

化 学

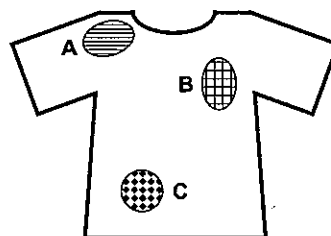
[問 1] 次の文章を読み、設問(1)～(7)に答えよ。ただし、原子量は $H=1.0$, $C=12$, $N=14$, $O=16$, $Cl=35.5$, $Ca=40$ とする。(6), (7) は答えを有効数字 2 桁で書き、計算の過程も記せ。

高校生の太郎さんは、夏休みに母親が経営する美容院の手伝いをした。美容師が(あ)パーマントウエーブをかけるのを見ていると、まず毛髪を巻いて 1 番目の薬剤をかけ、一定時間の後に 2 番目の薬剤をかけていた。この作業について太郎さんは、1 番目の薬剤が還元剤であり、毛髪のタンパク質中のアミノ酸間の結合を切断することができることと、2 番目の薬剤が酸化剤であり、変形させた毛髪ではじめとは異なるアミノ酸間で結合を形成させて、ウェーブを付けることができることを教わった。

太郎さんは自分の部屋に戻ってから、汗をかいたので服を着替えたところ、新品だった服が数か所変色していることに気がついた。服の変色の原因を調べたいと思った太郎さんは学校の先生に教えてもらいながら[実験 1]を行った。

[実験 1]

服の変色した部分のうち 3 か所 (A, B, C) と変色していない部分 (D) にそれぞれ 2 mL の蒸留水をかけ、その洗液を異なる 4 本の試験管に保存した。これらの試験管から各洗液の一部を使用して、A～D の洗液に対して①～③の操作をそれぞれ行ったところ、表に示す結果が得られた。



	操作	結果
①	硝酸銀水溶液を一定量加えて振り混ぜた。	A の洗液のみ、白濁した。
②	デンプン、ヨウ化カリウム、塩化カリウムを含む水溶液を一定量加えて振り混ぜた。	B の洗液のみ、青紫色に変化した。
③	デンプン、ヨウ化カリウム、ヨウ素を含む水溶液を一定量加えて振り混ぜた。	C の洗液のみ、青紫色が消失した。

別の日、太郎さんは黄ばんだ服がさらし粉 ($CaCl(ClO) \cdot H_2O$) の水溶液で漂白できることと、さらし粉の水溶液に酸を入れると有毒な気体が発生することを学習した。さらし粉は水溶液中でカルシウムイオン、イオン X、および殺菌・漂白作用をもつ イオン Y に電離する。太郎さんはイオン Y の量を求めるには、カルシウムイオンの量を調べればよいことに気づき、再び学校の先生に教えてもらいながら[実験 2]を行った。

[実験 2]

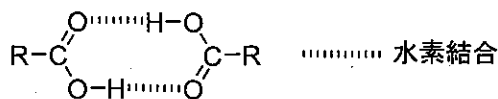
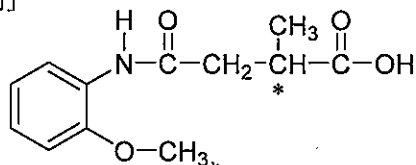
3.0 g のさらし粉を水に溶かして 100 mL の水溶液とした。この水溶液を 10 mL 取り、 4.0×10^{-1} mol/L シュウ酸アンモニウム水溶液を 10 mL 加えると、カルシウムイオンとシュウ酸イオンが 1:1 の物質質量比で反応し、さらし粉中のカルシウムイオンはすべて沈殿した。(う)ろ過して集めた沈殿に 10 mL の 3.0 mol/L 硫酸水溶液を加えて、振り混ぜながら 60 °C で十分に加熱した。この過程では、シュウ酸やシュウ酸イオンは分解されなかった。不溶物を除いて、(え)得られた溶液を 5.0×10^{-2} mol/L 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定すると終点までに 15 mL 必要であった。

設 問

- (1) 下線部 (あ) について、毛髪の変形に関与するアミノ酸の名称を書け。
- (2) [実験 1] について、(i), (ii) に答えよ。
- (i) ①～③の操作で、それぞれ表に示した結果が得られた理由を簡潔に説明せよ。
- (ii) 変色した 3 か所の繊維部分 A, B, C に残存していた物質は、下記のア～ウのいずれかである。適当なものをそれぞれ 1 つずつ選び、記号で書け。
- ア. 1 番目の薬剤 イ. 2 番目の薬剤 ウ. 汗
- (3) 下線部 (い) について、イオン X とイオン Y をそれぞれイオン式で書け。
- (4) 下線部 (う) で起こった反応を化学反応式で書け。
- (5) 下線部 (え) で起こった反応を化学反応式で書け。
- (6) [実験 2] で用いた 3.0 g のさらし粉中に含まれるカルシウムイオンの質量は何 g か。
- (7) さらし粉中のカルシウムイオンとイオン Y の物質質量が等しいとすると、[実験 2] で用いた 3.0 g のさらし粉中に含まれるイオン Y の質量は何 g か。

[問2] 次の文章を読み、設問(1)～(4)に答えよ。ただし、原子量はH=1.0, C=12, N=14, O=16とし、(2)は分子式を求める過程も記せ。また、構造式や水素結合は[例]にならって書き、分子内に不斉炭素原子がある場合は不斉炭素原子に*をつけよ。

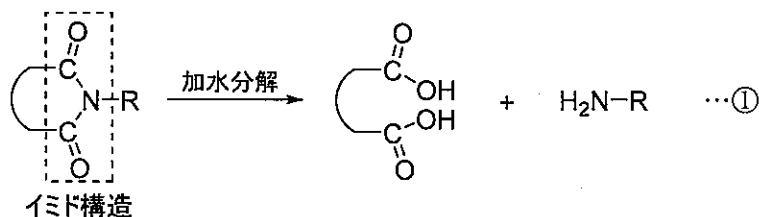
[例]



R: 水素あるいは炭化水素を基本とする置換基

サリドマイドは、睡眠薬や妊娠時の悪阻(つわり)抑制のための胃腸薬として使用されていた。しかし、妊婦が服用すると胎児に奇形を引き起こすことが分かり、薬の製造や販売は一時禁止された。世界中で被害を生んだサリドマイドだが、現在は抗がん剤として再度承認され、安全性に注意しながら使用されている。

サリドマイドは炭素、水素、窒素、酸素で構成され、不斉炭素原子を1つもつ化合物である。また、サリドマイドには、五員環と六員環の2つの環状イミドが存在している。イミドとは、①式の破線で囲んだ構造を持つ化合物の総称である。環状イミドを完全に加水分解すると、①式に示すようにジカルボン酸とアミンに分解される。イミド構造はDNAを構成する核酸塩基のチミンにも含まれ、DNAの二重らせん構造を保つための重要な部位となっている。




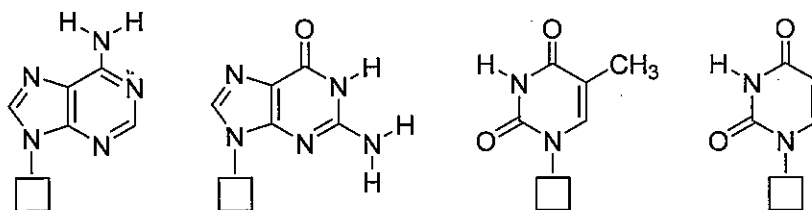
サリドマイド1 molを完全に加水分解したところ、化合物A、不斉炭素原子を1つもつ α -アミノ酸B、アンモニアCが、それぞれ1 molずつ得られた。

Aを加熱すると分子内で脱水が起こり、酸無水物Dが生成した。Dに同じ物質量のメタノールを反応させると、分子量180の芳香族化合物Eが単一の生成物として得られた。

Bを分子内で脱水すると、分子量129のアミド結合をもつ五員環化合物Fが得られた。147 mgのBを完全に燃焼したところ、標準状態(0℃, 1.013×10⁵ Pa)で112 mLの二酸化炭素が発生した。なお、Bに含まれる水素原子の質量百分率と窒素原子の質量百分率は、それぞれ6.12%と9.52%であった。

設 問

(1) DNA を構成する核酸の塩基部分を下に示した (□はデオキシリボースとリン酸からなる DNA の主鎖を示す)。下線部について、下から適当な 2 つの構造を選び、DNA 中のチミンが水素結合によってアデニンと塩基対を形成する様子を、解答欄の  の中に当てはめて書け。



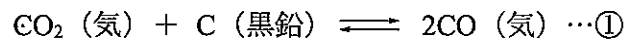
(2) 化合物 B の分子式を求めよ。

(3) 化合物 A~F の構造をそれぞれ書け。

(4) サリドマイドの構造を書け。

[問3] 次の文章を読み、設問 (1)～(3) に答えよ。ただし、原子量は $C=12$, $O=16$, 気体定数 R は $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とし、(2), (3) の答えは有効数字 2 桁で書け。(2) (i), (3) は計算の過程も記せ。なお、気体はすべて理想気体としてふるまい、黒鉛の体積は無視できるものとする。

二酸化炭素と十分な量の黒鉛を容積 3.32 L の反応容器に入れ、727 °C に保ったところ①式の平衡状態に達した。



固体と気体が混在した状態での化学平衡では、平衡定数は気体成分についてのみ考えればよい。よって、①式の二酸化炭素と一酸化炭素の分圧をそれぞれ P_{CO_2} [Pa], P_{CO} [Pa] とすると、①式の圧平衡定数 K_p は P_{CO_2} , P_{CO} を用いて②式で表すことができる。

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \quad [\text{Pa}] \quad \cdots \text{②}$$

設 問

- (1) 圧平衡定数 K_p を、濃度平衡定数 K_c , 気体定数 R , 温度 T を用いて表せ。
- (2) 1.10 g の二酸化炭素と十分な量の黒鉛を容器に入れて式①の平衡状態に達したとき、平衡時の混合気体の平均分子量は 32 であった。このとき、(i)～(iii) に答えよ。
 - (i) 平衡時における混合気体中の CO_2 と CO の物質量 [mol] をそれぞれ求めよ。
 - (ii) 平衡時における混合気体の全圧 P [Pa] と、二酸化炭素の分圧 P_{CO_2} [Pa] をそれぞれ求めよ。
 - (iii) 圧平衡定数 K_p [Pa] を求めよ。
- (3) 最初に 0.50 g の黒鉛を加えて①式の平衡状態に達したとき、0.48 g の黒鉛が一酸化炭素に変化していた。この時、最初に加えた二酸化炭素の物質量 [mol] を求めよ。

問題訂正

理科（化学）問題用紙

- ・「化4」ページ〔問2〕設問（1） 図

訂正内容

「図の4つの構造式のうち、一番右側のものを削除してください。」