

平成 26 年度入学者選抜学力検査問題

# 理 科

(医 学 部)

科 目	頁 数
物 理 I・II	2 頁 ~ 7 頁
化 学 I・II	9 頁 ~ 14 頁
生 物 I・II	16 頁 ~ 22 頁

## 注 意 事 項 I

この冊子には物理、化学、生物の問題がのっている。そこから 2 科目を選択し、解答すること。

## 注 意 事 項 II

- 1 試験開始の合図があるまでこの冊子を開いてはいけない。
- 2 試験開始の合図のあとで問題冊子の頁数を確認すること。
- 3 解答にかかる前に必ず受験番号を記入すること。
- 4 解答は必ず解答用紙の所定の欄に記入すること。  
所定の欄以外に記入したものは無効である。
- 5 問題冊子は持ち帰ってよい。

## 化 学 I・II

必要に応じて、次の原子量を用いて計算せよ。

S = 32, O = 16, N = 14, C = 12, H = 1

I 次の【A】～【C】の文章を読み、以下の問1～8に答えよ。

【A】 ある弱酸 HA は、水溶液中で次のように電離している。



しかし、弱酸であるためその電離度  $\alpha$  は 1 より極めて小さい。

さて、1.0 mol/L HA 水溶液 10 mL に pH 電極を浸して、1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液をビュレットに充填し、滴定を行った。HA は、弱酸なので、滴定開始時の pH は、0.10 mol/L 塩酸の pH = ア よりも大きかった。滴定を開始すると、はじめやや大きく pH の上昇が観察されたが、1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を、中和点までの滴下量の半分に当たる イ mL 滴下したところで、pH 変化は最小に抑えられ、その溶液は緩衝作用を示した。その後、pH の変化量は徐々に増えていき中和点で大きな変化が起きた。しかし、さらに滴下を続けて行くと、pH の変化量は次第に減少していった。

【B】 水酸化ナトリウム水溶液は強い塩基性を示す。そのため、二酸化炭素のような酸性の気体を吸収することができる。二酸化炭素が、十分な量の水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に吸収されると、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合水溶液になる。この混合水溶液 10.0 mL に、ウ とメチルオレンジを指示薬として加えて、1.01 mol/L 塩酸標準溶液を滴下していくと、中和が 2 段階で進行することがわかった(図 1)。第 1 中和点は、ウ の変色域にみられ、1 つ目の中和反応(1)と 2 つ目の中和反応(2)が、それぞれ完了していた。第 2 中和点は、メチルオレンジの変色域でみられ、3 つ目の中和反応(3)が完了していると考えられた。第 1 中和点および第 2 中和点までに要した塩酸標準溶液の体積は、それぞれ 5.78 mL および 9.63 mL であった。

【C】 二酸化炭素は、栄養素を酸化してエネルギーを獲得する過程で生じ、血液中を輸送され肺から呼吸中に排出される。二酸化炭素は、血液の pH を エ に維持する重要な役割を果たしているが、単なる緩衝作用によるものではない。一方、細胞内ではリン酸二水素イオン オ とリン酸水素イオン カ による緩衝作用で pH は、おおよそ 7.0 に維持されている。

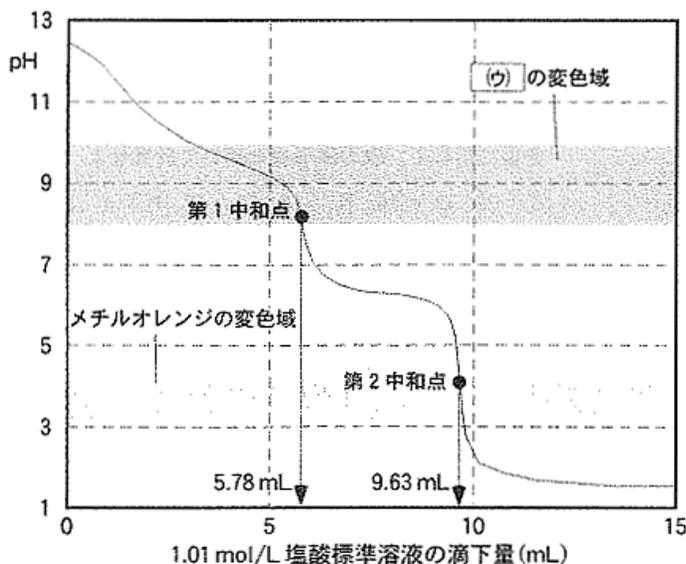
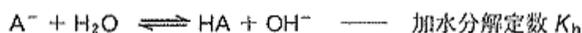


図1 水酸化ナトリウム・炭酸ナトリウム混合水溶液の塩酸標準溶液による中和の滴定曲線  
混合水溶液 10.0 mL を 1.01 mol/L 塩酸標準溶液で中和滴定した。

- 問 1 【A】～【C】の文章中の空欄  ,  ,  にあてはまる小数点以下 1 桁までの数値, 空欄  にあてはまる指示薬名, および空欄  と  にあてはまるイオン式を, それぞれ記せ。
- 問 2 【A】の下線部 a) で, 1.0 mol/L HA 水溶液の弱酸 HA の電離度  $\alpha$  と pH をそれぞれ求めよ。但し,  $1 - \alpha \approx 1$  とし,  $\log 2 = 0.30$  の値を用いて計算すること。なお, 電離度  $\alpha$  は有効数字 2 桁で, また pH は小数点以下 2 桁まで, それぞれ記すこと。
- 問 3 【A】の下線部 b) で, 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を  mL 滴下した溶液の pH を小数点以下 2 桁まで求めよ。但し,  $\log 2 = 0.30$  の値を用いて計算すること。
- 問 4 【A】の下線部 c) で, 中和点の pH を小数点以下 2 桁まで求めよ。但し,  $A^-$  は次のように加水分解するものとする。



また,  $A^-$  の加水分解の割合 ( $\alpha_h$ ) は非常に小さいので,  $1 - \alpha_h \approx 1$  とし,  $\log 2 = 0.30$  および  $K_w = 1.0 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$  の値を用いて計算すること。

- 問 5 【A】で、10 mL の 1.0 mol/L HA 水溶液を 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定したときの滴定曲線および中和点を図 1 にならって図 2 に記せ。但し、指示薬とその変色域および mL 数の付いた矢印を記す必要はない。
- 問 6 【B】の下線部 d) の中和反応(1)と中和反応(2)を化学反応式で、それぞれ記せ。
- 問 7 【B】の下線部 e) の中和反応(3)を化学反応式で記せ。
- 問 8 【B】の下線部 f) の結果から水酸化ナトリウム水溶液 100 mL に吸収された二酸化炭素の質量を有効数字 2 桁で求めよ。また、計算式も記すこと。ただし、二酸化炭素を吸収した後も混合水溶液の体積は 100 mL で変化しなかったものとする。

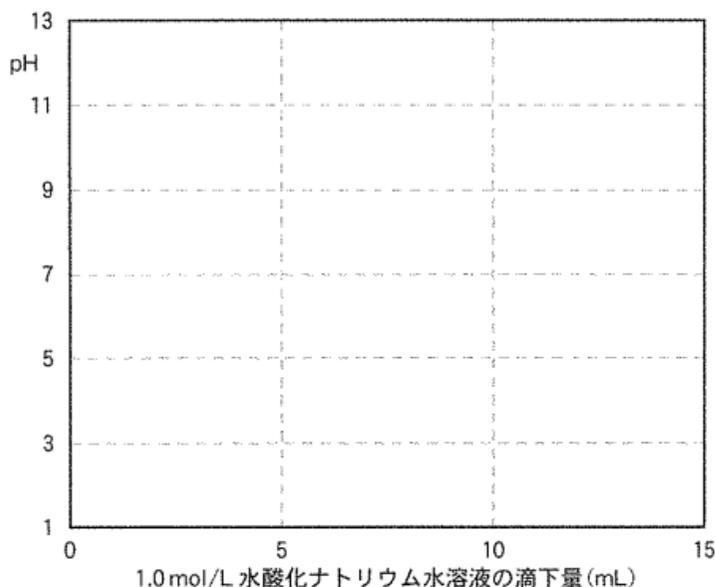


図 2 弱酸 HA の滴定曲線

1.0 mol/L HA 水溶液 10 mL を 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。

II 次の文章を読み、以下の問1～6に答えよ。

分子の質量を測定する方法のひとつに、イオン化した分子が電界によって引き出された後、真空中を移動する時間を測定するというものがある。これを飛行時間型質量分析法という。分子をイオン化するために田中耕一氏が開発したソフトレーザーイオン化法を使うと、ペプチドの場合、その分子量のみならずアミノ酸配列も同時に求めることができる。

例えば、4つのアミノ酸から成るペプチドX(X)の質量(m)をこの方法で分析すると、まず初めにレーザー照射によりXに水素イオンH<sup>+</sup>が1つ付加した1価の陽イオン[X+H]<sup>+</sup>(質量:m+1)ができる(図3(A))。この[X+H]<sup>+</sup>を親イオンと呼ぶ。このときレーザー照射の条件が整うと、親イオンの一部は、ペプチド結合および末端カルボキシル基のどこかで分解が起こり、d<sub>1</sub>イオン～d<sub>4</sub>イオン(質量:m<sub>1</sub>～m<sub>4</sub>)の1価の陽イオンが同時に生じる。これらのイオンを娘イオンと呼ぶ。但し、親イオンのようにH<sup>+</sup>を含んではいない。このようにしてできた親イオンと娘イオンが真空中を移動する時間を測定すると、それぞれの質量に相当するシグナルが得られる(図3(B))。こうして観測されたシグナルの質量および隣り合うシグナルの質量差を調べることで、ペプチドの分子量およびそのアミノ酸配列を決定することができる。

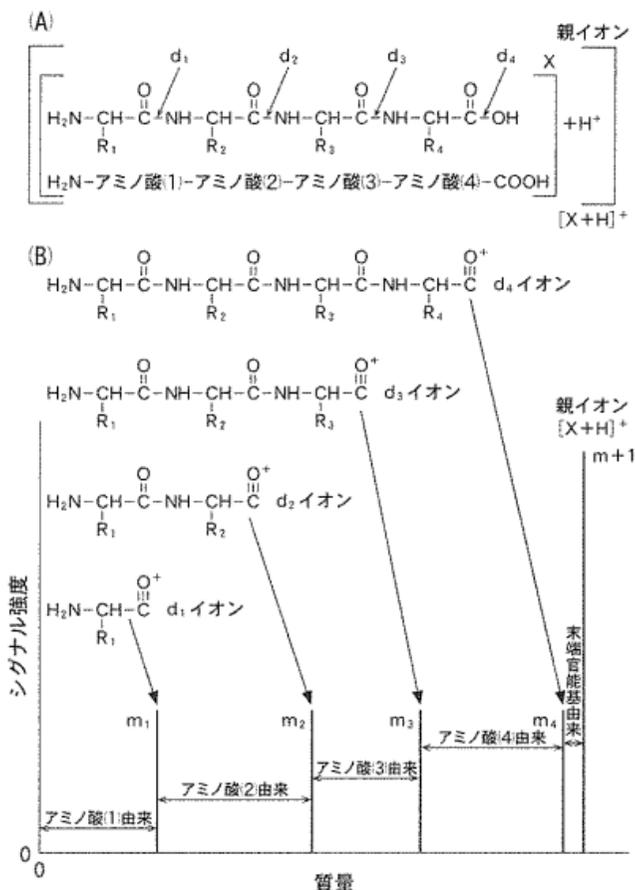
図3 ペプチドX(X)の構造と質量分析

(A) Xの構造とアミノ酸配列

Xの構造式に記したR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は、それぞれアミノ酸(1)～(4)の側鎖である。アミノ酸配列は、アミノ基末端のアミノ酸からはじまり、カルボキシル基末端のアミノ酸で終わる。レーザー照射により水素イオンH<sup>+</sup>はXのどこかに結合して、[X+H]<sup>+</sup>の親イオンとなる。親イオンは、さらにd<sub>1</sub>～d<sub>4</sub>の分解点(/)で一部切断される。

(B) Xの質量分析

d<sub>1</sub>～d<sub>4</sub>の分解点で切断されたものは、H<sup>+</sup>を含まないd<sub>1</sub>イオン～d<sub>4</sub>イオンの娘イオンとなり親イオンとともに真空中を移動する。移動の時間を測定し質量に変換すると、それぞれm<sub>1</sub>～m<sub>4</sub>および(m+1)の質量に相当する位置に縦線のシグナルとなって観測される。シグナルの質量差は、アミノ酸や末端官能基に由来する質量を反映している。



さて、表1に挙げた5つのアミノ酸から成るペプチドY(Y)を図3のXと同じ方法で分析した(図4)。ここでは、 $[Y+H]^+$ が親イオンである。また、 $d_1$ イオン~ $d_5$ イオンの5つの娘イオンの質量は、それぞれ116、173、336、465、および568と観測された。

表1 ペプチドYの構成アミノ酸

アミノ酸の名称	略号	側鎖の構造	分子量
アスパラギン酸	Asp	$-\text{CH}_2\text{COOH}$	(あ)
チロシン	Tyr	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	(い)
システイン	Cys	$-\text{CH}_2-\text{SH}$	(う)
グリシン	Gly	$-\text{H}$	(え)
グルタミン酸	Glu	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	(お)

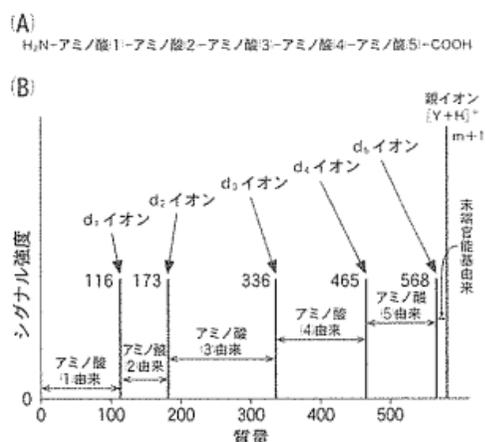


図4 ペプチドY(Y)のアミノ酸配列と質量分析

(A) Yのアミノ酸配列

(B) Yの質量分析

質量分析は、図3と同じ条件で行った。 $[Y+H]^+$ および5つの娘イオンの $d_1$ イオン~ $d_5$ イオンは、図3の親イオンおよび娘イオンとそれぞれ同種のイオンである。

問1 ペプチドYの分子量(m)を答えよ。

問2 表1の各アミノ酸の分子量  ~  を求めよ。

問3 ペプチドYのアミノ酸配列にあてはまるアミノ酸(1)~(5)のアミノ酸を、それぞれ略号で記せ。

問4 表1のアミノ酸のうち、光学異性体をもたないものをすべて挙げ、略号で答えよ。

問5 つぎの文中の空欄  と  にあてはまる名称をそれぞれ記し、また空欄  と  にあてはまるアミノ酸を略号でそれぞれ答えよ。

ペプチドYの水溶液に、濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色になった。この反応は  反応であり、ペプチドYに  が含まれていることによる。

また、ペプチドYの水溶液に、水酸化ナトリウムを加えて加熱後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると黒色沈殿の  を生じた。この反応は、ペプチドYに  が含まれていることによる。

問 6 ペプチド Y の構成アミノ酸であるグルタミン酸は、pH によって図 5 のような電離状態となる。空欄 (ア) ~ (オ) にあてはまる語、さらに (I), (III) および (IV) の空欄にあてはまる構造式を、それぞれ記せ。また、グルタミン酸の等電点は A ~ G のどれか、アルファベットで答えよ。

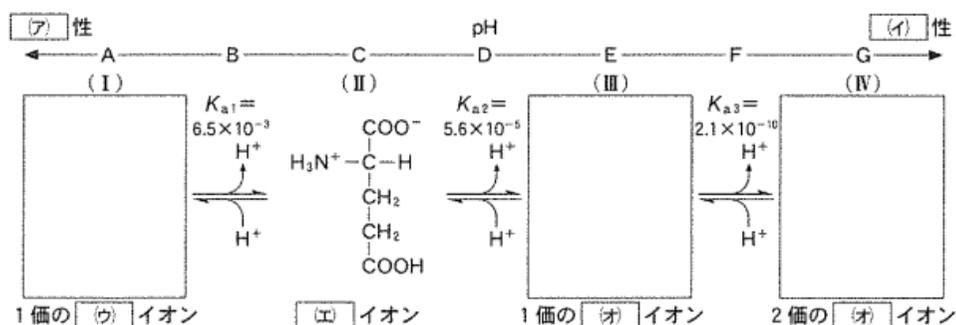


図 5 グルタミン酸の電離

グルタミン酸の (I) ~ (IV) の各電離状態が最も多く存在するときの pH は、それぞれ A, C, E および G である。また、酸としての第 1 電離 ( $K_{a1}$ )、第 2 電離 ( $K_{a2}$ ) および第 3 電離 ( $K_{a3}$ ) で該当する酸と塩基の濃度が等しくなるときの pH は、それぞれ B, D および F である。