



2011 年度

慶應義塾大学入学試験問題

薬 学 部

理 科 (化 学)

- 注 意
1. 氏名と受験番号は、解答用紙の所定の欄に記入しなさい。
 2. 問題の解答は、すべて解答用紙の所定の欄に記入しなさい。
 3. 解答用紙への記入は、すべてHBの黒鉛筆を使用しなさい。
 4. 解答用紙の氏名欄、受験番号欄、所定の解答欄以外にはいっさい記入してはいけません。
 5. 問題冊子は1～13ページに文章などが印刷されています。
 6. 問題冊子の余白は、計算用紙として使用してもかまいません。
 7. 不明瞭な文字・まぎらわしい数字は採点の対象としないので注意してください。
 8. 問題冊子は必ず持ち帰ってください。

《 指示があるまで開かないこと 》

1. ～ 4. の各問に答えなさい。必要があれば、原子量を $H=1.0$, $C=12.0$, $N=14.0$, $O=16.0$, $I=126.9$ として計算しなさい。また、 $\log_{10}2=0.301$, $\log_{10}3=0.477$ とする。計算の答は四捨五入して指定された桁まで求めなさい。

1. 次の〔1〕,〔2〕の間に答えなさい。

〔1〕 次の文中の ア , ウ , エ , カ に数値, イ , オ に元素記号, キ , ク に化学式を記入しなさい。ただし, エ は最も近い値となる1桁の整数で, カ は小数点以下2桁で答えなさい。また, 下の設問①, ②に答えなさい。

原子核に陽子2個と中性子1個がある原子の原子番号は ア である。また, この元素と同族の元素のひとつに イ がある。

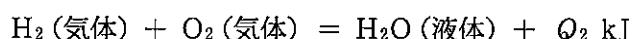
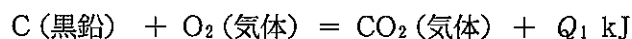
ウランは金属で, その粉末は空气中で酸化されやすく, 発火する。また, 水と反応して水素ガスを生じる。ウラン $^{238}_{92}\text{U}$ は放射性同位体で, その原子核には中性子が ウ 個ある。「陽子と中性子は直径が同じ球であり, 原子核は陽子と中性子が球に近い形に充填されたものである」と仮定したとき, $^{238}_{92}\text{U}$ の原子核の直径は, 水素の原子核の直径のおよそ エ 倍になる。原子番号が20の元素は オ であるが, 原子番号が2から20までの元素の多くは, 原子核中の陽子数 P と中性子数 N が, $N=P$ または, $N=P+1$ となる同位体の存在比が大きく, また, これらの同位体は安定である。一方, 大きな N/P 値をもつ同位体は放射性のものが多く, $^{238}_{92}\text{U}$ ではこの比が カ となる。

オ と炭素のみから構成される化合物 キ は, 水と反応してアセチレンと オ の水酸化物を生じる。 オ の水酸化物を加熱すると, 脱水反応が起こり ク を生じる。

① ウランのイオン化傾向は, 次の $[a] \sim [d]$ のどの位置が適切か, 記号で答えなさい。

$[a] > (\text{H}_2) > [b] > \text{Cu} > [c] > \text{Ag} > [d]$

② アセチレンの生成熱を求めるとき, 次の熱化学方程式に加えて必要な方程式を一つ書きなさい。反応熱は $Q \text{ kJ}$ と表しなさい。



- [2] 25℃において、1.0 mol/L の酢酸水溶液 10.0 mL と 1.0 mol/L の塩酸 5.0 mL を混合した溶液に、精製水を加えて全量を 100.0 mL とした。この溶液に 2.0 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 12.5 mL を徐々に滴下したときの溶液の pH の変化を解答欄に図示しなさい。図には、滴下前および滴下終了時の pH の値を、小数点以下 2 桁まで求めて記入しなさい。また、当量点に達するまでに滴下した水酸化ナトリウム水溶液の量を、図中の当量点の位置（2ヶ所）に小数点以下 1 桁で記入しなさい。ただし、上記の操作による温度の変化は無視し、水溶液中では塩化水素、水酸化ナトリウムは完全に電離しているものとする。また、共存する塩の影響は無視する。

(計 算 用 紙)

2. 次の文中の ア に式, イ に整数比, エ ~ カ, ケ に数値 (有効数字 3 桁), ウ に A, B のどちらか, キ, コ に反応の進む方向の矢印, ク に整数を記入しなさい。気体はすべて理想気体とみなす。

〔1〕 両端に開閉可能な栓を取り付けた長さ 40.00 cm の円筒形の容器がある。容器内に厚みを持たないピストン P があり、容器内は A と B の 2 つの部分に分けることができる。また、ピストン P は左右に自由に移動可能で、容器と接触する部分から気体がもれることはない。

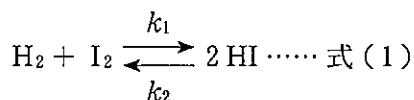
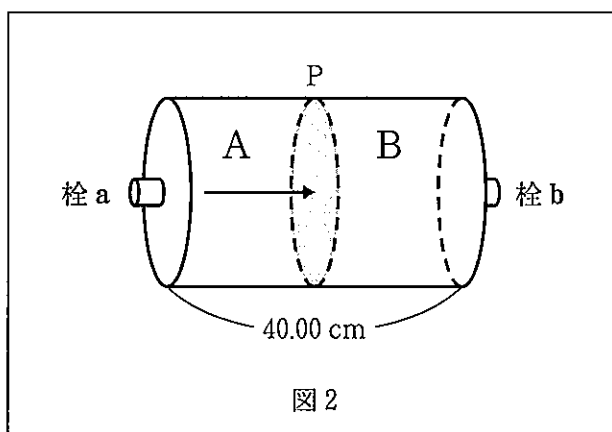
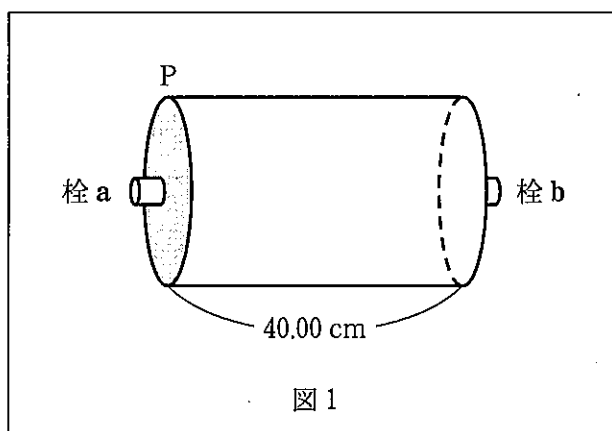
以下の操作 ①, ② は, 27℃, 1.00×10^5 Pa, 相対湿度 80% の空気中で行った。27℃における飽和水蒸気圧は 4.00×10^3 Pa とし、相対湿度は次式のとおりである。

$$\text{相対湿度 (\%)} = \frac{\text{気温 } t^\circ\text{C} \text{ における実際の水蒸気圧}}{\text{気温 } t^\circ\text{C} \text{ における飽和水蒸気圧}} \times 100$$

① 図 1 のように栓 a, b をともに開放し、ピストン P を左端に寄せた。

② 次に図 2 のように、水素とヨウ化水素を物質質量比 3 : 10 で混合した気体を、栓 a からピストン P が容器の中央の位置に来るまで A 側に入れた。さらに、導入した気体全体の物質質量の $\frac{1}{13}$ になるようにヨウ素(固体)を A 側に入れ、栓 a を閉じた。同時にピストン P の B 側に乾燥剤を入れて速やかに栓 b を閉じた。乾燥剤は B 側の水蒸気をすべて吸収した。ただし、ヨウ素および乾燥剤の体積は無視する。

③ ここで容器内の温度を 327℃ に保ち、ヨウ素を完全に気化させた。このとき、容器の A 側で以下の平衡状態が成り立った。



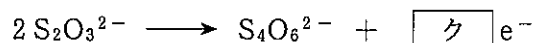
正反応の速度定数を k_1 、逆反応の速度定数を k_2 とするとき、反応の平衡定数 K を k_1 、 k_2 を用いて表すと、 $K = \boxed{\text{ア}}$ である。

327℃における式(1)の平衡定数 K は 8.00 であった。このとき、A 側の水素、ヨウ素、ヨウ化水素の物質質量比は $\text{H}_2 : \text{I}_2 : \text{HI} = \boxed{\text{イ}}$ であり、ピストン P は中央から $\boxed{\text{ウ}}$ 側へ $\boxed{\text{エ}}$ cm 動いた位置にある。そのときの容器内の気圧は $\boxed{\text{オ}}$ Pa である。

〔2〕 単体のヨウ素 (I_2) は黒紫色の光沢のある固体であり、有機溶媒に溶けやすく、水に溶けにくい性質をもつ。ある有機溶媒を使って、濃度が 0.100 mol/L の I_2 溶液 A を調製した。100 mL の溶液 A を分液ロートに入れ、水 400 mL を加えてよく振り混ぜて静置した。その後、有機溶媒と水に含まれる I_2 の濃度を調べたところ、有機溶媒中の濃度：水中の濃度 = 586 : 1 だった。このとき分液ロート中の水層に含まれる I_2 の物質量は mol である。ただし、分液ロートを使った操作の過程では溶液の量、物質量に変化はないものとする。

一方、100 mL の溶液 A とヨウ化カリウム水溶液 400 mL を分液ロートでよく振り混ぜて静置したところ、濃度の比は 27.5 : 1 だった。このように、純粋な水よりもヨウ化カリウム水溶液に対する溶解度の方が高いのは、 $I_2 + I^- \rightleftharpoons \text{キ} I_3^-$ という反応が起こっているからである。

ヨウ素は、チオ硫酸ナトリウム水溶液を用いた酸化還元滴定によって定量できる。ここで、チオ硫酸イオンは次の反応式を示す還元剤である。



下線部の操作の後、静置した分液ロートから水層 100 mL をとり、 0.100 mol/L 塩酸水溶液 1.00 mL を加えてから、 0.100 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。このとき、終点に達するまでに必要としたチオ硫酸ナトリウム水溶液の量は mL だった。このように、ヨウ素が滴定できるのは、 $I_2 + I^- \rightleftharpoons \text{コ} I_3^-$ という反応が起こっているからである。

(計 算 用 紙)

3. 分子式 $C_8H_9NO_2$ で表される芳香族化合物 A～E について、以下の記述にあてはまる構造式を解答欄の例にならって一つずつ描きなさい。

化合物 A

- 塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応して青紫色を呈した。
- 濃塩酸を加えて 5 分間加熱すると酢酸の臭いがした。
- ベンゼン環に結合した水素原子 1 個をニトロ基に置換した化合物は 2 種類ある。

化合物 B

- 1 mol/L 塩酸を加えると、塩を生じて溶けた。
- 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加えると、塩を生じて溶けた。
- ほぼ中性の等電点 (6.9) をもつ。
- B の水溶液は、ニンヒドリン試薬と反応して紫色を呈した。
- 光学異性体が存在する。

化合物 C

- エステル結合をもつ。
- 濃塩酸中で加水分解した生成物は、塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応しなかった。
- ベンゼン環に結合した水素原子 1 個を塩素原子に置換した化合物は 2 種類ある。

化合物 D

- 1 mol/L 塩酸を加えると、塩を生じて溶けた。
- D のエーテル溶液を分液ロートに入れ、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜたとき、D はエーテル層に残った。
- 2 mol/L 塩酸に溶かした溶液を氷で冷やし、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて 30 分間反応させた。その後、100℃に加熱したところサリチル酸メチルが生成した。

化合物 E

- E のエーテル溶液を分液ロートに入れ、1 mol/L 塩酸を加えて振り混ぜたとき、E はエーテル層に残った。
- E のエーテル溶液を分液ロートに入れ、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を加えて振り混ぜたとき、E はエーテル層に残った。
- 三置換ベンゼンである。
- 過マンガン酸カリウム水溶液を用いて酸化し、反応液を酸性にすると、テレフタル酸の一部の水素を置換した生成物が得られた。

(計 算 用 紙)

4. 以下の文章を読んで、〔1〕～〔3〕の間に答えなさい。

- 〔1〕 次の文中の ア に記号, イ , キ , ク に語句, ウ ～ カ ,
 サ に数字, ケ に整数比, コ に分子式を記入しなさい。

図1のように数分子のグルコースが環状に結合した化合物をシクロデキストリンと呼ぶ。何分子のグルコースから構成されるかによって、さまざまな大きさのシクロデキストリンが存在する。図1は6分子のグルコースから構成されるシクロデキストリンAである。シクロデキストリンではグルコースどうしは ア -1,4-グリコシド結合によりつながっている。また、シクロデキストリンの水溶液は還元性を イ 。

シクロデキストリンAの立体的な形は、図2のように底の抜けたバケツのように見える。シクロデキストリンAの場合、広い方の口には ウ 個の第 エ 級アルコールのヒドロキシ基が存在し、狭い方の口には オ 個の第 カ 級アルコールのヒドロキシ基が存在する。

シクロデキストリンの内部は空洞となっており、そこにさまざまな有機化合物を取り込むことができる。ある種のシクロデキストリンBは、図3のように2分子のシクロデキストリンBで1分子のフラーレンC₆₀を取り込んで複合体となることが知られている。これは、シクロデキストリンの空洞の内側が キ 性になっているため、 キ 性の高いフラーレンC₆₀が取り込まれるためである。一方、シクロデキストリンの ク 性のヒドロキシ基が外側に存在するために、通常は水に溶けないフラーレンC₆₀を水に溶かすことができるようになる。

図3に示す複合体4.14mgを完全燃焼させたところ、二酸化炭素が8.58mg、水が1.80mg生成した。この複合体の炭素、水素、酸素各原子の数の比は、C:H:O = ケ であり、複合体全体を一つの分子として考えるとその分子式は コ で表される。したがって、シクロデキストリンBは サ 分子のグルコースから構成されていることがわかる。

- 〔2〕 シクロデキストリンと同じ種類のグリコシド結合をもつ化合物を以下の選択肢の中からすべて選びなさい。

選択肢：グリコーゲン、セルロース、セロビオース、デンプン、マルトース

- 〔3〕 還元性について、シクロデキストリンと同じ性質をもつ化合物を以下の選択肢の中からすべて選びなさい。

選択肢：エタノール、ギ酸、グルコース、酢酸、スクロース、フルクトース

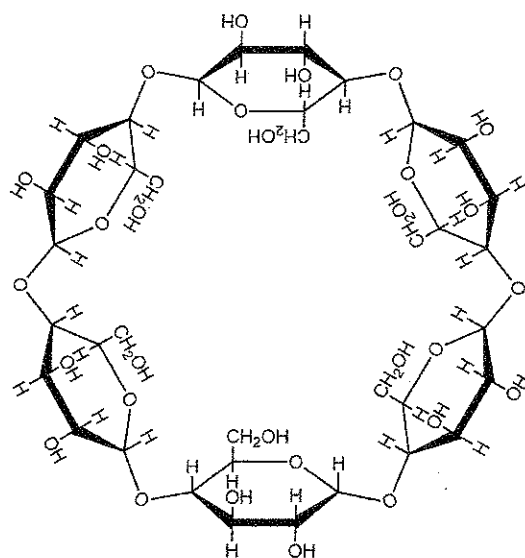


図1 6分子のグルコースから構成されるシクロデキストリンA

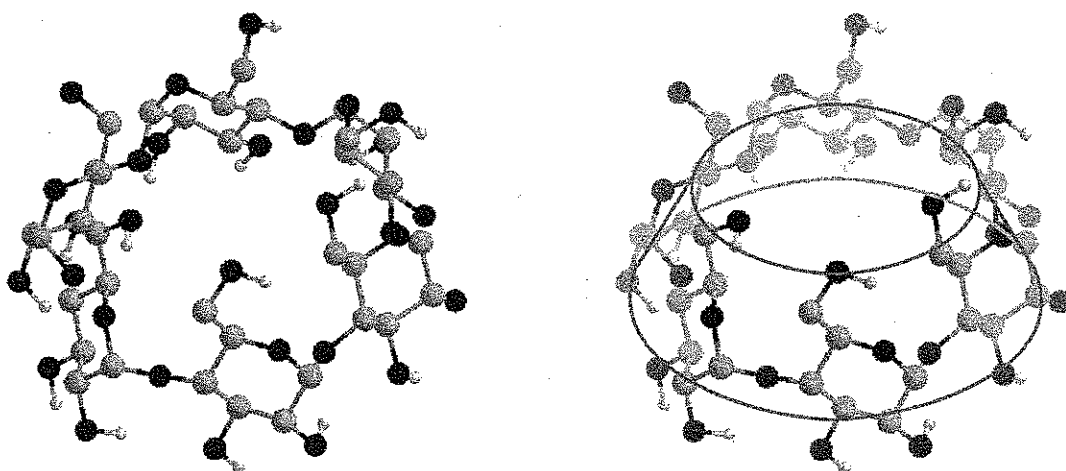


図2 シクロデキストリンAの立体構造（灰色が炭素原子，黒色が酸素原子，小さい球が水素原子。炭素原子に結合した水素原子は省略してある。）

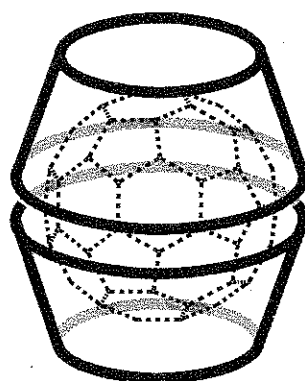


図3 2分子のシクロデキストリンBと1分子のフラーレンC₆₀からなる複合体（シクロデキストリンをバケツ型で模式的に表している。）