



2013 年度

慶應義塾大学入学試験問題

薬 学 部

理 科 (化 学)

- 注 意
1. 解答用紙とマークシートの所定の欄に、氏名と受験番号を記入し、マークシートの受験番号欄に、受験番号をマークしなさい。
 2. 問題の解答は、問題文の指示に従って解答用紙またはマークシートの指定された場所に記入しなさい。
 3. 解答用紙への記入、マークシートへのマークはすべてHBの黒鉛筆を使用しなさい。マークシートへの解答は、次の解答例に従うこと。

(例1) $\boxed{(1)(2)}$ と表示のある間に対して、1桁の数値、例えば3と解答する場合は、右に示すようにマーク欄の $\boxed{(1)}$ の①と $\boxed{(2)}$ の③にマークすること。

(例2) $\boxed{(10)(11)}$ と表示のある間に対して、13と解答する場合は、マーク欄の $\boxed{(10)}$ の①と $\boxed{(11)}$ の③にマークすること。

(1)	(2)
●	①
①	①
②	②
③	●
④	④
⑤	⑤
⑥	⑥
⑦	⑦
⑧	⑧
⑨	⑨
○	○

4. 解答用紙とマークシートの所定の場所以外には、いっさい記入してはいけません。
5. 問題冊子は1～15ページに文章などが印刷されています。試験開始直後、すべてのページが揃っているか確認し、ページが抜けていたり、重複するページがあったりしたら、すぐに手を挙げて監督者に知らせてください。
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.～5.の各問に答えなさい。

必要があれば、原子量を H=1, C=12, N=14, O=16, Cu=63.5 とし、 $0^{\circ}\text{C}=273\text{ K}$ (K; ケルビン)として計算しなさい。解答に際して、計算結果は数値を四捨五入し、指示に従って求めなさい。また、気体はすべて理想気体とする。

1. 窒素に関する文章を読み、問に答えなさい。

窒素はタンパク質や核酸などの生体内高分子に含まれ、生命の維持に不可欠な元素であるだけでなく、医薬品などの生理活性をもつ物質の構成原子としても重要である。

第2周期、第(1)(2)族の原子である窒素の原子番号は7であり、天然には質量数14の $^{14}_7\text{N}$ と、質量数15の $^{15}_7\text{N}$ の2種類の [ア] が存在する。 $^{15}_7\text{N}$ の中性子の数は (3)(4) 個、最外殻電子の数は (5)(6) 個であり、天然に存在する比率は0.364%である。窒素単体は二原子分子であり、沸点が -196°C である。このことを利用して液体窒素が冷却剤として汎用される。

窒素を含む無機化合物の一つにアンモニアがある。アンモニア分子は [イ] の形をしており、アンモニアを水に溶かすと、一部が水と反応してアンモニウムイオンとなる。このとき、アンモニアの構造中の (7) 対の非共有電子対は [ウ] 結合に使われ、生成するアンモニウムイオンは [エ] の形となる。一方、窒素原子は酸素原子と結合して、さまざまな窒素酸化物を生じる。もっとも単純な窒素酸化物である一酸化窒素は分子全体として電荷をもたない中性分子であり、血管平滑筋を弛緩させる作用をもつ。

一酸化窒素が [オ] されて生じる二酸化窒素は、式①で示したように四酸化二窒素との平衡状態にある。密封した容器に平衡状態の混合気体を入れ、容器の大きさを変えずに加熱すると、平衡が [カ] 向きに移動し、気体の色は [キ] くなる。また、一定温度で圧力を高くすると、容器内の分子数が [ク] くなる方向に平衡が移動する。このように温度や圧力の条件変化を緩和する方向に反応が進み、新たな平衡状態となる事実を、1884年に [ケ] が平衡移動の原理として発表した。



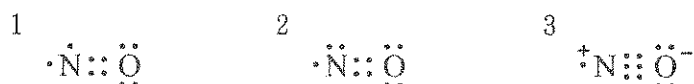
問1 (1)～(7)にあてはまる適切な数字をマークしなさい。

問2 ア ～ ケ に入る適切な語を下記の語群から選び、番号を2桁でマークしなさい。ただし、同じ語は1回だけ使用できるものとする。

ア (8)(9) イ (10)(11) ウ (12)(13) エ (14)(15) オ (16)(17)
 カ (18)(19) キ (20)(21) ク (22)(23) ケ (24)(25)

01 アボガドロ 02 イオン 03 薄 04 多 05 還元
 06 濃 07 三角形 08 三角錐 09 酸化 10 少な
 11 正四面体 12 単体 13 直線形 14 同位体 15 同素体
 16 配位 17 左 18 ヘス 19 右 20 ル・シャトリエ

問3 一酸化窒素の電子式としてもっとも適切なのは1～3のうちどれか。該当する番号を(26)にマークしなさい。



問4 式①で示した平衡反応の濃度平衡定数 K_c は、どの式で求められるか。該当する番号を(27)にマークしなさい。ただし、 $[A]$ は物質Aの濃度を表している。

1 2 3 4 5
 $\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]}$ $\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$ $\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$ $\frac{[\text{NO}_2]^2 [\text{N}_2\text{O}_4]}{2[\text{NO}_2]}$ $\frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{2[\text{NO}_2]}$

問5 液体窒素 $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ について、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 25°C ですべて気化すると、窒素(気体)の体積はもとの何倍になるか。整数値で求め、解答欄に書きなさい。ただし、液体窒素の密度は 804 kg/m^3 、気体定数は $R = 8.31 (\text{Pa} \cdot \text{m}^3)/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。 2

問6 次のイオンまたは分子について、窒素原子の酸化数を解答欄に書きなさい。

A アンモニウムイオン B 硝酸 C 二酸化窒素 D 一酸化窒素

問7 25°C における 0.50 mol/L のアンモニア水溶液のpHを小数点以下1桁まで求め、解答欄に書きなさい。ただし、アンモニアの電離定数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 25°C における水のイオン積 $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ 、 $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

2. 次の文章を読み、問に答えなさい。ただし、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$ 、ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ 、 $3.62^3 = 47.4$ とする。

銅の結晶構造は一辺の長さが $3.62 \times 10^{-8} \text{ cm}$ の面心立方格子であり、また結晶内の ア の働きにより熱や電気の伝導性が高く、延性や展性が強い。また、有史以前から イ との合金である青銅が利用されるなど、銅は実用的な金属として人類との長い関わりを持ってきた。銅の主要原料である銅鉱石の色は多彩であり、黒銅鉱、赤銅鉱、黄銅鉱など主成分の色から命名された鉱石も多い。

黒銅鉱、赤銅鉱は銅の酸化鉱物である。黒銅鉱に主に含まれる ウ は、希硫酸に溶かすと エ 色を呈する。この溶液にアンモニア水を少しずつ加えるとまず オ 色の沈殿が生じるが、さらに続けて加えていくと① カ 色の溶液となる。赤銅鉱の主成分である キ は、ウ を 1000°C 以上で加熱することでも得られるが、その際質量は減少する。

黄銅鉱の主成分は CuFeS_2 であり、工業的にもっとも重要な銅鉱石である。銅の精錬では、まず黄銅鉱をけい砂などと共に空気を吹き込みながら加熱し、鉄および硫黄を酸化すると同時に銅を還元し、粗銅を得る。この反応で②発生する気体は、工業的な硫酸の生産に用いることができる。

③粗銅は鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、銀および金などの不純物を含んでいる。そのため、粗銅板を ク 極、純銅板を ケ 極において、硫酸酸性の硫酸銅(Ⅱ)水溶液中で電気分解を行うことで ケ 極上に純銅を得ることができる。

問1 ア、イ に入るもっとも適切な語を書きなさい。

問2 ウ、キ に入るもっとも適切な化合物を化学式で書きなさい。

問3 エ ~ カ、ク、ケ に入るもっとも適切な語を下記の語群から選び、番号を2桁でマークしなさい。ただし、同じ語は1回だけ使用できるものとする。

エ (28)(29) オ (30)(31) カ (32)(33) ク (34)(35) ケ (36)(37)

01 青	02 赤	03 暗褐	04 黄	05 黒	06 白
07 深青	08 青白	09 赤褐	10 無	11 陽	12 陰

問4 下線部①の溶液について、カ 色を呈しているイオンのイオン式を書きなさい。

問5 下線部②の気体は、還元剤としても酸化剤としても働く。この気体によって酸化される化合物を下から一つ選び、下線部②の気体との反応式を書きなさい。



問6 下線部③に示した粗銅中の6種類の金属不純物(鉄、亜鉛、鉛、ニッケル、銀、および金)は、電気分解中に次の1～3のどの挙動を示すか。それぞれ対応する番号をマークしなさい。

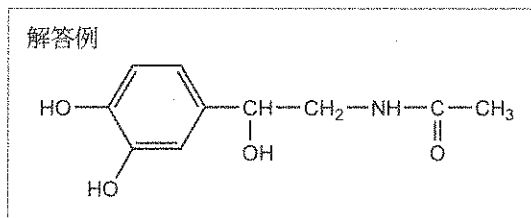
- 1: 単体のまま 極の下に沈殿するため、資源として回収される
- 2: イオン化されて溶け出す
- 3: イオン化されるもののすぐに難溶性の塩を作って沈殿する

鉄 亜鉛 鉛 ニッケル 銀 金

問7 硫酸酸性の硫酸銅(Ⅱ)水溶液中、 極を純銅板、 極をアルミニウム板とし、1.00 Aで電気分解を行ってアルミニウム板を銅でめっきしたとき、めっきの厚さが 1.00×10^{-4} cm となった。めっきされた部分の表面積が 100 cm^2 だった場合、電流を流した時間(秒)を整数で答えなさい。ただし、めっきは均一の厚さでなされたものとし、電気分解によるめっきの効率は100%とする。また、溶液中の銅イオンはすべて2価とする。

3. 以下の〔I〕,〔II〕に答えなさい。

構造式は、右の例に従って描きなさい。



〔I〕 希薄溶液の性質に関する文章を読み、問1～問3に答えなさい。

不揮発性の溶質が溶解している希薄溶液において、溶質の種類には無関係に溶質の粒子数のみに依存する溶液の性質を束一的性質とよび、沸点上昇、凝固点降下などがある。式②のように、溶液の沸点上昇度 Δt (K) は質量モル濃度 m (mol/kg) に比例し、その比例定数 K_b をモル沸点上昇という。モル沸点上昇は、溶質の種類に関係せず、溶媒の種類により一定となる。

$$\Delta t = K_b m \quad \text{—— 式②}$$

ベンゼン 50.0 g に 0.952 g の不揮発性炭化水素 A を溶かした溶液の沸点を測定したところ、純ベンゼンの沸点より 0.271℃ 高い温度で沸騰した。この結果から、炭化水素 A の分子量を計算すると となる。炭化水素 A に含まれる炭素が全体の重さの 94.4% とすると、分子式は である。ただし、ベンゼンのモル沸点上昇は 2.54 (K・kg/mol) である。

モル沸点上昇と同様に考え、溶媒 1 kg 中に溶質 1 mol を含む溶液の凝固点降下度をモル凝固点降下という。ベンゼン 37.0 g に 0.550 g の安息香酸を溶かした溶液の凝固点降下度は 0.318 K であった。この結果から、ベンゼン中の安息香酸の分子量を計算すると となる。ただしベンゼンのモル凝固点降下は 5.12 (K・kg/mol) である。

問1 ～ に入る適切な数値または分子式を書きなさい。

問2 の結果から、安息香酸分子の大部分は、ベンゼン中ではどのような状態であると考えられるか。構造式で示しなさい。

問3 固体ベンゼンと液体ベンゼンの蒸気圧 P (Pa) の温度による変化が、それぞれ以下の式で与えられるものとする。ただし、温度 T の単位は K とする。なお、 $\ln P$ は P の自然対数であり、 $\log_{10} P$ の 2.3 倍で近似される。

$$\text{固体ベンゼン} \quad \ln P = 22.59 - \frac{5296}{T}$$

$$\text{液体ベンゼン} \quad \ln P = 18.33 - \frac{4110}{T}$$

ベンゼンの三重点の温度 (℃) を求め、小数点以下 1 桁で答えなさい。

〔Ⅱ〕次の文章を読み、問4～問8に答えなさい。

化合物 B は1つのベンゼン環上に2つの置換基が結合している有機化合物である。化合物 B の元素分析の結果は、質量百分率で C : 74.1%, H : 7.9%, O : 18.0% であり、化合物 B 2.14 g をベンゼン 100 mL に溶かしたところ、溶液の凝固点降下度は 0.700 K だった。

一方、化合物 C は化合物 B と2つの置換基の位置が異なる構造異性体である。化合物 B と化合物 C をそれぞれアルカリ性溶液中で加水分解すると、化合物 B からは化合物 D と化合物 E が生成し、化合物 C からは化合物 D と化合物 F が生成した。

化合物 D に水酸化ナトリウム水溶液とヨウ素を加え加熱すると ① 黄色沈殿が生じた。また、化合物 D を加熱して脱水することにより化合物 G が生成した。化合物 G は ② ポリマーの原料にもなる。化合物 G を臭素水と反応させると、a 反応が起こり臭素水の赤褐色が消え化合物 H が生成した。化合物 H は不斉炭素原子を1つ有する化合物であった。

化合物 E と化合物 F を過マンガン酸カリウムで酸化すると、それぞれ化合物 I と化合物 J が生成した。化合物 I は加熱すると分子内で脱水が起こり化合物 K になる。化合物 J と b からは、高分子化合物ポリエチレンテレフタレートが合成できる。これは PET とも呼ばれペットボトルなどの原料となる。

問4 〔Ⅰ〕を参考にして化合物 B の分子式を求めなさい。なお、ベンゼンの比重は 0.88 である。

問5 下線部 ① の分子式、および下線部 ② のポリマーの名称を書きなさい。

問6 a に入る適切な語句、b に入る適切な化合物名を書きなさい。

問7 化合物 B, C, D, G 及び K の構造式を 8 ページの解答例にならって書きなさい。

問8 化合物 H の構造式を 8 ページの解答例にならって書きなさい。また、この化合物に含まれる不斉炭素原子を○で囲みなさい。

4. 次の文章を読み、問に答えなさい。

核酸は、塩基、糖、及びリン酸から構成される。糖の1位に が結合したものをヌクレオシドと呼び、それに がエステル結合したものをヌクレオチドと呼ぶ。ヌクレオチドの 部分と、別のヌクレオチドの糖部分の 基が縮合重合したものはポリヌクレオチドと呼ばれる。DNA では、糖部分はデオキシリボースであり、塩基には、ピリミジン塩基であるシトシン (C) とチミン (T)、プリン塩基であるグアニン (G) とアデニン (A) の4種類がある。細胞内では、ヌクレオチドの縮合重合反応が繰り返されて高分子 DNA が合成される。一般の2本鎖 DNA では、向かい合う塩基同士が水素結合を介して塩基対を形成している。グアニンはシトシン、アデニンはチミンと塩基対を形成し、これにより安定な 構造が維持されている。

高分子である核酸は、水溶液中では親水コロイドとして存在している。中性付近 (pH 7~8) の水溶液中では、核酸に含まれるリン酸のヒドロキシ基が電離するため、核酸全体としては を持つ。そのため、中性付近の緩衝液を用いた電気泳動において、DNA は 側に移動する。

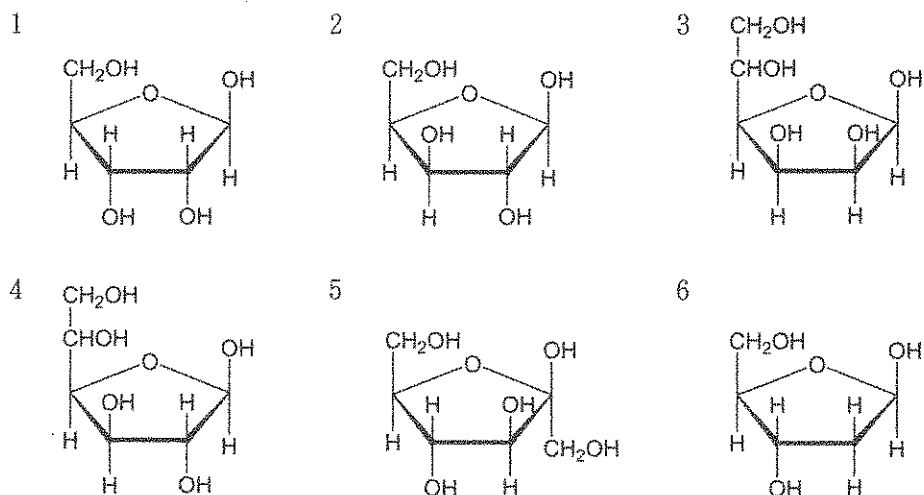
コロイド状の核酸は全体として帯電しているため、高分子の核酸同士は反発しあって凝集しにくくなっている。そこに適量の食塩水などを加えると、核酸に含まれるリン酸の電荷が中和され、核酸同士が凝集し易くなる。このような親水コロイドの 現象を利用した方法は、核酸の精製過程で汎用される。

問1 ~ に入る適切な語を下記の語群から選び、番号を2桁でマークしなさい。

ア イ ウ エ オ
カ キ

- | | | | | |
|--------------------|-------|----------|----------|--------|
| 01 α -ヘリックス | 02 陰極 | 03 塩基 | 04 塩析 | 05 凝析 |
| 06 正電荷 | 07 疎水 | 08 二重らせん | 09 ヒドロキシ | 10 負電荷 |
| 11 メチル | 12 陽極 | 13 リン酸 | | |

問2 DNAに含まれるデオキシリボースの構造は、下記の1～6のうちどれか。番号を(58)にマークしなさい。

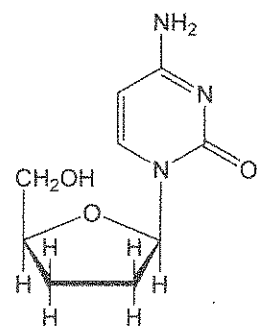


問3 一般に、2本鎖DNA水溶液(中性付近)に熱を加えていくと、水中の2本鎖DNAが1本鎖に解離する。このとき、グアニンとシトシンの含有割合が高い2本鎖DNAの方が、アデニンとチミンの含有割合が高い2本鎖DNAよりも解離しにくいと言われる。その理由としてもっとも適切な説明を下記から1つ選び、番号を(59)にマークしなさい。

- 1 熱により、アデニンが分解するから。
- 2 熱により、チミンが分解するから。
- 3 A-T塩基対よりもG-C塩基対の方が分子量が大きいから。
- 4 A-T塩基対よりもG-C塩基対の方が水素結合の数が多いから。
- 5 グアニンに水素イオンが結合して塩基対が保護されるから。
- 6 アデニンに水素イオンが結合して塩基対を形成できないから。

問4 図に示したザルシタピンは、HIV(ヒト免疫不全ウイルス)に対する治療薬のひとつであり、ヌクレオシド構造を持つ。このため、他のヌクレオシドと同様にDNAの合成に使われ、その結果としてDNAの合成が阻害される。この理由として、もっとも適切と思われる記述は次のうちどれか。1つ選び、(60)にマークしなさい。

- 1 ザルシタピンは、塩基対を形成できないから。
- 2 ザルシタピンは、糖部分の3位にヒドロキシ基がないから。
- 3 ザルシタピンは、塩基部分が加水分解されやすいから。
- 4 ザルシタピンは、水和水が結合しないから。
- 5 ザルシタピンは、ヌクレオチドにならないから。



ザルシタピンの構造

5. 次の文章を読み、問に答えなさい。

多糖は自然界において主に2つの役割を持っている。1つはデンプンで栄養の貯蔵物質としての役割を担っており、もう1つは植物細胞壁に含まれている A で、組織の構造支持物質として働いている。いずれも分子式 $(C_{\text{イ}}H_{\text{ロ}}O_{\text{ハ}})_n$ で示される。デンプンは熱水に可溶な B と不溶な C に分けられる。A ~ C は、それぞれ異なる酵素によって加水分解を受ける。すなわち B , C は食物として摂取されると唾液の中の主に a により D に、ついで小腸において b により単糖である E まで分解されて吸収される。一方、A は B , C を分解する酵素では反応しない。これは ① 単糖どうしの結合様式の違いによる。

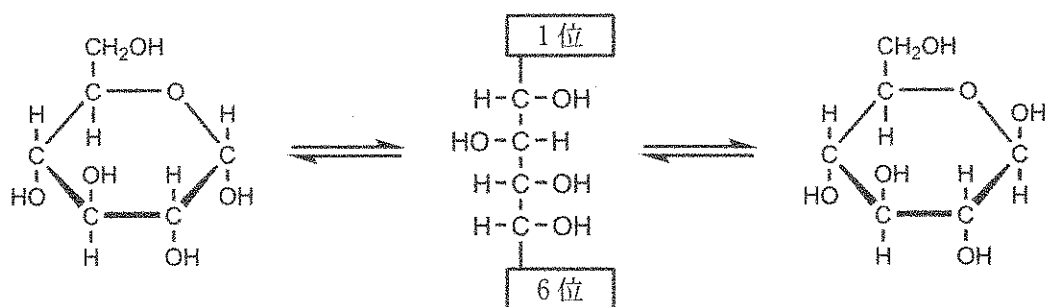
② E は水溶液中で、環状構造と鎖状構造とをとり、これらが平衡状態にある。E がフェーリング液に陽性を示すのは、この鎖状構造に由来する。すなわち、E はフェーリング液を加えることにより酸化され化合物Ⅰとなる。一方、濃硝酸のような強い酸化剤を使用するとジカルボン酸Ⅱが合成される。ジカルボン酸Ⅱの1位と4位の官能基を脱水させて環化させると化合物Ⅲが生成し、さらにこれを弱酸性溶液中で還元すると、分子式が $C_6H_{10}O_7$ で銀鏡反応に陽性を示す鎖状の化合物Ⅳが得られる。

問1 A ~ E にあてはまる糖の名称、a , b に適切な酵素の名称を書きなさい。

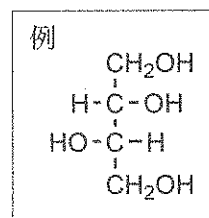
問2 イ , ロ , ハ にあてはまる数字を書きなさい。

問3 下線部①について、B が α -1,4 グリコシド結合にあるのに対して A はどのような結合様式か。解答欄に「 α -1,4」と同様の形式で記入しなさい。

問4 下線部②の平衡状態を図に示した。1位と6位に入る置換基を書き、鎖状構造を完成させなさい。



問5 化合物Ⅰ, Ⅲ, Ⅳの構造式を右に示した鎖状構造の例にならって書きなさい。



問6 デンプン 97.8 g を 40℃ の温水に加えて 1.2 L の溶液とし、これに十分量の a を加えて放置した。その後、この溶液 100 mL をとり、多量のフェーリング液を加えて煮沸すると 2.66 g の沈殿 c が得られた。デンプンの何% が D に変化したか、小数点以下第 1 位まで計算しなさい。ただし、a を加えて放置したことによる体積変化は無視する。また、フェーリング液を還元するものは D のみとし、1 mol の D は 1 mol の沈殿 c に相当する。

問7 A を無水酢酸、氷酢酸および触媒量の硫酸と反応させると、糖誘導体 F が生成する。

(1) F の名称を書きなさい。

(2) A 405 g を F にするには少なくとも何 g の無水酢酸が必要か。整数で答えなさい。