

2015 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。解答用紙には、受験番号を書く欄が2ヶ所あります。
 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。また、マークシートへの解答は、次の解答例に従いなさい。
- (例)

(1)	(2)
0	0
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
-	-

 と表示のある問に対して、03 と解答する場合は、マーク欄の

(1)
0

 の 0 と

(2)
3

 の 3 にマークしなさい。
4. 解答用紙とマークシートの指定された場所以外には、いっさい記入してはいけません。
 5. 問題冊子は、1～13 ページに文章などが印刷されています。試験開始直後、総ページ数および落丁の有無などを確認し、不備がある場合は、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、解答用紙に記入する際は注意してください。
 8. 問題冊子は必ず持ち帰ってください。

(1)	(2)
0	0
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
-	-

《 指示があるまで開かないこと 》

1. ～ 5. の各問に答えなさい。

- ・必要に応じて、以下の値を使って計算しなさい。

原子量： H = 1, Li = 7, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, Mg = 24, Al = 27,

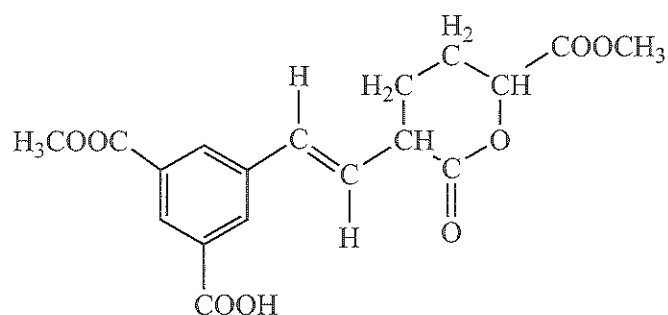
Cl = 35.5, K = 39, Ca = 40, Zn = 65, Ag = 108, I = 127, Ba = 137

気体定数： $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

$0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$

$\log_{10} 2 = 0.30, \log_{10} 3 = 0.48, \log_{10} 5 = 0.70$

- ・計算結果は、四捨五入して指定された桁まで求めなさい。
- ・気体は全て理想気体とする。
- ・構造式は下記の例にならって記入しなさい。



1. 次の文章を読み、問に答えなさい。

4種の化合物 A～D がある。これらは全て白色固体であり、以下の化合物のいずれかである。

<化合物群>

- | | | |
|-------------|-------------|--------------|
| 01 塩化カルシウム | 02 酸化亜鉛 | 03 酸化マグネシウム |
| 04 硝酸カリウム | 05 水酸化ナトリウム | 06 水酸化バリウム |
| 07 水酸化リチウム | 08 炭酸カルシウム | 09 炭酸水素ナトリウム |
| 10 炭酸リチウム | 11 ヨウ化カリウム | 12 ヨウ化銀 |
| 13 硫酸アルミニウム | 14 硫酸ナトリウム | 15 硫酸バリウム |

A～D を判別するために次の実験を行った。

A と B はいずれも水に極めて溶けやすく、A には潮解性があった。A の水溶液に 20% 炭酸アンモニウム水溶液を加えたとき、白色沈殿 E が生じた。一方、A の水溶液に 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液を加えると白色沈殿 F が生じ、① F の一部をとり 10% アンモニア水を過剰に加えると、沈殿は全て溶けた。B の水溶液に 0.1 mol/L の硝酸銀水溶液を加えたところ、黄色沈殿 G が生じた。B の水溶液に浸した白金線を高温の炎で加熱したところ、赤紫色を示した。また、② B の硫酸酸性水溶液に過酸化水素水を加えると、褐色の溶液になった。これらの結果より、A は (1)(2)、B は (3)(4) であることがわかった。このとき、E は (5)(6)、G は (7)(8) である。

C は水にやや溶けにくかった。C の水溶液を 2 本の試験管に入れ、一方の試験管にフェノールフタレイン溶液を加えたところ、濃いピンク色を示した。もう一方の試験管に希塩酸を加えると③ 気体が発生した。C の水溶液に浸した白金線を高温の炎で加熱したところ、濃赤色を示した。一方、D は水にほとんど溶けず、塩酸や水酸化ナトリウム水溶液にも溶けなかった。D に含まれる元素の炎色反応の色は黄緑色だった。これらの結果より、C は (9)(10)、D は (11)(12) であることがわかった。

問 1 (1)(2) ～ (11)(12) にあてはまる化合物を上記の化合物群から選び、番号を 2 桁でマークしなさい。

問 2 下線部①の現象を表す反応式を、解答用紙に書きなさい。

問3 下線部②の反応では過酸化水素は (13) 剤として作用しており、1.0 mol の化合物 B に対して (14) mol の過酸化水素が反応する。

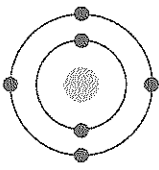
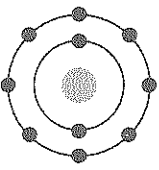
(13), (14) にあてはまる語または数字を下記から選び、それぞれ該当する番号をマークしなさい。

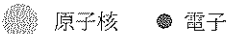
- | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 還元 | 2 酸化 | 3 中和 | 4 0.1 | 5 0.5 |
| 6 1.0 | 7 1.5 | 8 2.0 | | |

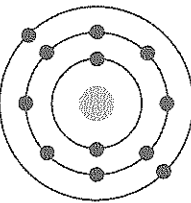
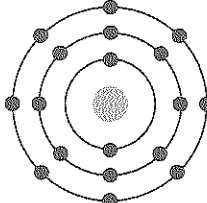
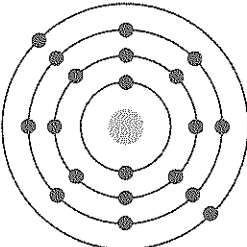
問4 下線部③の気体は次のうちどれか。該当する番号を (15) にマークしなさい。

- | | | | | | |
|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| 1 CO ₂ | 2 H ₂ | 3 N ₂ | 4 NO ₂ | 5 O ₂ | 6 SO ₂ |
|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|

問5 化合物 A に含まれる陽イオンの電子配置を下記から選び、該当する番号を (16) にマークしなさい。

1  2 

※この図では、電子殻を同心円で示してある
 原子核 ● 電子

3  4  5 

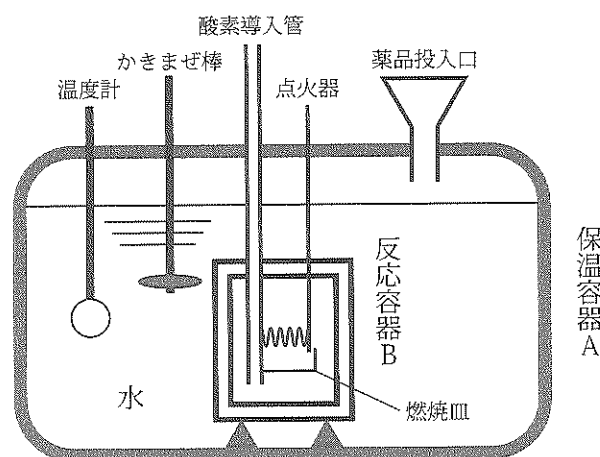
問6 化合物 B と同族の金属元素を含むものを下記から選び、該当する番号を (17) にマークしなさい。

- | | | | | |
|---------|---------|---------|--------|--------|
| 1 化合物 A | 2 化合物 C | 3 化合物 D | 4 沈殿 E | 5 沈殿 F |
|---------|---------|---------|--------|--------|

問7 3.00 g の A を水 100 g に溶かしたとき、 1.01×10^5 Pa における水溶液の凝固点 [°C] を求めなさい。計算結果は、小数点以下2桁として解答用紙に書きなさい。ただし、水のモル凝固点降下は $1.85 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$ 、A は水溶液中で完全に電離しているものとする。

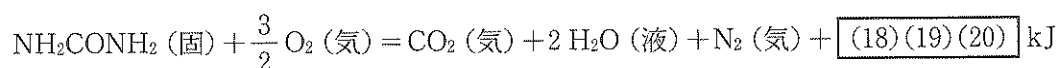
2. 次の文章を読み、問に答えなさい。

尿素 NH_2CONH_2 は、工業的に高温、高圧でアンモニアと ア を反応させて得られる。実験 1, 2 では、尿素的燃焼熱と溶解に伴う温度の変化を測定するために、図の熱量計を使って実験した。ここで、実験で発生した熱は水温の上昇だけに使われ、水の蒸発、溶液のかく拌およびそれらに伴う熱の変化は無視できるものとする。また、水および尿素水溶液の比熱はいずれも $4.2 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 、尿素（固体）の溶解熱は -15.4 kJ/mol とする。



<実験 1>

外部との熱の出入りがない保温容器 A を 25.0°C の水 1.0 kg で満たし、反応容器 B の中の燃焼皿に尿素 3.0 g を入れた。酸素導入管から酸素を入れて容器を密封してから、尿素を完全燃焼させたとき、水の温度は 32.5°C になった。この結果より尿素（固体）の燃焼熱を求めたところ、次の熱化学方程式が得られた。

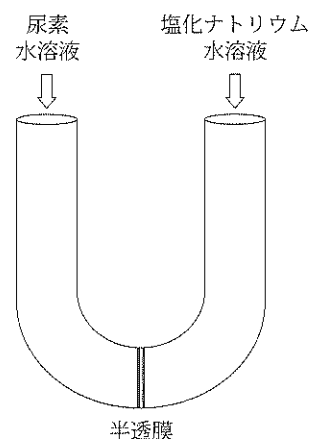


<実験 2>

実験 1 で使った保温容器 A に新たに 25.0°C の水 1.0 kg を満たし、薬品投入口より 25.0°C の尿素 40.0 g を加えてかきまぜ棒でかく拌した。尿素が全て溶解して均一な溶液になったとき、溶液の温度は (21)(22).(23) $^\circ\text{C}$ であった。

＜実験 3＞

右図に示した断面積一定の U 字管の中央を水のみが透過する半透膜で仕切り、左側の管に 15.0 g の尿素を溶解した水溶液 250 mL、右側の管に (24). (25) g の塩化ナトリウムを溶解した水溶液 750 mL を入れた。27.0℃ でしばらく放置すると、最終的に U 字管の両側の液面が同じ高さになった。このときの浸透圧は (26). (27) (28) $\times 10^{(29)}$ Pa と求められる。



問 1 に入る化合物の化学式を解答用紙に書きなさい。

問 2 ～ に入る適切な数値をマークしなさい。

問 3 実験 1 で得られた尿素（固体）の燃焼熱を用いて尿素（固体）の生成熱 [kJ/mol] を求め、尿素（固体）が生成する反応の熱化学方程式を解答用紙に書きなさい。ただし、炭素（黒鉛）と水素（気体）の燃焼熱を、それぞれ 394 kJ/mol, 286 kJ/mol とする。

問 4 ～ に入る適切な数値をマークしなさい。ただし、 に入る数値は 0 ではない。また、尿素は非電解質であり、塩化ナトリウムは完全に電離する。溶液と水の混合による体積、温度の変化はないものとする。

3. 次の文章を読み、問に答えなさい。

気体Aについて、次のような2段階の反応がある。1分子の気体Aから2分子の気体Bが生成する段階を反応(1)、1分子の気体Bから1分子の気体Cが生成する段階を反応(2)とし、反応(1)、(2)の速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 とする。また、反応は体積一定の容器内で行い、圧力変化による反応速度への影響はないものとする。



気体A、B、Cのモル濃度をそれぞれ $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ で表す。反応(1)の反応速度は $[A]$ に比例し、反応(2)の反応速度は $[B]$ に比例する。このとき、反応(1)における $[A]$ の減少速度は(30)(31)、 $[B]$ の増加速度は(32)(33)、反応(2)における $[B]$ の減少速度は(34)(35)、 $[C]$ の増加速度は(36)(37)と表される。

①温度一定の条件で $[A]$ を1.00 mol/Lとして反応を開始したところ、 $[A]$ は時間とともに下表のように変化した。反応開始後60分において $[A]$ は(38) mol/Lであり、容器内の圧力は反応開始時の(39)倍であった。また、60分における $[A]$ と、30分から100分の $[A]$ の減少速度の平均値から k_1 を求めると、(40) $\times 10^{-2}$ /minになった。

[A] と時間との関係	
時間 (min)	[A] (mol/L)
0	1.00
30	0.500
100	0.100

上記の2段階反応について、触媒を用いて k_2 を k_1 より十分に大きくすると、 $[C]$ の増加速度は反応(1)における $[B]$ の増加速度とほぼ等しくなる。このとき、反応(1)を律速段階と呼び、 $[C]$ の増加速度は(41)と近似できる。

問1 (30)(31) ~ (36)(37) に入る適切な式を下記から選び、番号を2桁でマークしなさい。ただし、同じ式を複数回使用できるものとする。

- | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 01 $k_1[A]$ | 02 $2k_1[A]$ | 03 $k_1[A]^2$ | 04 $k_1[B]$ |
| 05 $2k_1[B]$ | 06 $k_1[B]^2$ | 07 $k_2[B]$ | 08 $2k_2[B]$ |
| 09 $k_2[B]^2$ | 10 $k_2[C]$ | 11 $2k_2[C]$ | 12 $k_2[C]^2$ |

問2 (38) ~ (40) に入る適切な数値を下記から選び、番号をマークしなさい。

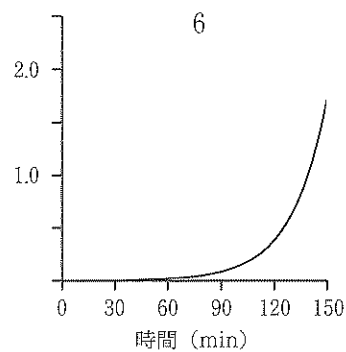
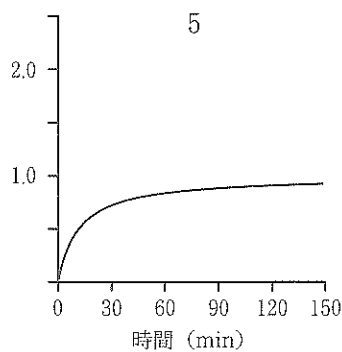
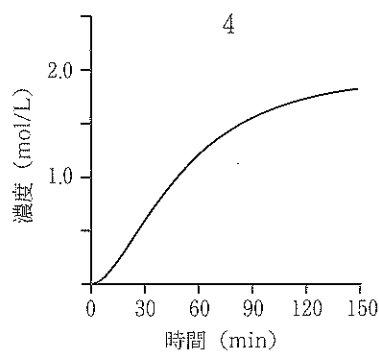
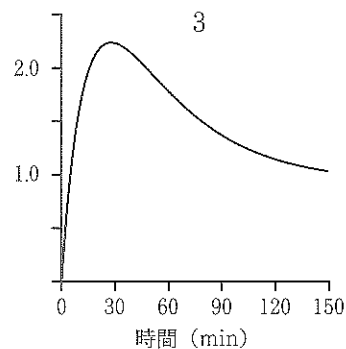
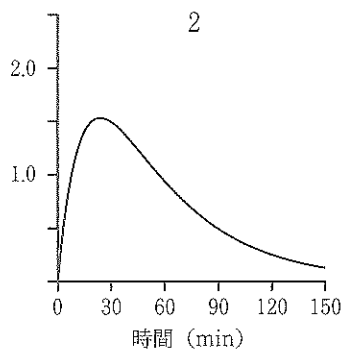
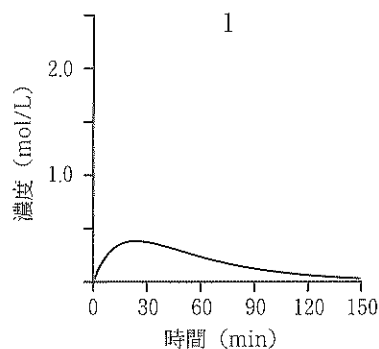
- | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1 0.13 | 2 0.25 | 3 0.33 | 4 1.14 | 5 1.75 |
| 6 2.28 | 7 4.56 | 8 5.71 | 9 8.00 | |

問3 (41) に入る適切な式を下記から選び、番号をマークしなさい。

- | | | |
|------------|-------------|--------------|
| 1 $k_1[A]$ | 2 $2k_1[A]$ | 3 $k_1[A]^2$ |
| 4 $k_1[B]$ | 5 $2k_1[B]$ | 6 $k_1[B]^2$ |

問4 下線部①の反応において、 $[B]$ と時間との関係は (42), $[C]$ と時間との関係は (43) である。

(42), (43) に入る適切な図を1~6から選び、番号をマークしなさい。



4. 次の文章を読み、問に答えなさい。構造式は3ページの例にならって書き、解答は全て解答用紙に書きなさい。

化合物A～Gは全てジカルボン酸であり、構成元素はH, C, Oのみである。各化合物の分子量を右の表に示す。

化合物	分子量
A	146
B	166
C	116
D	134
E	118
F	142
G	90

Aは合成高分子の原料である。Aと の混合物を加熱して縮合重合することにより、合成高分子 が得られる。

Bは芳香族化合物であり、加熱すると分子内で脱水して酸無水物が生成する。この酸無水物にフェノールを加えると、化合物Xが得られる。この反応のしくみは、無水酢酸とフェノールから酢酸フェニルが生成する反応と同じである。また、Bをメタノールに溶かし少量の濃硫酸を加えて熱すると、可塑剤として知られる分子量194の化合物Yが得られる。

Cを加熱すると分子内で脱水して酸無水物Zが生成する。Cに水を付加するとDが生成する。一方、①Cに白金を触媒として十分な量の水素を反応させるとEが生成する。

Fは1,3-ブタジエンの両端の炭素に結合している水素がカルボキシ基に置き換わった化合物であり、②立体異性体が存在する。③Fに白金を触媒として十分な量の水素を反応させると化合物 が生成する。

Gは還元性を示し、④過マンガン酸カリウムとの間で酸化還元反応が起きる。

問1 および に入る適切な名称を書きなさい。

問2 X, YおよびZの構造式を書きなさい。

問3 Dの構造式を書きなさい。不斉炭素原子がある場合は、その原子を全て○で囲みなさい。

問4 下線部②について、全ての立体異性体の構造式を書きなさい。

問5 はA～Gのいずれかである。解答欄にA～Gの記号を書きなさい。

問6 下線部③で1.0 gのFを全て ウ にするのに必要な水素の物質量は、下線部①で1.0 gのCを全てEにするのに必要な水素の何倍か。有効数字2桁で求めなさい。

問7 下線部④を確認するために以下の実験を行った。

化合物Gの二水和物（式量126）を1.4 gとり、100 mLの水に溶かした。そのうち5.0 mLをとり、少量の希硫酸を加えて酸性にした。そこに過マンガン酸カリウム水溶液を滴下したところ、15 mLを加えたところで過マンガン酸カリウム水溶液の赤紫色が消えなくなった。

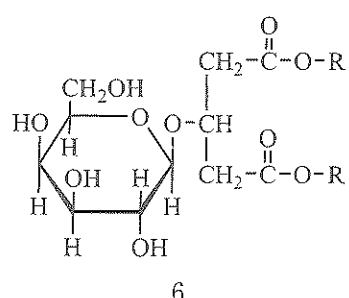
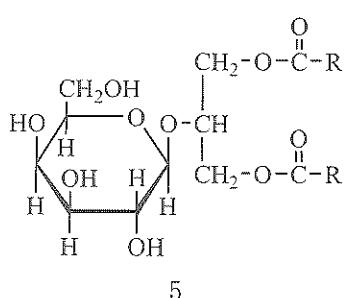
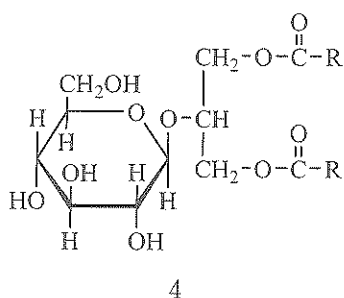
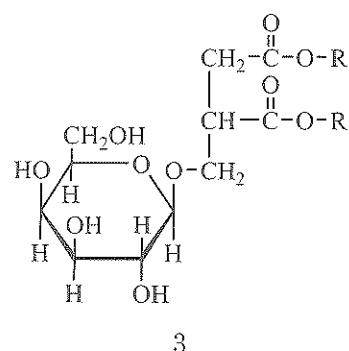
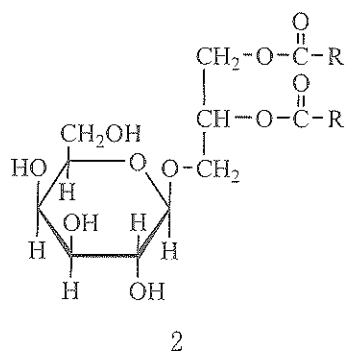
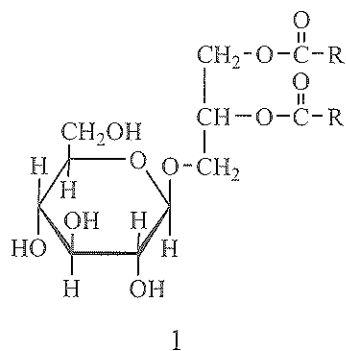
過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度〔mol/L〕を有効数字2桁で求めなさい。

5. 次の〔Ⅰ〕, 〔Ⅱ〕の文章を読み, 問に答えなさい。

〔Ⅰ〕 化合物Aは, グリセリン1分子に不飽和脂肪酸2分子がエステル結合し, グリセリンの残りのヒドロキシ基に1分子の β -ガラクトースがグリコシド結合した構造をもつ。Aのグリセリンに由来する部分には不斉炭素があり, 一般式では〔44〕と表すことができる。9.6 gのAを加水分解するために必要な1.0 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液は24.8 mLであり, 加水分解反応の終了後には1種類の不飽和脂肪酸が得られた。一方, 9.6 gのAの炭素-炭素二重結合全てにヨウ素を付加させたところ, 19.0 gのヨウ素を必要とした。このことから, Aの分子量は〔45〕〔46〕〔47〕である。また, Aの1分子中には〔48〕個の炭素-炭素二重結合が含まれ, 構成する脂肪酸はC〔49〕〔50〕H〔51〕〔52〕COOHである。

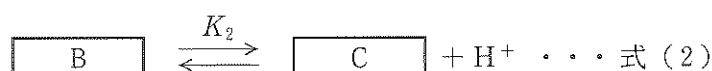
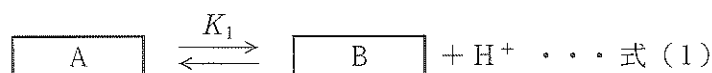
問1 Aを表す一般式を1～6から選び, 番号を〔44〕にマークしなさい。

(R = 炭化水素基)



問2 〔45〕～〔52〕に入る適切な数値をマークしなさい。

〔Ⅱ〕 アミノ酸は、1つの分子中にアミノ基とカルボキシ基を持つ化合物である。水溶液中ではアミノ酸の電離平衡が成り立ち、中性アミノ酸では式(1)、(2)で表すようにpHに応じてA、B、Cの濃度が変化する。Bは イオンであり、塩酸を加えると H^+ を受け取って イオン(A)の状態になる。一方、水酸化ナトリウム水溶液を加えると、Bは H^+ を放出して イオン(C)の状態になる。

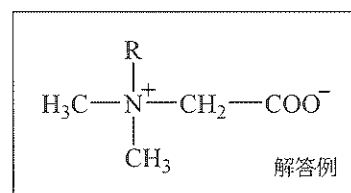


A、B、Cの電荷の総和が0になるpHを等電点とよび、アミノ酸の種類によって異なる。ある中性アミノ酸水溶液の電離平衡定数 K_1 を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、 K_2 を $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ とするとき、このアミノ酸の等電点は である。

タンパク質は多数のアミノ酸が 結合で連なった高分子化合物であり、卵白や血清に多く含まれる単純タンパク質の一つに がある。卵を 60°C 以上に加熱すると などのタンパク質が し、卵白は凝固する。また、卵白を純水に混ぜると、タンパク質は水分子によって水和されて均一に分散し、 として存在する。この水溶液に塩化ナトリウムのような電解質を多量に加えると沈殿が生じる。この現象を という。

問3 ～ に入る最も適切な語を、解答用紙に書きなさい。

問4 α -アミノ酸の電離平衡において、Aに相当する構造式を、
右の解答例にならって解答用紙に書きなさい。
ただし、側鎖はRとして表記しなさい。



問5 式(1)、(2)の各成分のモル濃度を $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[H^+]$ とすると、 K_1 と K_2 を $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[H^+]$ を用いて表し、解答用紙に書きなさい。

問6 、に入る適切な数値をマークしなさい。