



2012 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 $H=1$, $C=12$, $N=14$, $O=16$, $Na=23$, $Ba=137$ として計算しなさい。

1. 以下の〔I〕,〔II〕に答えなさい。

〔I〕 次の元素の説明として、もっとも適切なものをア～クより選び、記号を解答欄に書きなさい。どの説明もあてはまらない場合は、解答欄に×を書きなさい。ただし、すべての記述は常温における性質、反応を表している。

元素

Al Ca Cu F Fe I Mn Ne P Pb

元素の説明

ア. 非金属元素である。単体を空気中で燃焼させると吸湿性の高い白色の粉末を生じる。

イ. 非金属元素である。単体は他の元素と反応しない気体である。

ウ. 非金属元素である。単体は水と激しく反応して酸素を発生する。

エ. 典型元素かつ金属元素である。単体は、塩酸および濃い水酸化ナトリウム水溶液と反応し、どちらの場合も水素を発生するが、沈殿は生じない。

オ. 典型元素かつ金属元素である。2 価のイオンは塩酸中で白色の沈殿を生じる。

カ. 典型元素かつ金属元素である。単体は水と反応し、水素を発生する。

キ. 遷移元素である。2 価のイオンはアンモニア水中で緑白色の沈殿を生じる。

ク. 遷移元素である。2 価のイオンは水酸化ナトリウム水溶液中で青白色の沈殿を生じる。

〔Ⅱ〕 以下の文章を読み、問1～問5に答えなさい。ただし、解答に際して数値は四捨五入して有効数字3桁としなさい。

純粋な炭酸水素ナトリウム 2.18 g を白金皿に入れ、300℃で2時間加熱すると、質量が減少した。このとき、①炭酸水素ナトリウムは、物質Aと空気より重い気体Bの発生を伴いながら固体Cに変化した。②白金皿には固体C以外に、わずかに原料の炭酸水素ナトリウムが残存していた。ただし、この反応ではA、B、C以外は生成しないものとする。

下線部②の白金皿中に残っている固体を十分に混合してからその半量を正確に取り、水に溶解した。フェノールフタレイン溶液を加え、2.00 mol/L の塩酸を 2.75 mL 加えたところ、指示薬の赤色が消えた。③引き続きこの溶液にメチルオレンジを指示薬として、2.00 mol/L の塩酸を少しずつ滴下した。

下線部②の白金皿中から固体の半量を取った残りすべてを600℃でさらに1時間加熱すると、気体Bを発生しながら、固体Dが生成した。十分に温度を下げてから、白金皿中の固体を水に溶解し、そこへ塩化バリウムの水溶液を十分に加えたところ④沈殿 98.5 mg を生じた。ただし、初めに加えた炭酸水素ナトリウムは残存していないものとする。

問1 物質A、気体B、固体C、固体Dの化学式を書きなさい。

問2 下線部①で生成した気体Bの物質質量 (mol) と標準状態 (0℃, 1気圧) における体積 (m³) を求めなさい。

問3 下線部②の白金皿に残った炭酸水素ナトリウムの物質質量 (mol) を求めなさい。

問4 下線部③で、メチルオレンジが変色するまでに加えた 2.00 mol/L の塩酸の体積 (mL) を求めなさい。

問5 下線部④の沈殿をろ過したろ液を中和するために必要な 2.00 mol/L の塩酸の体積 (mL) を求めなさい。

(計 算 用 紙)

2. 以下の文章を読み、問1～問5に答えなさい。ただし、解答に際して数値は四捨五入して有効数字3桁としなさい。

化学反応の速度を決定する要因として、濃度や温度のほか、触媒があげられる。無機化合物による触媒に加え、生体内では酵素が触媒としてはたらく。酵素は、生体高分子である ア の一種である。

過酸化水素 H_2O_2 から酸素を生じる反応の触媒としては、無機化合物である イ や、肝臓などに多く含まれる酵素である ウ がある。触媒として無機化合物を用いた反応と酵素を用いた反応では、濃度や温度の変化が反応速度に与える影響は大きく異なる。さらに、イ は塩素酸カリウムから酸素を生じる反応も触媒するなど、無機化合物は複数の物質の反応を触媒できるのに対し、多くの場合、酵素が触媒できるのは、ある特定の構造をもつ物質の反応に限られる。これを酵素の エ という。

一般に酵素反応においては、まず酵素 (E) 中の オ に基質 (S) が取り込まれることで反応性の高い酵素基質複合体 (ES) が形成される。次いで、酵素基質複合体 (ES) は反応生成物 (P) を与え、同時に酵素 (E) が再生する。酵素基質複合体 (ES) から酵素 (E) と基質 (S) に戻る逆向きの反応も存在する。これら一連の反応は反応 (1), (2) のように表すことができる。ただし、 k_1 , k_{-1} , k_2 は各反応過程の速度定数である。



酵素、基質、酵素基質複合体、反応生成物の濃度をそれぞれ $[\text{E}]$, $[\text{S}]$, $[\text{ES}]$, $[\text{P}]$ としたとき、反応 (1) における ES の生成速度は $v_1 = k_1 [\text{E}] [\text{S}]$ 、反応 (1) および反応 (2) における ES の分解速度はそれぞれ $v_{-1} = k_{-1} [\text{ES}]$, $v_2 = k_2 [\text{ES}]$ で表される。酵素反応進行時において $[\text{ES}]$ は変わらないものとし、 $[\text{E}]$ と $[\text{ES}]$ をあわせた酵素濃度を $[\text{E}_\text{T}]$, $K = (k_{-1} + k_2) / k_1$ とおいた場合、 $[\text{ES}] =$ カ $$ と表され、さらに P の生成速度は $v_2 = k_2 \times$ カ $$ で表すことができる。

問1 ア ～ オ に入る適切な語句を書きなさい。

問2 1.00 mol/L の過酸化水素水 40.0 mL に対し、触媒として一定量の イ あるいは ウ を加え、発生する酸素を水上置換で2分間捕集したところ、27℃、 1.00×10^5 Pa のもとで、ともに 2.00 mL の酸素を得た。この反応における過酸化水素の分解速度 (mol/min) を求めなさい。ただし、気体定数 $R = 8.31 \times 10^3$ Pa · L / (K · mol)、27℃における水の飽和蒸気圧を 4.00×10^3 Pa とし、反応前後における過酸化水素水の濃度変化が反応速度に与える影響は無視できるものとする。

問3 触媒として を用いた反応では温度が高いほど酸素の生成速度は大きい。
最適 pH における を用いた反応について、酸素の生成速度と 4℃から
60℃までの温度との関係をグラフ中に描き入れ、そのような関係である理由を
30 字以内で説明しなさい。

問4 に入る適切な数式を、 $[E_T]$ 、 K 、 $[S]$ を用いて表しなさい。

問5 1.00 mol/L 過酸化水素水を使用した場合の酸素の生成速度を 100 %としたとき、
過酸化水素水の濃度を調整することによって、生成速度を 75 %まで低下させたい。
触媒として あるいは を用いた反応について、必要な過酸
化水素水のモル濃度 (mol/L) をそれぞれ求めなさい。なお、反応前後における
過酸化水素水の濃度変化が反応速度に与える影響は無視できるものとする。
また、 を用いた酵素反応は文章中に表された数式に従うものとし、
 $K = 2.40 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ とする。

3. C, H, O のみからなる鎖状のヒドロキシ酸 A ~ D と関連化合物 E ~ G について、以下の文章ア ~ オを読み、問 1 ~ 問 4 に答えなさい。

ア. A ~ D のうち、A と B は不斉炭素原子を 1 つ、C は 2 つ持ち、D は不斉炭素原子を持たない。

イ. A の分子量は 100 未満で、加熱することにより、2 分子が縮合して 2 つのエステル結合を持つ化合物 E に変化する。

ウ. 分子量 116 のジカルボン酸 F をアルカリ水溶液中で熱すると、水が付加した B を生成する。

B を急速に加熱すると分子内で酸無水物を生じ、これに水を加えて温めると再度 F に変化する。F 49.3mg を完全に燃焼させると、二酸化炭素 a mg と水が生成する。

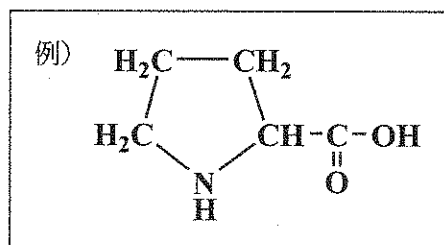
エ. C は分子式 $C_4H_6O_6$ であり、C の分子模型を鏡に映した鏡像は、もとの C (実像) と同じである。

オ. D は分子量 104 で加熱により分子内で容易に脱水し、五員環化合物 G に変化する。

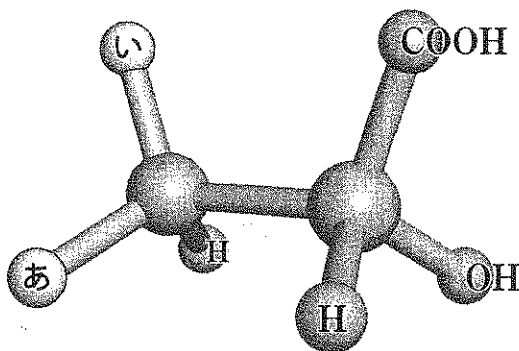
問 1 下線部の反応式を書きなさい。

問 2 a に入る数値を有効数字 3 桁で求めなさい。

問 3 化合物 B, E, F, G の構造式を例にならって書きなさい。



問 4 化合物 C の分子模型を下記に示した。あ、いに入る原子または原子団を解答欄に書きなさい。

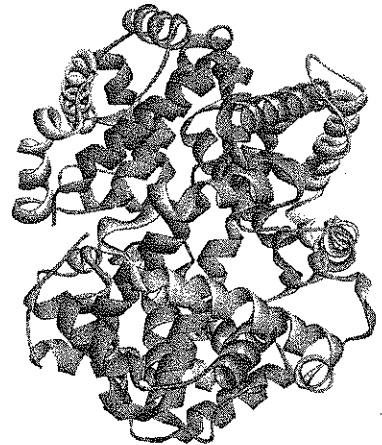


(計 算 用 紙)

4. 以下の〔I〕,〔II〕に答えなさい。

〔I〕 次の文章を読み、問1～問4に答えなさい。

タンパク質は、アミノ酸がペプチド結合したポリペプチドである。タンパク質が複雑な機能を示すために重要な立体構造は、アミノ酸どうしの〔ア〕, 2つの〔イ〕のSH基による〔ウ〕などによって形成される。また、図に示したような高次構造では、〔ア〕,〔ウ〕のほかに、〔エ〕などの分子間に働く力が重要な役割を担っている。右のヘモグロビンタンパク質の高次構造は、〔オ〕と呼ばれる二次構造が多くみられることが特徴的である。



ヘモグロビンタンパク質の高次構造

高次構造をもつタンパク質どうしの相互作用に関係する因子として、分子表面の荷電状態がある。たとえば、リシンなどの〔カ〕アミノ酸がタンパク質分子の表面にあると、中性の溶液中において、その部分は〔キ〕の電荷をもつ。タンパク質分子全体の電荷を考えたとき、この電荷が中和されて0になるpHを

〔ク〕とよぶ。構成アミノ酸の種類と数によって、タンパク質の〔ク〕も異なり、たとえば、卵白の主成分のアルブミンや牛乳中のカゼインは4.7、赤血球に含まれるヘモグロ빈は7.0の〔ク〕をもつ。ヘモグロ빈の構成アミノ酸のうち、あるグルタミン酸1個がバリンに変化するだけで分子表面の荷電状態が変化し、ヘモグロ빈分子同士が凝集しやすくなる。①この異常ヘモグロ빈は、深刻な貧血を伴う鎌形赤血球症の原因として知られている。

問1 〔ア〕～〔エ〕,〔カ〕,〔キ〕に入るもっとも適切な語を選択肢から選び、解答欄に記号を書きなさい。

- a. エステル結合 b. 塩基性 c. 酸性 d. システイン e. ジスルフィド結合
f. 水素結合 g. 正 h. ヒスチジン i. 負 j. ファンデルワールス力
k. イオン結合

問2 〔オ〕,〔ク〕に入るもっとも適切な語を解答欄に書きなさい。

問3 牛乳の pH をカゼインの である 4.7 に調整すると、カゼインの沈殿がもっとも多く回収できる。この理由を 15 字以上 30 字以内で説明しなさい。

問4 下線部①の異常ヘモグロ빈は、正常ヘモグロ빈と比べて がどのような状態であると予測できるか。適切なものを選び、記号を解答欄に書きなさい。

- a. 酸性側に変化している b. 同じである c. 塩基性側に変化している

〔Ⅱ〕 → 12ページ

- 〔Ⅱ〕 次の文章を読み、4種のアミノ酸 $A_1 \sim A_4$ を決定し、表中の略号を解答欄に書きなさい。
 $A_1 \sim A_4$ は表に示したうちのいずれかである。

テトラペプチド $X (A_1-A_2-A_3-A_4)$ の分子量は 480 である。 X の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えても、変化は起こらなかった。この X を部分的に加水分解して得られる3種類のジペプチド A_1-A_2 , A_2-A_3 , A_3-A_4 の水溶液を、それぞれ濃硝酸とともに加熱したところ A_2-A_3 , A_3-A_4 を含む水溶液は黄色になり、その後アンモニア水を加えるとだいたい色になった。 A_1-A_2 を含む水溶液では変化がなかった。

一方、 X を完全に加水分解して得られるアミノ酸 A_2 , A_3 , A_4 は、それぞれ不斉炭素原子 1 個を持ち、 A_1 は不斉炭素原子を持たなかった。 $A_1 \sim A_4$ それぞれを含む4種類の水溶液を pH 6.0 の緩衝液に浸したろ紙の中央に塗布し、直流電流を流した後、ニンヒドリン溶液を噴霧した。その結果、 A_1 , A_3 , A_4 はほとんど移動していなかったが、 A_2 は大きく陽極側へ移動していた。

表：アミノ酸の構造

名 称	略 号	R の構造 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	分子量
アラニン	A	$-\text{CH}_3$	89
アスパラギン	N	$-\text{CH}_2\text{CONH}_2$	132
イソロイシン	I	$\begin{array}{c} -\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	131
グリシン	G	$-\text{H}$	75
グルタミン酸	E	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	147
チロシン	Y	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	181
フェニルアラニン	F	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	165
リシン	K	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	146
ロイシン	L	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	131
メチオニン	M	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	149

(計 算 用 紙)

