色する。
- [3] D，E，F はいずれも 1 つの不斉炭素原子をもっている。
- [4] B は以下の手順で合成することができる。

ベンゼンに濃硫酸を加えて加熱すると，水によく溶ける強酸性のベンゼンスルホン酸が生成する。ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩に X を行くと，ナトリウムフェノキシドが生成する。ナトリウムフェノキシドに高温・高圧で二酸化炭素を反応させ，得られた物質に希硫酸を作用させると B が得られる。また，B と無水酢酸の混合物に濃硫酸を加えて反応させると，解熱鎮痛剤として用いられる化合物が得られる。

- [5] C を酸化すると，8 個の炭素原子をもつジカルボン酸 a が得られる。a を加熱すると水が 1 分子失われて酸無水物 b が生成する。また，b は Y を触媒に用いて，ナフタレンを酸化しても得られる。

[参考：環状エステルの加水分解]



設 問

(1)  の操作として適当なものをア～オから 1 つ選び，記号で書け。

- ア．希塩酸を加えて中和する。
- イ．鉄粉を触媒として塩素を反応させる。
- ウ．固体の水酸化ナトリウムを加えて高温で融解する。
- エ．アンモニア性硝酸銀水溶液を加えて 60 °C に加熱する。
- オ．中性～塩基性の過マンガン酸カリウム水溶液とともに長時間加熱する。

(2)  にあてはまる物質をア～オから 1 つ選び，記号で書け。

- ア．濃硫酸
- イ．ナトリウム
- ウ．エボナイト
- エ．インベルターゼ
- オ．酸化バナジウム(V)

(3) a, b, B, C, D の構造式を書け。

(4) A, E, F, G の構造式を書け。