

2016 年度

慶應義塾大学入学試験問題

薬 学 部

理 科 (化 学)

- 注 意
1. 解答用紙の所定の欄(2ヶ所)に、氏名と受験番号を記入しなさい。
 2. 問題の解答は、問題文の指示に従って解答用紙の指定された場所に記入しなさい。
 3. 解答用紙への記入には、すべてHBの黒鉛筆を使用しなさい。
 4. 解答用紙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. 問題冊子の1～15ページに、文章などが印刷されています。そのうち、7～10ページおよび13ページは計算・下書き用紙です。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、メモなどに使用してかまいません。
 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(計算・下書き用紙を含む)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 》

解答上の注意

- ・必要に応じて、以下の値を使いなさい。

原子量： $H = 1.0$, $C = 12$, $O = 16$, $Na = 23$, $Cl = 35.5$

標準状態： 0°C , $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

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

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

$\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$

- ・計算結果は、四捨五入して指定した桁まで求めなさい。
- ・気体はすべて理想気体と仮定すること。
- ・マス目に文章を記述するときは、英字、数字、記号、句読点も、それぞれ1マスを用いて書きなさい。

1. 次の文章を読み、問に答えなさい。

炭素の単体には、黒鉛、ダイヤモンド、および C_{60} を代表とする球状の ア などがある。この3種の物質は イ の関係にあり、 ウ のみが電気伝導性を持つ。これらはすべて、各炭素原子が エ 個の価電子を使って隣接する炭素原子と オ 結合している。黒鉛が、すべての炭素原子が隣接する カ 個の炭素原子と結合した平面層状構造であるのに対し、ダイヤモンドは キ 構造を基本単位とする立体的な網目構造である。

炭素（黒鉛）の完全燃焼により生成する二酸化炭素（ CO_2 ）は、 ク 燃性の物質で、水に少し溶ける。一方、炭素（黒鉛）の不完全燃焼により生成する一酸化炭素（CO）は、 ケ 燃性の物質で、水に溶けにくい。 CO_2 と CO の混合ガスを コ 水溶液に通じると、 CO_2 だけを除去することができる。CO は血液中の サ と結合し、 シ の運搬を阻害するため、きわめて有毒である。

炭素 36 g をすべて燃焼させたとき、生じた気体には CO_2 と CO が含まれ、その体積比は $CO_2 : CO = 1 : 2$ であった。この燃焼で得られた熱量は、完全燃焼したときと比べ、 ス kJ 少ない。また、この燃焼で使われた空気の標準状態における体積は セ L である。

問1 ア ～ シ に入る適切な語または数字を書きなさい。

問2 ス , セ に入る適切な数値を、整数で書きなさい。ただし、 CO_2 (気) および CO (気) の生成熱をそれぞれ 394 kJ/mol, 111 kJ/mol とし、空気は酸素 20%, 窒素 80% からなるものとする。

2. 次の文章を読み、問に答えなさい。

二酸化炭素 (CO_2) の純水に対する溶解度を表に示した。
この溶解度は、純水 1.0 L に溶ける気体の体積 (L) を標準状態に換算した値である。

以下の問では、水の体積変化と蒸気圧、フタの質量、およびフタが動くときの摩擦は無視し、気体の溶解はヘンリーの法則に従うものとする。水に溶解した CO_2 はすべて水と反応して炭酸になるものとし、溶解に伴う熱の出入りは無視する。

表 CO_2 の純水に対する溶解度

温 度	溶解度
10℃	1.2
25℃	0.76

〔I〕

10℃、 1.0×10^5 Pa において、フタが付いた容器に純水 1.0 L を入れた (図 1)。この容器に CO_2 を 6.4 L 入れ (図 2)、しばらく放置すると徐々にフタが下がり、平衡状態に達した (図 3)。このとき、 CO_2 の体積は L になった。その後、温度を 10℃ に保ったまま圧力を 2.0×10^5 Pa にしてしばらく放置すると、 CO_2 の体積は L になった。さらに、温度を 10℃ に保ったまま、この気体をすべて水に溶解させるためには、最低 Pa の圧力が必要である。

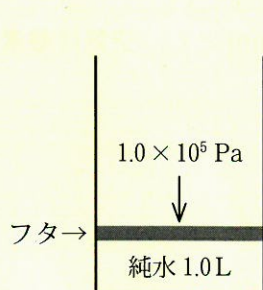


図 1

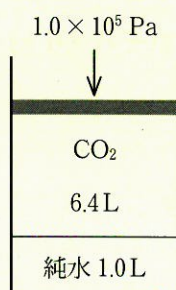


図 2
(気体を入れた直後)

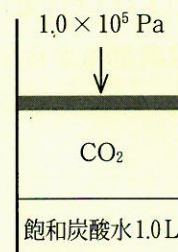


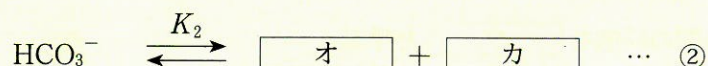
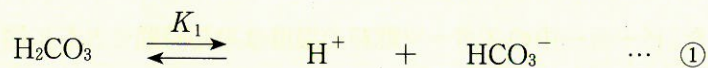
図 3
(放置後の平衡状態)

問 1 ～ に入る適切な数値を、有効数字 2 桁で書きなさい。

問 2 圧力が 2.0×10^5 Pa のとき 10℃ で水に溶解している CO_2 を、25℃ でも溶解したままにするためには、最低何 Pa の圧力が必要か。有効数字 2 桁で書きなさい。

〔Ⅱ〕

25℃, 1.0×10^5 Paにおいて, 飽和炭酸水中の炭酸の濃度は mol/L である。
炭酸は式①のように電離し, 生じた炭酸水素イオンはさらに式②のように電離する。ここで
 K_1 , K_2 は, 式①および式②の電離定数である。



問3 に入る適切な数値を, 有効数字2桁で書きなさい。

問4 , に入る適切な化学式またはイオン式を書きなさい。

問5 この飽和炭酸水の水素イオン濃度 (mol/L) と pH を求め, 有効数字2桁で書きなさい。
ただし, 炭酸の電離定数を $K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$ mol/L, $K_2 = 5.6 \times 10^{-11}$ mol/L とする。

3. 次の文章を読み、問に答えなさい。

塩化ナトリウムとスクロースのみを成分とするスポーツ飲料がある。同じ大きさのビーカーを3個用意し、そのうちの2個に20℃のスポーツ飲料を500 mLずつ入れ、残りの1個に20℃の純水500 mLを入れた。1.0×10⁵ Paにおいて、これらの3個のビーカーを冷凍庫に入れてゆっくりと冷却した。ビーカー中のスポーツ飲料の温度は冷却時間とともに図1のように変化し、時間 で液体は完全に凍結した。このとき、スポーツ飲料の凝固点は であり、時間 T_1 から T_2 の間の状態を と呼ぶ。

完全に凍ったスポーツ飲料が入ったビーカーのうち、1個を冷凍庫から取り出して温めた。融け出した液体が約50 mL たまるごとに液体をコップに取り出し、完全に融けるまで、①この操作を繰り返した。このとき、コップは1回の操作ごとに取り換えた。

続いて、純水を入れたビーカーを冷凍庫から取り出し、残りの1個のビーカーが入ったまま冷凍庫内の圧力を50 Paまで下げた。長時間放置した結果、②ビーカーには粉末だけが残っていた。

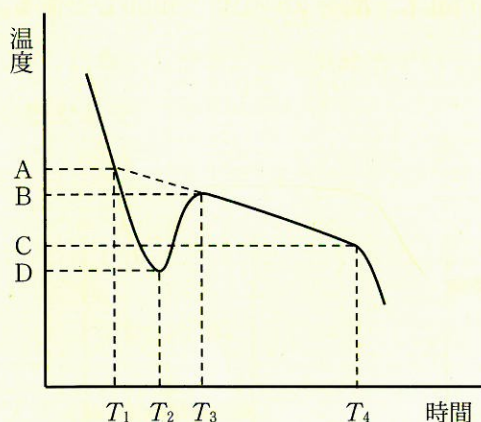


図1 スポーツ飲料の冷却曲線

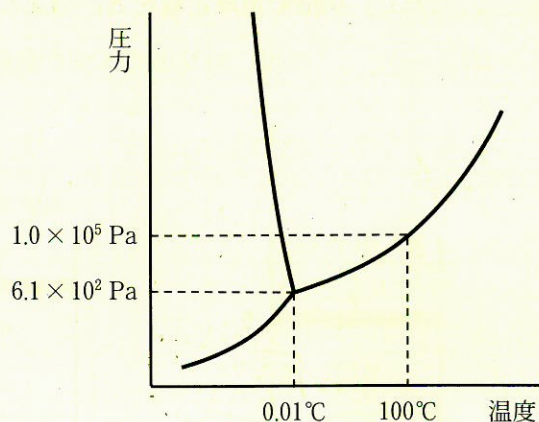


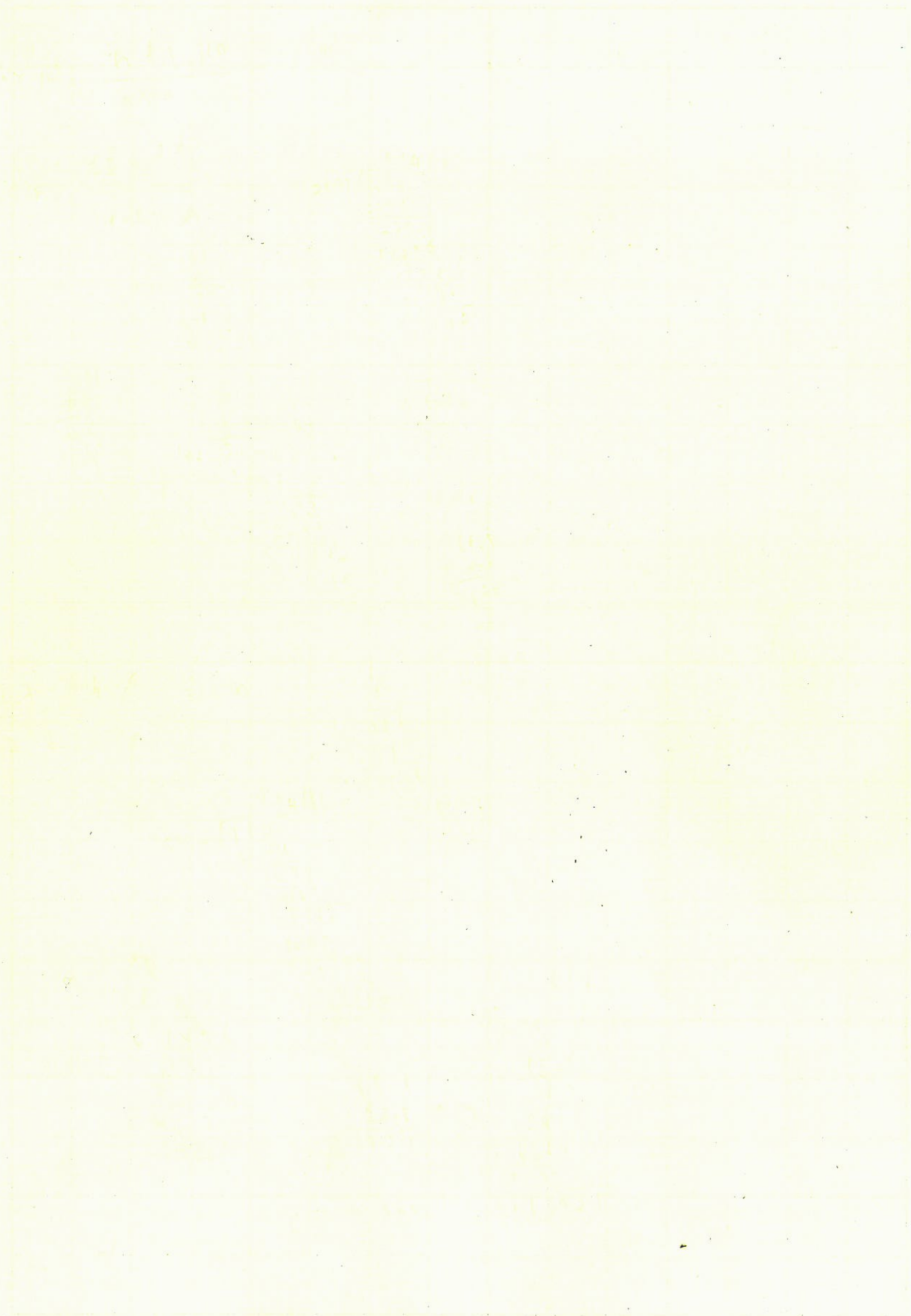
図2 水の状態図

問1 , に入る適切な記号を、図1の中から選びなさい。

問2 に入る適切な語を書きなさい。

問3 ビーカー中の純水の冷却曲線を予想し、解答欄の図に書き加えなさい。解答欄には図1と同じ冷却曲線が点線で書かれている。

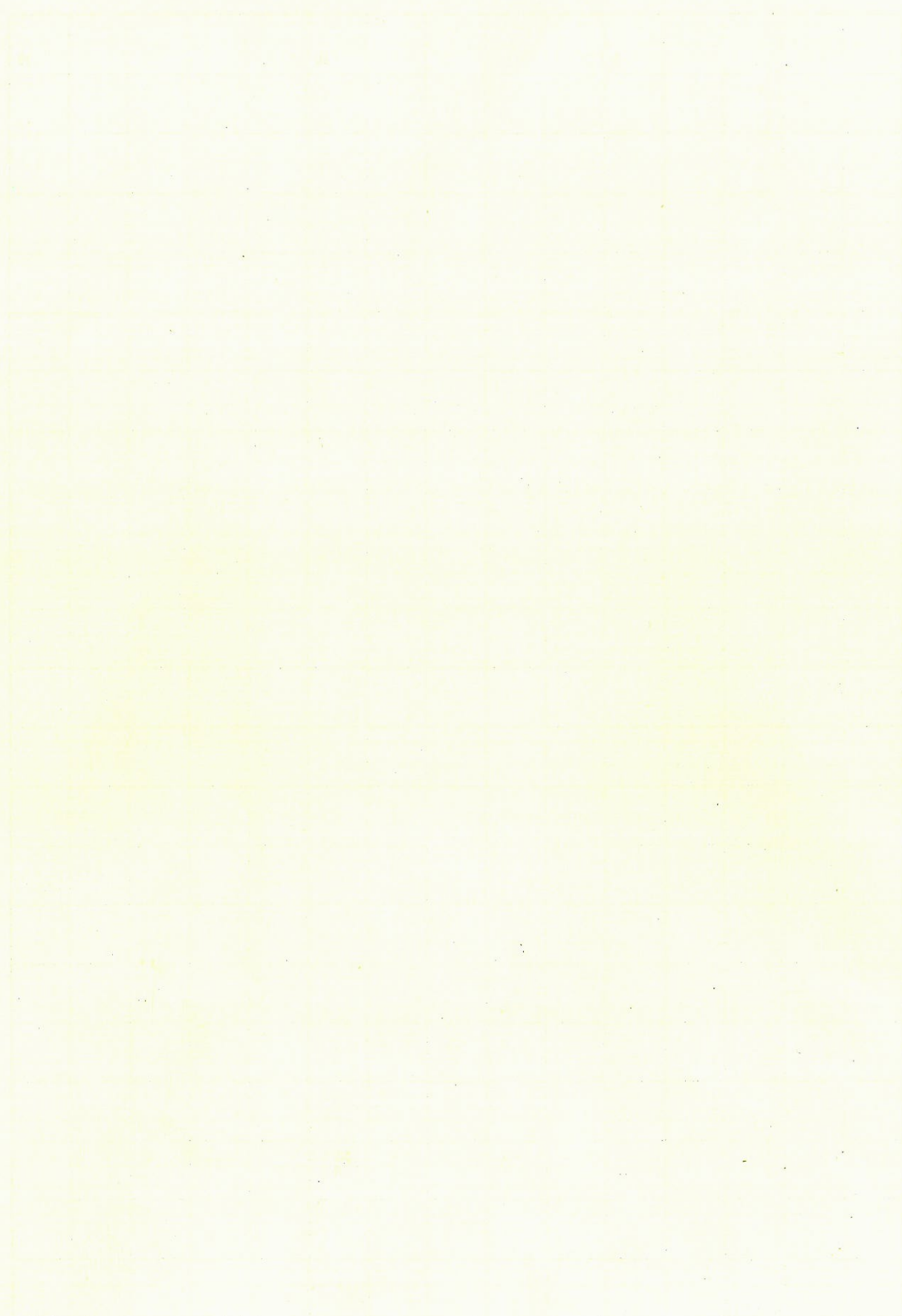
《 計算・下書き用紙 》



[illegible]

[illegible]

《 計算・下書き用紙 》



問4 時間 T_1 に比べて、 T_4 ではスポーツ飲料の体積がどのように変化しているか、原理とともに 30～45 字で説明しなさい。

問5 下線部①の後、コップの液体を取り出した順番に飲むと、スポーツ飲料の味の濃さはどのようになるか。適切な記号を選びなさい。

- a 最初に取り出した液体の味は薄く、徐々に濃くなる
- b 最初に取り出した液体の味は濃く、徐々に薄くなる
- c 味の濃さは最初から最後まで同じである

問6 問5の結果の理由について、75～100字で説明しなさい。ただし、次の語をすべて使うこと [凝固点、濃度]。

問7 図2は水の状態図である。下線部②の現象について、図から読み取れる情報を利用して 50～75字で説明しなさい。ただし、次の語をすべて使うこと [圧力、温度、三重点]。

問8 このスポーツ飲料は、 37°C における浸透圧がヒトの血液の浸透圧 ($7.6 \times 10^5 \text{ Pa}$) とほぼ同じであり、1 L 中には 62 g のスクロース ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) が含まれる。

このスポーツ飲料 500 mL を調製するとき、必要な塩化ナトリウムは何 g か。有効数字 2 桁で書きなさい。ただし、塩化ナトリウムの電離度は 1.0、溶液の浸透圧はファンツホッフの法則に従い、気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ とする。

ファンツホッフの式 $\Pi = cRT$

Π : 浸透圧 (Pa), c : 溶質粒子のモル濃度 (mol/L), T : 温度 (K)

問9 スポーツ飲料を正確なモル濃度で作る目的で、スクロースと塩化ナトリウムを正確に量り取った。この後に行う 1)～3) の操作 (詳細な操作は省略してある) について、エ ～ カ に入る最も適切な器具を a～e から選び、記号を書きなさい。

- a ホールピペット b メスシリンダー c メスフラスコ
- d ビーカー e こまごめピペット

1) 量り取った固体を エ に移し、少量の純水を加えて完全に溶かす。

2) この溶液を オ に移し、純水で エ を洗った液も加える。さらに標線より少し下まで純水を加える。

3) カ を使って標線まで純水を加える。その後、均一になるまでよく混合する。

4. 次の文章を読み、問に答えなさい。

化合物Aは分子式 $C_{18}H_{24}O_3$ のエステルであり、不斉炭素原子を持たない。

Aに2 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加え、反応させた。反応終了後、反応液にジエチルエーテルを加え、水層とジエチルエーテル層を分離した。水層を2 mol/Lの塩酸で酸性にしたところ、化合物Bの固体が析出した。Bは分子式 $C_7H_6O_3$ の芳香族化合物で、塩化鉄(Ⅲ)水溶液を加えると青紫色に呈色した。また、Bのベンゼン環上の1つの水素原子を臭素原子に置換した化合物は2種類ある。

ジエチルエーテル層の有機溶媒を除去したところ、化合物Cが得られた。Cに幾何異性体は存在せず、臭素を加えると、臭素の色が消失した。Cをオゾン分解*したところ、2種類のカルボニル化合物D、Eが得られた。

化合物Dは炭素、水素、酸素のみからなり、元素分析の結果は、炭素73.43%、水素10.27%であった。Dはフェーリング液を還元せず、水酸化ナトリウム水溶液中でヨウ素を反応させても沈殿は生じなかった。また、Dは CH_3- の構造を持たない。

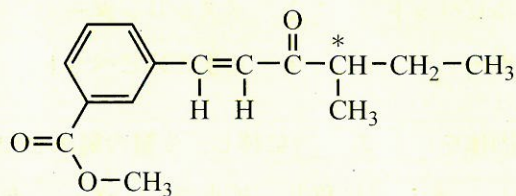
化合物Eは、溶液中で化合物E1と化合物E2との平衡状態で存在する。E1は不斉炭素原子を持たず、E2は6原子から構成される環状構造をとり、1つの不斉炭素原子を持つ。Eの溶液にフェーリング液を加えると①赤色沈殿が生じた。

*アルケンの二重結合を切断して2つのカルボニル化合物にする反応

問1 化合物Dの分子式を書きなさい。

問2 下線部①の化学式を書きなさい。

問3 化合物A～D、E1、E2の構造式を例にならって書きなさい。また、E2の不斉炭素原子を*で示しなさい。



構造式記入例



5. 次の〔Ⅰ〕, 〔Ⅱ〕の文章を読み, 問に答えなさい。

〔Ⅰ〕

図1に示す化合物ONPGは, 加水分解するとガラクトースと o -ニトロフェノールを生じる。
この加水分解反応の速さ v は, ONPGの濃度を c , 時間を t としたとき, $v = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$ の式で表わされ, その時点におけるONPGの濃度に比例する。

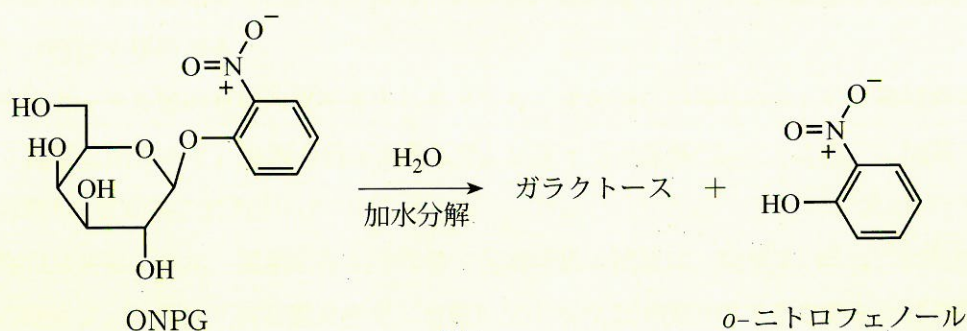


図1

問1 反応が進むにつれONPGの濃度が減少することを考慮した上で, ONPGの濃度が反応開始時の濃度 c_0 から時間経過とともに変化する傾向を推測し, 解答欄にグラフを書きなさい。ただし, 反応中に温度は変化しないものとする。

問2 図1の反応で生じる o -ニトロフェノールはpH 7.3において約50%が電離しているが, 同じpHではフェノールはほとんど電離していない(図2)。その理由を25~35字で書きなさい。ただし, 次の語をすべて使うこと [電子, ニトロ基]。

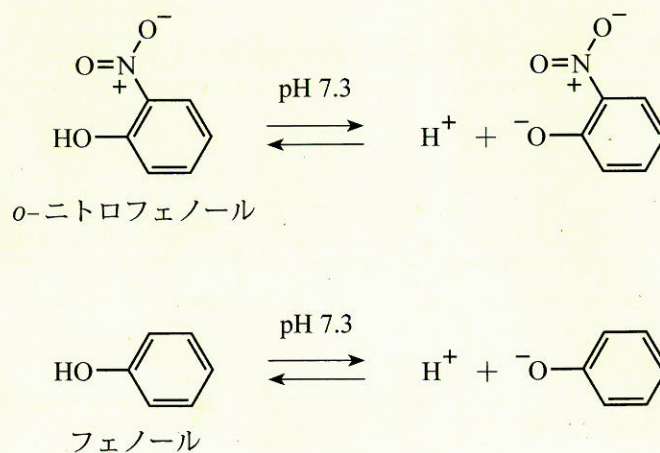


図2

〔Ⅱ〕

タンパク質を構成する α -アミノ酸のうち、グリシン以外には、一対の ア が存在する。 α -アミノ酸はさまざまな反応性を示す。例えば、 イ 環を含む α -アミノ酸では硝酸によるニトロ化が起こり、タンパク質がキサントプロテイン反応で呈色する原因となっている。

タンパク質は、一つの α -アミノ酸の ウ 基と別の α -アミノ酸の エ 基が脱水縮合した オ 結合によって、多数の α -アミノ酸が連結した高分子である。タンパク質の立体構造の維持には、 オ 結合中の C=O と分子内の他の オ 結合中の H-N との間に形成される水素結合が重要である。この水素結合は、らせん状の カ , ひだ状に鎖が並んだ キ という安定な構造のもとになる。タンパク質は、ジスルフィド結合などによって、さらに複雑な ク 次構造をとっている。

脂質の一種であるジパルミトイルホスファチジルコリン (図3) は、生体膜の構成成分である。脂肪酸に由来するアルキル基 (A) は ケ 水性を示す。一方、電荷を持つ部分 (B) は コ 水性を示し、水分子との間に水素結合を形成する。

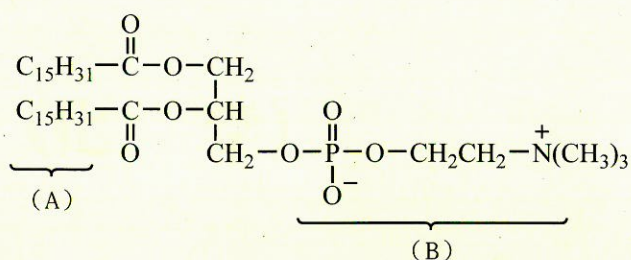


図3

DNA の二本鎖形成にも、核酸塩基間の水素結合が重要な役割を果たしている。図4に示す (C) はアデニン、(D) はグアニンと塩基対を形成する。(C) の名称は サ , (D) の名称は シ である。

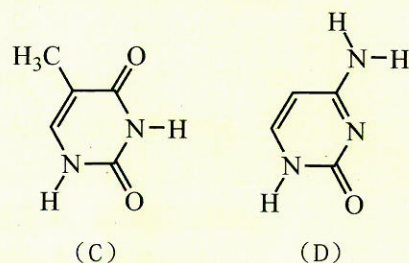


図4

〔Ⅰ〕の図1に示したONPGの加水分解は、酵素の一種である β -ガラクトシダーゼを加えると非常に速やかに進行する。 β -ガラクトシダーゼを二糖類の一種である ス に作用させると、 β - セ 結合の加水分解が起こり、ガラクトースとグルコースがそれぞれ一分子ずつ生成する。

問3 ア ~ セ に入る適切な語または数字を書きなさい。

問4 解答欄に (D) の構造式を書き加えて、グアニンとの間に形成される水素結合を点線で示しなさい。解答欄にはグアニンの構造式が書かれている。

