

和歌山県立医科大学

平成 31 年 度

理 科

問 題 冊 子

# 化 学

## 第1問 次の文章を読んで、問い(問1～5)に答えよ。

[注意] 原子量が必要な時は、次の値を用いよ。H, 1.00; C, 12.0; N, 14.0; O, 16.0; K, 39.1

気体定数は、 $R = 8.31 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} = 8.31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\text{/(K}\cdot\text{mol)}$ とする。

計算を要する解答については、それを求めるのに最小限必要な計算過程を解答欄に記入せよ。数値は有効数字3桁で求めよ。解答の数値には必ず単位を添えること。

カリウムは、最外電子殻である( A )殻に電子を( B )個持ち、( B )価の( C )イオンになる性質を持つ。水との反応では( D )を発生する。この化学反応を熱力学的に調べるため、下記の図のような装置を作成した。上部フタは可動であるが、このフタを通っての気体の漏れはなく、容器内の物質と、フタおよび容器との間に物質および熱の出入りはない。この容器内に水 18.00 g が入っており、その中にガラス容器内に密閉されたカリウム 0.782 g が沈められている。この時、容器内の温度は  $27.0^\circ\text{C}$  で気体は存在しない。大気圧とフタの重さで、容器内の圧力は  $1.870 \times 10^5 \text{ Pa}$  になっている。断熱性の特殊な器具を用いてカリウムが密閉されたガラス容器を割ると、反応が起きてカリウムが完全に消失し、気体が発生しフタは上昇した。なお、反応後、フタの上昇による気体の漏れはないとする。

問1 上記文章の、( A )、( B )、( C )、( D )には順に、記号、数字、用語、分子式が入る。それぞれ適切なものを書け。

問2 反応が完全に終了したのち容器内の温度は  $67.0^\circ\text{C}$  で平衡に達していた。この温度で水の蒸気圧は  $2.70 \times 10^4 \text{ Pa}$  である。発生した気体と水蒸気がともに理想気体であるものとして、容器内の気体の体積を求めよ。ただし、発生した気体は溶液中に溶け込まないとする。

問3 水の蒸発熱を  $41.0 \text{ kJ/mol}$  として、本容器内に存在する水蒸気が水から蒸発するのに必要とした熱量を求めよ。

問4 生成した溶液の比熱を  $4.30 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$  として、溶液の温度上昇に使われた熱量を求めよ。

問5 容器内で起きたカリウムと水の化学反応の熱化学方程式を書け。ただし、カリウムが密閉されていたガラス容器の温度上昇と気体の膨張に要した熱量は無視せよ。

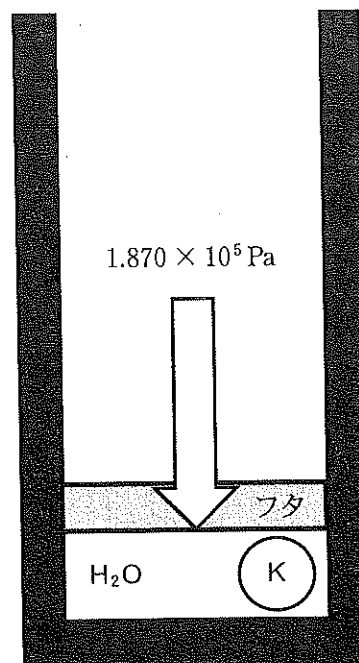


図 反応の装置図

## 第2問 次の文章を読んで、問い(問1～6)に答えよ。

化学工業の分野では、目的物質を効率よく得るために、さまざまな( A )が利用される。例えば( B )法によって、アンモニアと空気中の酸素を反応させて硝酸を合成する場合には白金が、( C )法による硫酸製造の工程で、<sup>(ア)</sup>二酸化硫黄を酸素と反応させて三酸化硫黄を得る場合には酸化バナジウム(V)が、それぞれ( A )として利用されている。一方、ヒト等の生物が生命を維持していくためには、生体内の温和な環境下で、多くの化学反応が円滑に進行しなければならない。その場合にも、適切な( A )が必要である。酵素はそのような働きをする生体( A )であり、主にタンパク質と呼ばれる高分子化合物からできている。例えばデンプンを含む食物を摂取した場合、<sup>(ウ)</sup>唾液中に含まれる( D )という酵素の働きで、<sup>(イ)</sup>デンプンは速やかに加水分解されてマルトース等になる。( A )を用いると反応が効率よく進行するのは、それによって反応の仕組みが変わり、反応の( E )が小さくなる結果、( F )が大きくなるためである。

問1 文中( A )～( F )に当てはまる最も適切な語句を書け。

問2 下線部(ア)および下線部(イ)の反応の、化学反応式を書け。

問3 下線部(イ)の化学反応は発熱反応であるが、ある程度の温度でないと反応は進行しづらい。

- (1) 反応が進行する程度の温度において、反応温度を上げると、平衡に達したときに生成する三酸化硫黄の量はどうか変化するか。
- (2) 下線部(イ)の化学反応に酸化バナジウム(V)が存在すると、存在しない時に比べて反応熱はどうかなるか。

問4 下線部(ウ)および下線部(エ)に関し、タンパク質およびデンプンはどちらも高分子化合物であるが、それぞれの構成単位として最も適当なものを次の解答群1からそれぞれ1つ選び、その番号を答えよ。

### 解答群1

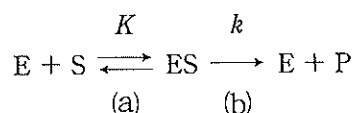
- |          |          |         |         |
|----------|----------|---------|---------|
| ① 核酸     | ② アミノ酸   | ③ 酢酸    | ④ 脂肪酸   |
| ⑤ アジピン酸  | ⑥ フルクトース | ⑦ グルコース | ⑧ ラクトース |
| ⑨ セロピオース | ⑩ セルロース  |         |         |

問 5 下線部 (a) の酵素反応の進行を化学的に確認するには、どんな試薬を用いればよい。次の解答群 2 から 1 つ選び、その番号を答えよ。また、その試薬を用いた場合、酵素反応が進行すると、どのような変化が見られるか。反応が進行する前と後の状態について、それぞれ簡潔に答えよ。

解答群 2

- |                            |         |            |
|----------------------------|---------|------------|
| ① うすい水酸化ナトリウム溶液と硫酸銅(Ⅱ)の水溶液 | ③ 濃硝酸   | ④ ニンヒドリン溶液 |
| ② 濃塩酸                      | ⑥ ヨウ素溶液 | ⑦ 塩素水      |
| ⑤ 臭素水                      |         |            |
| ⑧ フェノールフタレイン溶液             |         |            |

問 6 下線部 (a) の酵素反応の反応速度が、デンプンの濃度によってどのように変化するかを、以下のように考察した。酵素を E、デンプンを S、マルトースを P とし、酵素-デンプン複合体 (ES) を経て反応が進行すると考えると、反応は次式によって表される。



ここでステップ(a)は非常に速やかで平衡状態にあると仮定すると、全体の酵素反応速度は一次反応であるステップ(b)のそれに等しい。酵素反応速度を  $v$ 、ステップ(b)の反応速度定数を  $k$  とする。また E, S, ES, P の各濃度をそれぞれ  $[E]$ ,  $[S]$ ,  $[ES]$ ,  $[P]$  とおく。

ステップ(b)の反応速度は、次式となる。

$$v = (a) \quad (I) \text{式}$$

一方、ステップ(a)は平衡状態にあるから、その平衡定数を  $K$  とおくと、 $K$  は次式となる。

$$K = (i) \quad (II) \text{式}$$

また、反応に用いた酵素の全濃度を  $[E]_T$  とおくと、 $[E]_T$  は次式となる。

$$[E]_T = (u) \quad (III) \text{式}$$

酵素の反応速度  $v$  と、デンプンの濃度  $[S]$  の関係を考えるためには、 $[ES]$  を既知濃度  $[E]_T$  と平衡定数  $K$  を用いて  $[S]$  の関数で表すと、(II)式と(III)式より、 $[ES]$  は次式となる。

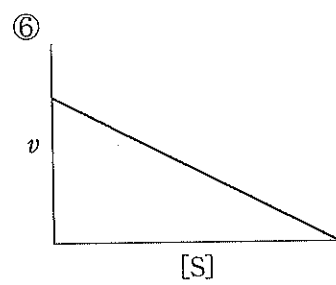
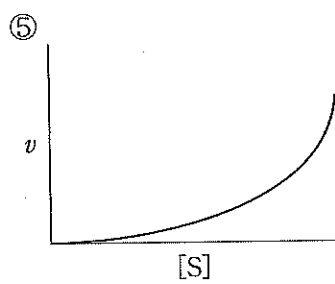
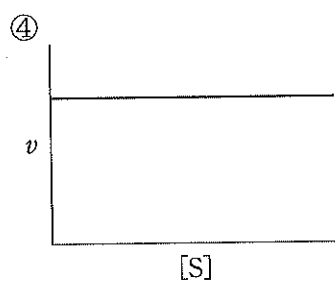
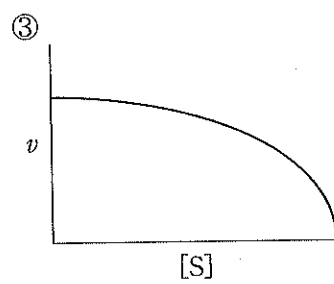
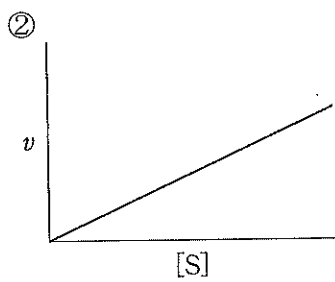
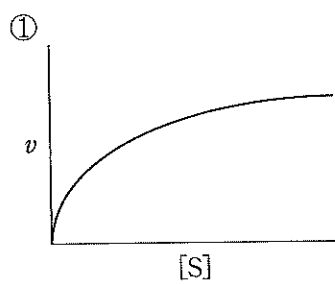
$$[ES] = (e) \quad (IV) \text{式}$$

(IV)式を(I)式に代入すれば、 $v$  は次式となる。

$$v = (o) \quad (V) \text{式}$$

(V)式を用いた  $[S]$  に対する  $v$  のグラフを書くと、最も適当なものは (a) である。

(a)~(o)に入る適切な式を、 $[E]$ ,  $[S]$ ,  $[ES]$ ,  $[P]$ ,  $[E]_T$  および反応速度定数  $k$ , 平衡定数  $K$  を用いて書け。(a)には、次の①~⑥の中から 1 つ選び、その番号を答えよ。



第3問 次の文章を読んで、問い(問1～6)に答えよ。

5つのアミノ酸からなるペプチドaについて実験を行ったところ、以下に示す実験結果(1)～実験結果(5)が得られた。

実験結果(1) ペプチドaを構成するアミノ酸は、すべて異なり、下表のいずれかのアミノ酸からなることが分かった。また、ペプチドaの不斉炭素原子数は合計6個であった。

表 アミノ酸の略号と側鎖(—R)の構造

| 名 称      | 略 号 | 側鎖(—R)                                                 |
|----------|-----|--------------------------------------------------------|
| アラニン     | A   | —CH <sub>3</sub>                                       |
| アスパラギン酸  | D   | —CH <sub>2</sub> —COOH                                 |
| グリシン     | G   | —H                                                     |
| イソロイシン   | I   | —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> |
| ロイシン     | L   | —CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub> |
| リシン(リジン) | K   | —(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —NH <sub>2</sub>      |
| メチオニン    | M   | —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —S—CH <sub>3</sub>   |
| セリン      | S   | —CH <sub>2</sub> —OH                                   |
| バリン      | V   | —CH(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>3</sub>                  |
| チロシン     | Y   | —CH <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OH    |

—Rは、アミノ酸をNH<sub>2</sub>—CH(COOH)—Rと表した時の基(側鎖)である。

実験結果(2) 酵素xは、ペプチド中のベンゼン環を持つアミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を切断して、カルボキシ基とアミノ基を生じさせる加水分解酵素である。ペプチドaに、酵素xを作用させると、ペプチドa以外にペプチドb、アミノ酸cが検出された。ペプチドbはペプチドaとは異なるペプチドであった。アミノ酸cの等電点は約3であった。

実験結果(3) 酵素yは、ペプチド中の塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合を切断しカルボキシ基とアミノ基を生じさせる加水分解酵素である。ペプチドaに酵素yを作用させると、ペプチドa以外にペプチドdとペプチドeが検出された。ペプチドdとペプチドeは、ペプチドaとは異なるペプチドであった。

実験結果(4) ペプチドb、ペプチドd、ペプチドeのそれぞれのペプチド水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて熱し、酢酸で中和後、酢酸鉛を加えると、ペプチドbとペプチドeのみに黒色沈殿が生じた。

実験結果(5) ペプチド b, ペプチド d, ペプチド e のそれぞれのペプチド水溶液に、濃硝酸を加えて熱するとペプチド b およびペプチド e の水溶液のみが黄色くなり、さらにアンモニアを加えて塩基性になると橙黄色になった。

問 1 アミノ酸 c は何か。表のアミノ酸の名称で答えよ。複数ありうる場合は、すべて答えよ。

問 2 実験結果(4)で黒色沈殿を生じたのは、どのアミノ酸が含まれているためか。表のアミノ酸の名称で答えよ。複数ありうる場合は、すべて答えよ。

問 3 実験結果(5)の色の変化はどのアミノ酸が含まれているためか。表のアミノ酸の名称で答えよ。複数ありうる場合は、すべて答えよ。

問 4 ペプチド e のアミノ酸の結合の順序(以下、アミノ酸配列と言う)を表の略号を用いて、下記のアミノ酸配列の表記法(\*)に従って答えよ。該当するペプチドが複数ある場合は、すべて答えよ。

問 5 ペプチド a のアミノ酸配列を表の略号を用いて、下記のアミノ酸配列の表記法(\*)に従って答えよ。該当するペプチドが複数ある場合は、すべて答えよ。

問 6 ペプチド a に、同量の酵素 x と酵素 y を同時に作用させる実験を行った。両酵素の反応速度は基質の違いにかかわらず一定であるものとする。反応の経過に伴って、減少したペプチド、増加したペプチド、増加したのちに減少したペプチドがあった。増加したのちに減少したペプチドのアミノ酸配列を表の略号を用いて、下記のアミノ酸配列の表記法(\*)に従って答えよ。該当するペプチドが複数ある場合は、すべて答えよ。

(\*) アミノ酸配列の表記法

グリシンのアミノ基にチロシンのカルボキシ基がペプチド結合しているジペプチドの場合、アミノ酸の表の略号を用い、YG と表記する。グリシンのアミノ基にチロシンのカルボキシ基がペプチド結合し、グリシンのカルボキシ基にアラニンのアミノ基がペプチド結合しているトリペプチドの場合、アミノ酸の表の略号を用いて、YGA と表記する。