

化 学

〔問 1〕 設問 (1) ～ (3) に答えよ。

設 問

(1) 周期表の第 3 周期の元素とその化合物について、以下の (ア) ～ (ク) に答えよ。

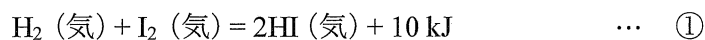
- (ア) 空気の組成で、窒素、酸素の次に多く存在する元素の元素記号を書け。
- (イ) 地殻の組成で、酸素の次に多く存在する元素の元素記号を書け。
- (ウ) DNA に含まれる元素の元素記号を書け。
- (エ) 単体が室温で固体であり、常温の水と反応して水素を発生させる元素の元素記号を書け。
- (オ) 単体が室温で固体であり、常温の水とほとんど反応しないが、熱水とは反応する元素について、その単体と熱水との反応を化学反応式で書け。
- (カ) 酸化物が酸とも強塩基とも反応して塩を生じる元素について、その酸化物と水酸化ナトリウム水溶液との反応を化学反応式で書け。
- (キ) 亜硫酸水素ナトリウムに希硫酸を加えると発生する気体の分子式を書け。
- (ク) 中心原子の酸化数が最も大きなオキソ酸の分子式を書け。

(2) 濃度不明の過酸化水素水 15.0 mL に希硫酸を加えて酸性とし、 1.00×10^{-2} mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、18.0 mL 加えたときに水溶液が薄い赤紫色になった。過酸化水素水の濃度は何 mol/L か。答えは有効数字 3 桁で書き、答えを求める過程も記せ。

(3) 硝酸カリウムは水 100 g に、20 °C で 32 g、60 °C で 110 g 溶ける。60 °C の硝酸カリウムの飽和水溶液 315 g を 20 °C まで冷却したときに析出する硝酸カリウムの質量は何 g か。答えを求める過程も記せ。

[問 2] 次の文章を読み、設問 (1) ～ (5) に答えよ。

1.0 mol の H_2 (気) と 1.0 mol の I_2 (気) を容積 1 L の容器に入れ、混合気体の体積と温度を一定に保つと、 HI (気) が生成し平衡状態になった。式①はこの反応の熱化学方程式である。また、この反応の平衡定数 K は式②で表される。



$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \quad \dots \text{ ②}$$

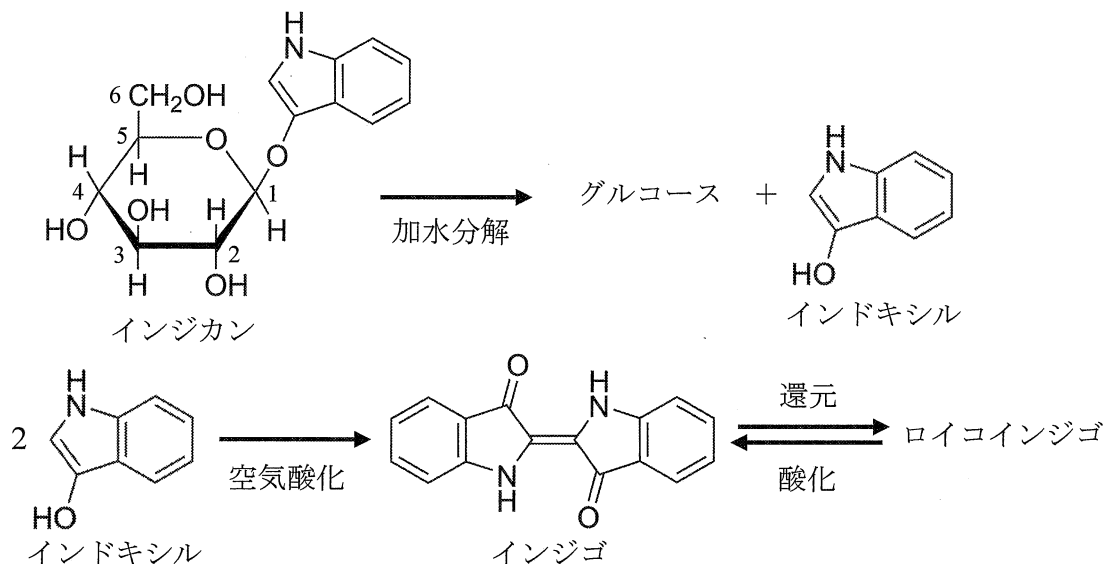
(あ) この混合気体の体積を保ったまま、温度を T_1 にして平衡状態になったとき、容器内の HI (気) の物質量は 1.5 mol であった。 次に、(い) この混合気体の体積を保ったまま、温度を T_2 にして平衡状態になったとき、 $K=64$ であった。

設 問

- (1) 下線部 (あ) のときの平衡定数を求めよ。答えは有効数字 2 桁で書け。
- (2) T_1 と T_2 はどちらが大きいか。不等号を用いて表せ。また、その理由も簡潔に書け。
- (3) 下線部 (い) のとき、容器内の HI の物質量は何 mol か。答えは有効数字 2 桁で書き、答えを求める過程も記せ。
- (4) 下線部 (い) の混合気体 (温度 T_2) に、体積と温度を一定に保ったまま X mol (ただし $0 \leq X \leq 1.0$) の HI (気) を追加すると、混合気体は新たな平衡状態になった。このとき加えた HI (気) の物質量 (X) [mol] を横軸、容器内の HI (気) の物質量 [mol] を縦軸にとり、両者の関係を解答欄のグラフに書け。
- (5) (4) の過程で吸収あるいは発生する熱量 [kJ] を縦軸、加えた HI (気) の物質量 (X) [mol] を横軸にとり、両者の関係を解答欄のグラフに書け。ただし、熱量の符号は発熱の場合は正、吸熱の場合は負とする。

[問3] 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とする。なお、インジカンの構造式中の番号は、グルコースの炭素原子の位置を表している。

「藍染め」はアイの葉に含まれるインジカンを変換して繊維に色をつける伝統的な染色法であり、藍染めの工程では次に示す反応が起こる。



アイに含まれるインジカンは無色の物質であり、 β -グルコースとインドキシルが脱水縮合したものである。インジカン酵素で加水分解すると、(あ) グルコースとインドキシルが生成する。インドキシルは空気で酸化されると、五員環部分で2分子が結合して藍色の固体である (い) インジゴになる。インジゴは水に溶けにくいので、そのままでは繊維の染色に使うことができない。そこで、インジゴを塩基性条件下で還元し、水に溶けやすい (う) ロイコインジゴに変換する。この操作は「藍を建てる」と呼ばれている。ロイコインジゴの水溶液に繊維を浸した後、空気にさらして酸化すると、再び水に溶けにくい藍色のインジゴが繊維の隙間に生成する。この作業を繰り返すことで、繊維をきれいな藍色に染めることができる。

設問

(1) 下線部(あ)について、多数の α -グルコース ($C_6H_{12}O_6$) が 1,4-, 1,6-グリコシド結合で脱水縮合した多糖類 **X** がある。**X** のヒドロキシ基をすべてメチル化してメトキシ基 ($-OCH_3$) とした後、希硫酸を加えて加熱して完全に加水分解した。このとき、グルコースの 1 位の炭素に結合したメトキシ基は、同時に加水分解されてヒドロキシ基に変化した。その他のメトキシ基はすべてそのまま残り、 α -グルコースの一部がメチル化された 3 種類の加水分解生成物 **A**, **B**, **C** が得られた。質量は **A** が 0.708 g, **B** が 13.32 g, **C** が 0.416 g であり、**A** の分子量が最大で **C** の分子量が最小であった。

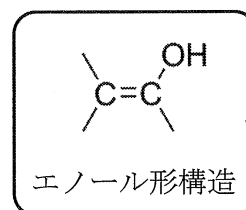
(i) 解答欄の構造で不足している H あるいは CH_3 を補い、**A**, **B**, **C** の構造式を完成させよ。

(ii) 1 分子の **X** は何個の α -グルコースが縮合したものか。答えを求める過程も記せ。

(2) 下線部(い)について、1180 mg のインジカン ($C_{14}H_{17}NO_6$) から 393 mg のインジゴ ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) が得られたとすると、反応が完全に進行した場合と比較して何%のインジゴが得られたことになるか。答えは有効数字 2 桁で書き、答えを求める過程も記せ。

(3) 下線部(う)について、ロイコインジゴは以下の条件を満たす構造をもつ分子である。ロイコインジゴの構造式をかけ。ただし、構造式はインジカンやインジゴの構造にならなくてか可。

インジゴからロイコインジゴ ($C_{16}H_{12}N_2O_2$) への還元では、ベンゼン環は変化しない。ロイコインジゴはインジゴのように対称な分子構造をしており、インドキシルと同様に、 $C=C$ 結合にヒドロキシ基が結合したエノール形構造をもっている。



(4) 655 mg のインジゴを還元してすべてロイコインジゴに変換するには、何 mol の電子が必要か。答えは有効数字 2 桁で書き、答えを求める過程も記せ。

補 足 説 明

理科「化学」

化4 ページ [問3]

設問 (1) 7行目

問題文の末尾(「…最小であった。」の後)に次の文を加える。

「ただし、1,6-グリコシド結合は多糖類 X の枝分かれ部分
にのみ存在しているものとする。」