

令和4(2022)年度入学者選抜個別(第2次)学力検査問題

理 科

注 意 事 項

1. 監督者の指示があるまで、この冊子を開いてはいけません。
2. この冊子は、全部で37ページあり、第1～3ページは下書用紙です。下書用紙は切り離してはいけません。
3. 解答用紙は、問題冊子と別に印刷されているので、誤らないように注意しなさい。
4. 解答は、必ず解答用紙の指定された欄内に記入しなさい。点線より右側には何も記入しないこと。
5. 入学志願票に選択を記載した2科目について解答しなさい。選択していない科目について解答しても無効です。
6. 各解答用紙には、受験番号欄が2か所ずつあります。それぞれ記入を忘れないこと。
7. 解答用紙は、記入の有無にかかわらず、机上に置き、持ち帰ってはいけません。この冊子は持ち帰りなさい。
8. 落丁または印刷の不鮮明な箇所があれば申し出なさい。

化 学

必要のある場合には次の数値を用いよ。

原子量：H = 1.0 C = 12.0 N = 14.0 O = 16.0 Na = 23.0
S = 32.1 Ti = 47.9 Cl = 35.5 K = 39.1 Ca = 40.1
Fe = 55.8 Br = 79.9 I = 126.9

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

アボガドロ定数： $6.02 \times 10^{23} / \text{mol}$

ファラデー定数： $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$

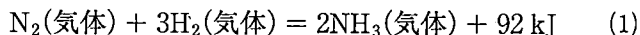
対数： $\log_{10} 2 = 0.30$ $\log_{10} 3 = 0.48$ $\log_{10} 7 = 0.85$

$\log_e 10 = 2.30$ ($e = 2.718$)

数値を計算して答える場合は、結果のみではなく途中の計算式も書き、計算式には必ず簡単な説明文または式と式をつなぐ文をつけよ。

1 次の文を読み下の問に答えよ。なお、気体はすべて理想気体としてふるまうものとする。

窒素は、地殻中には硝酸塩やアンモニウム塩として存在し、大気中には単体の窒素として体積比で約 78 % 含まれる。単体の窒素は、常温では反応性が乏しく安定であり、工業的には窒素と水素からアンモニアを直接合成し、肥料や薬品の原料など様々な用途で利用している。窒素と水素からアンモニアを合成する反応は可逆反応であり、熱化学方程式は式(1)で表される。



ルシャトリエの原理に基づくと、アンモニアの生成率を高めるためには、

ア の条件にすることが望ましい。工業的には、アンモニアを効率的に大量生産するために、触媒を用いて、温度 400~600 °C、圧力 $2 \times 10^7 \sim 5 \times 10^7 \text{ Pa}$ の条件で合成が行われている。

硝酸は、工業的にはアンモニアを原料として次のように製造される。アンモニ

アを空気と混合し、白金触媒を用いて約 800℃ に加熱して酸化物を生成する。冷却後、さらに酸化させた後に水と反応させて硝酸が合成される。この合成法は 法と呼ばれる。硝酸は強酸として働くほか、強い酸化剤としても働く。銅や銀を酸化して溶かし、濃硝酸では主に が、希硝酸では主に が発生する。一方、鉄やアルミニウムは濃硝酸には溶けず、 と呼ばれる状態になる。

工場や自動車からの排ガス中には、物質の燃焼に伴い、空気中や燃料中の窒素が酸素と化合して発生した窒素酸化物 NO_x が含まれる。NO_x はそのまま放出すると大気汚染の原因となるため、触媒を用いて選択的にアンモニアによって還元し、無害化する方法(アンモニア選択接触還元法)がある。この方法では排ガス中にアンモニアを注入し、高温の反応器内に据え付けられた二酸化チタン TiO₂^(c) を主成分とする触媒上で NO_x を還元させる。このとき、酸素も反応に参与し、窒素と水(水蒸気)に変換される。

窒素は動植物の体内にはタンパク質や核酸などの化合物として存在しており、生命活動に欠かせない元素の1つでもある。ヒトは食事から摂取したタンパク質を体内でアミノ酸に分解し、体を構成するタンパク質の合成やエネルギー源^(d)などとして利用しており、食品に含まれるタンパク質は脂質、炭水化物(糖類)とともに と呼ばれる。

問 1 ～ の空欄に当てはまる適切な語句または化合物名を答えよ。

問 2 下線部(a)について、反応容器の容積と温度を保ちながら、物質質量比 1 : 3 の窒素と水素を反応させたところ、初め 2.0×10^7 Pa であった全圧が 1.4×10^7 Pa になり、平衡に達した。気体は気体の状態方程式に従うものとする。

- (1) 平衡時におけるアンモニアの分圧およびアンモニア生成の圧平衡定数 K_p を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) アンモニア生成の平衡定数(濃度平衡定数) K_c を圧平衡定数 K_p 、気体定数 R 、および絶対温度 T を用いて表せ。

問 3 ア に当てはまる語句を次の①～④から選び、その番号を記せ。

- ① 低温・低圧 ② 低温・高圧 ③ 高温・低圧 ④ 高温・高圧

問 4 アンモニアを効率的に生産するために、下線部(b)のような条件で行われている理由を述べよ。

問 5 アンモニア選択接触還元法に関する以下の問に答えよ。

- (1) 二酸化窒素を下線部(c)で示したアンモニア選択接触還元法によって処理したときの反応式を示せ。
- (2) 1.0×10^5 Pa, 327°C の条件で、排ガス 100 L をアンモニア選択接触還元法で処理した。この排ガスには二酸化窒素が体積比で 60 ppm 含まれているとすると、排ガス 100 L に含まれる二酸化窒素をすべて無害化するのに必要なアンモニアの質量を有効数字 2 桁で求めよ。なお、ppm は 100 万分の 1 の割合を示している。

問 6 下線部(d)について、食品中のタンパク質の含有量は、一般的にタンパク質に一定量含まれる窒素の含有量から算出される。窒素の含有量を測定する方法の 1 つとしてケルダール法がある。ある食品について、以下に示すようにケルダール法によって窒素含有量を測定した。ある食品 1.0 g を濃硫酸とともに加熱し、含有する窒素をすべて硫酸アンモニウムとした。これに過剰量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて蒸留し、発生した気体を 0.20 mol/L 希硫酸 20 mL に完全に吸収させた。この水溶液に残った硫酸を 0.20 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定したところ、15 mL を要した。以下の問に答えよ。

- (1) 硫酸アンモニウムに水酸化ナトリウムを加えて加熱し、気体を発生させた反応の反応式を示せ。
- (2) この食品中に含まれるタンパク質の質量パーセントを有効数字 2 桁で求めよ。ただし、この食品中のタンパク質の窒素含有率(質量パーセント)は 17% とし、窒素はすべてタンパク質に由来したとする。

2 次の文を読み下の間に答えよ。

尿は腎臓で作られる液体であり，生体の様々な老廃物を含んでいる。尿に含まれる成分を検査することにより，腎臓の病気だけでなく身体の様々な異常を発見することができる。血液の検査と異なり，採取する際に痛みを伴わないため，尿の検査は健康人の中から病気をもった人を見つけるふり分け検査として非常に有効である。病気によって尿中に出現する(あるいは消失する)特定の成分をおおまかに検出することを尿定性検査といい，その方法の一つとして，尿試験紙法がある。尿試験紙法は試薬が塗布された紙(試験紙)に尿を滴下し，その試薬の色調の変化を見る試験である。特殊な装置がなくても目で試験紙を見るだけで，検査することができる。図2-1のように，長方形の紙の上に四角状に区切りがあり，それぞれの検査項目によって異なる試薬が塗布されている。この試験紙に尿を滴下すると，それぞれの試薬の色調が変化し，判定時間後に判定表(図2-2)に記載された色調と比較することで各成分の量を判定する。

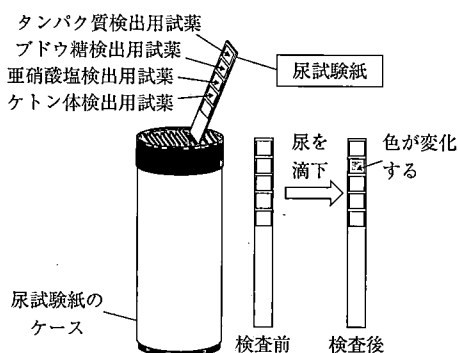


図2-1 尿試験紙を用いた検査(例)

検査項目	判定時間	判定の解釈						
タンパク質	直後	(-) (±) (1+) (2+) (3+) (4+)	□	□	■	■	■	■
			15	30	100	300	1000 mg/dL	
ブドウ糖	50秒	(-) (±) (1+) (2+) (3+) (4+)	□	□	■	■	■	■
			50	100	250	500	2000 mg/dL	
亜硝酸塩	30秒	(-) (弱陽性) (強陽性)	□	□	■			
			0.1	0.3			mg/dL	
ケトン体	30秒	(-) (1+) (2+) (3+)	□	■	■	■		
			10	30	80		mg/dL	

図2-2 尿試験紙判定表(dL = 10⁻¹ L)

尿中タンパク質の測定を試薬として，プロモフェノールブルー(BPB)などが用いられる。BPBはpH指示薬として知られており，pH 3.0以下であると黄色，pH 4.6以上であると紫色を示す。BPBに加えて，タンパク質検査用の試薬には緩衝剤が含まれており，試薬に尿が接するとその部分がpH 3.0程度の酸性になる。このとき，尿中にタンパク質が存在すると，尿中に出現するほとんどのタン

パク質の等電点は3.0よりも高いために、尿中のタンパク質を構成するアミノ酸の(a)基は(b)の電荷を有するようになる。この官能基とBPBが反応し紫色に変化する。したがって、溶液中のタンパク質の濃度が高いと試験紙の紫色の色調が強くなる。その色の濃さを判定表(図2-2)と見比べて、±(15 mg/dL), 1+ (30 mg/dL), 2+ (100 mg/dL), 3+ (300 mg/dL), 4+ (1000 mg/dL)などのように尿中のおおよそのタンパク質濃度を判定する。

尿中のブドウ糖(グルコース)が試薬と反応すると、図2-3のような化学反応が起こる。つまり、尿中にグルコースが一定濃度以上存在すると、試験紙が青色に変化し、タンパク質と同様にして尿中のおおよそのグルコース濃度を判定できる。

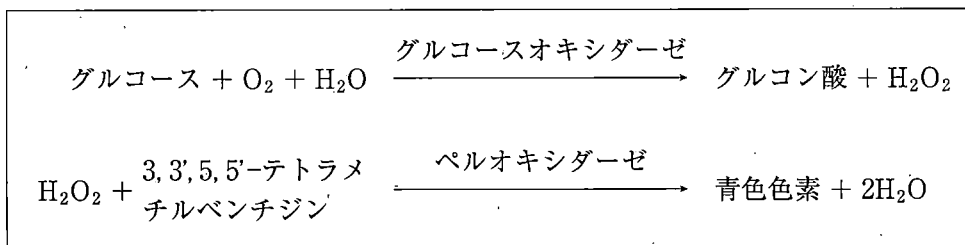


図2-3 尿中グルコースと試薬との反応

膀胱炎などの原因となる尿路(尿が通る管)の感染症では、尿中の細菌によってタンパク質由来の硝酸塩が(c)され、亜硝酸塩が生成される。したがって、尿中の亜硝酸塩の存在は尿路感染症の診断に有効である。

ケトン体とは、脂肪酸の代謝産物であり、アセト酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、化合物Xの総称である。尿中ケトン体測定用の試薬はニトロプルシドナトリウム($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$)が用いられる。これはケトン体の中のアセト酢酸やXとニトロプルシドナトリウムが塩基性条件下で赤色の錯イオンを形成するという原理に基づいている。図2-4のように、アルカリ溶液中ではXは電離して水素イオンを生じ、 Y^- となる。この状態でニトロプルシドイオンと Y^- が反応すると錯イオンIが形成されついで錯イオンIIとなり、最終的にペンタシアニドアクア鉄(II)酸イオン $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ とXのイソニトロソ体となる。この錯イオン

I, 錯イオンⅡが赤色を呈するため, 尿試験紙を用いて尿中のアセト酢酸や X であるケトン体の測定が可能である。

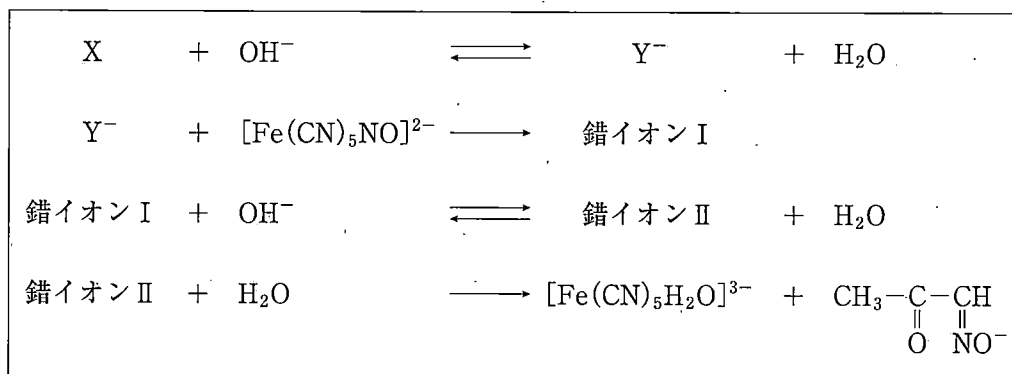


図2-4 化合物 X とニトロプルシドイオンとの反応

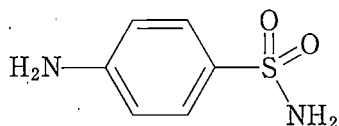
問 1 空欄 a, b, c に当てはまる適切な語句を書け。

問 2 尿を採取した後に長時間放置すると, 細菌によって尿中の尿素が分解されることがある。このように放置した尿のタンパク質を試験紙法で検出しようとすると実際の濃度とは異なる値を示すことがある。判定結果は, 実際のタンパク質濃度より高く判定されるか, 低く判定されるか, 理由とともに書け。なお, 尿中の実際のタンパク質の濃度は変わらないものとする。

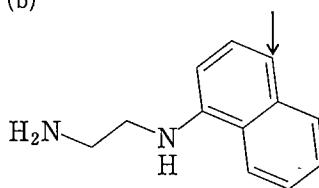
問 3 サプリメントなどで摂取するビタミン C (アスコルビン酸) (分子量 176) は過酸化水素と 1 : 1 の物質質量比で反応することが知られている。ビタミン C を摂取した後の患者の尿中のグルコースを尿試験紙法で測定した。その尿中には 280 mg/dL のグルコースが含まれており, さらにビタミン C が 176 mg/dL 混入していたとすると, この尿の尿試験紙法によるグルコースの定性判定(−~4+)の結果はどのようになるか。理由とともに書け。

問 4 尿中亜硝酸塩の検査に使われる試薬として下記の二つの化合物(a), (b)が用いられる。まず、化合物(a)が亜硝酸塩由来の亜硝酸イオンと反応し、生成した化合物が化合物(b)と反応して、最終的な生成物は着色した。化合物(b)が関与する反応名を示し、最終生成物の構造式を書け。ただし、反応の際、化合物(b)は下図の矢印(↓)の箇所が置換されるものとする。

(a)

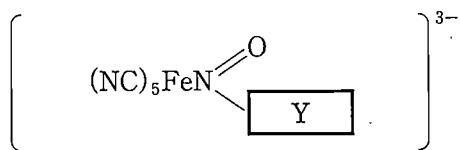


(b)

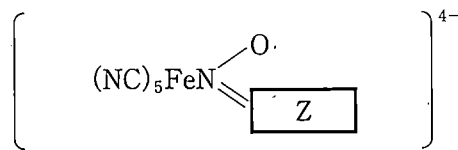


問 5 Xは酢酸カルシウムを熱分解することによっても生成される。Xの名称および酢酸カルシウム熱分解の反応式を書け。

問 6 Xとニトロプルシドナトリウムの反応に関して、錯イオンIおよび錯イオンIIは下に示すような構造式をとる。構造式のY, Zの部分を完成せよ。



錯イオン I



錯イオン II

3 次の文を読み下の問に答えよ。

生体内で起こる化学反応の多くは有機化合物が反応物であり、体温程度の温度で速やかに反応が進行する。これは「酵素」と呼ばれるタンパク質の触媒作用による。酵素は反応を起こす特定の分子構造をもつが、この部分を活性部位(または活性中心)という(図3-1参照)。一つの酵素は、特定の化学反応にのみ触媒作用を示す。したがって、多様な化学反応に対応するために、生体内には多数の酵素が存在する。

酵素が働きかける物質を基質といい、特定の基質にだけ作用する性質を酵素の(a)という。働きが活発になる条件は酵素によって異なり、触媒作用が最大になる温度のことを(b)、触媒作用が最大になる pH のことを(c)という。

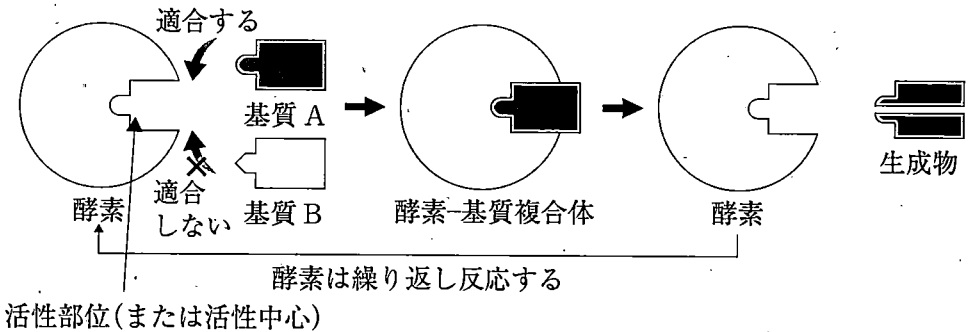
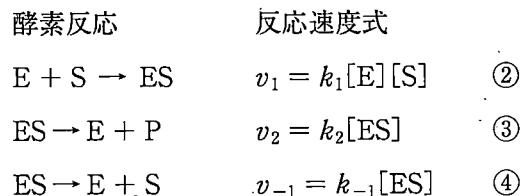
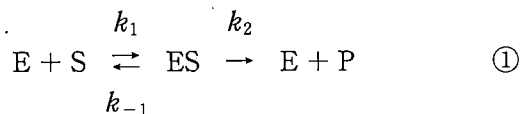


図3-1 酵素反応の模式図

酵素反応の進行中は、一時的に酵素と基質が結合した酵素-基質複合体ができる。反応速度は、できた酵素-基質複合体の濃度に比例する。したがって、基質の濃度が大きくなると、酵素-基質複合体がつくられやすくなり、反応速度は増す。基質の濃度がさらに大きくなると、酵素-基質複合体の濃度は酵素の濃度に近づくが、酵素の濃度(上限値)をこえることはできず、反応速度も上限値(最大反応速度)に近づく。

酵素が触媒として働く生体内の化学反応では酵素(E)は、基質(S)と結合して

酵素-基質複合体(ES)となり、反応生成物(P)を生じるが、ESがEとSに分解する反応も起こる。これらの反応とそれぞれの反応速度式は、次のようになる。



k_1, k_2, k_{-1} は、それぞれの反応の反応速度定数であり、 $[E], [S], [ES]$ は、酵素、基質、酵素-基質複合体の濃度を表す。

ESが分解する反応速度式 v_3 は、反応③と④が関与するので、反応速度定数を用いて次のようになる。

$$v_3 = (\quad d \quad) \quad \text{⑤}$$

酵素反応の多くの場合、ESの生成と分解はつりあい状態にあり、ESの濃度は変化せず一定とみなすことができる。このような条件で、反応生成物Pができる反応速度 v_2 を考察してみよう。ESの生成と分解は、つりあい状態にあるとき、 $v_1 = v_3$ であるから

$$k_1[E][S] = (\quad d \quad) \quad \text{⑥}$$

となる。ここで、全酵素濃度を $[E]_t$ (一定) とおく。全酵素濃度は、遊離の酵素の濃度と酵素-基質複合体の濃度の和であるので、

$$[E]_t = [E] + [ES] \quad \text{⑦}$$

である。式⑦を式⑥に代入して、 $[ES]$ を $[E]_t$ を用いて表すと、

$$[ES] = (\quad e \quad)$$

ただし、 $K_m = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ とすると、

$$[ES] = (\quad f \quad)$$

となる。したがって、反応速度は、

$$v_2 = \frac{k_2[E]_t[S]}{[S] + K_m} \quad \text{⑧}$$

となる。

ある酵素 E が基質 S の加水分解反応に関与する酵素反応について、以下の実験を行った。様々な濃度の S に一定濃度の E を加えて、37℃ で反応を行った。その実験結果を表 3-1 に記す。基質の濃度は mmol/L、反応速度は mmol/L・min の単位で求めた。

表 3-1 基質 S の加水分解実験の結果

	反応前の S の濃度 [S] (mmol/L)	反応速度 v_2 (mmol/L・min)
反応液 1	0.083	0.0010
反応液 2	0.167	0.0018
反応液 3	0.417	0.0036
反応液 4	0.833	0.0053
反応液 5	1.667	0.0069
反応液 6	4.167	0.0085

問 1 a, b, c に当てはまる適切な語句を記せ。

問 2 d, e, f に当てはまる適切な文字式を記せ。ただし, d には反応速度定数を用いて記すこと。

問 3 基質濃度 $[S]$ が大きく, $[S] \gg K_m$ の場合, 式⑧において, $[S] + K_m \doteq [S]$ とみなせるので, 以下の式⑨が成り立つ。

$$v_2 = k_2[E]_t \quad \text{⑨}$$

このときの v_2 は最大反応速度と考えられるので, $V_{\max} = k_2[E]_t$ となる。最大反応速度を V_{\max} とすると, 式⑧と⑨から, $v_2 = \frac{V_{\max}}{2}$ のときの $[S]$ を求めよ。

問 4 表 3-1 の結果を用いて, 縦軸が反応速度, 横軸が基質濃度のグラフを作成せよ。プロットした点と点の間は実線の曲線で結べ。

このグラフから K_m を求めるのは難しい。その理由を説明せよ。

問 5 基質濃度を $[S]$, 反応速度を v_2 , 最大反応速度を V_{\max} とすると, 式⑧の逆数および式⑨から, 以下の式⑩が成り立つ。

$$\frac{1}{v_2} = \frac{K_m}{V_{\max}[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad \text{⑩}$$

式⑩と表 3-2 の逆数を用いて, 縦軸を $1/v_2$, 横軸を $1/[S]$ としてプロットを直線で結ぶと図 3-2 の二重逆数プロットが得られた。図 3-2 から, V_{\max} と K_m を求めよ。

表 3-2 表 3-1 の実験データ値の逆数

$1/[S]$	値	$1/v_2$	値
$1/0.083$	12	$1/0.0010$	1000
$1/0.167$	6.0	$1/0.0018$	550
$1/0.417$	2.4	$1/0.0036$	280
$1/0.833$	1.2	$1/0.0053$	190
$1/1.667$	0.6	$1/0.0069$	145
$1/4.167$	0.24	$1/0.0085$	118

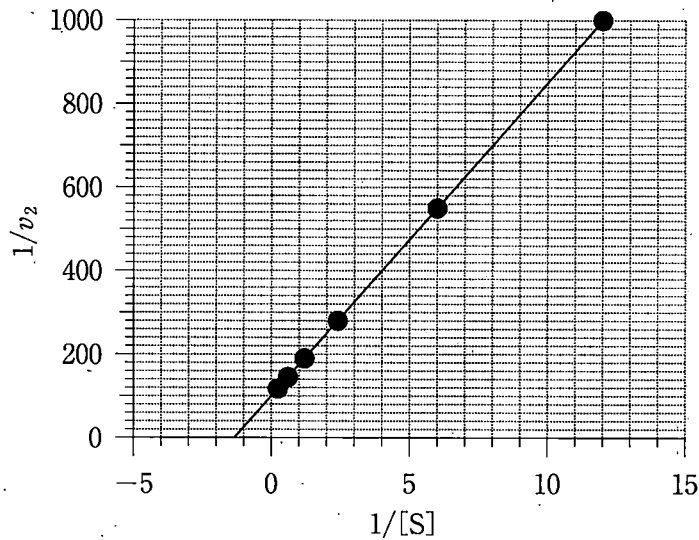


図 3-2 二重逆数プロット

問 6 酵素反応の場合、本来の基質ではなく、それと似た分子構造をもつ複合体を形成してしまうと、本来の基質とは結合できなくなる。このような物質を酵素阻害剤という。

上述した酵素実験の続きで、酵素阻害剤(I)をあらかじめ添加することにより、酵素の一部が酵素-酵素阻害剤の複合体(EI)になった。この阻害剤は、基質が結合した酵素-基質複合体に対しては直接的な影響を与えない。つまり、以下の化学平衡だけを考慮することになる。



ここで酵素-阻害剤の解離反応の平衡定数を K_I とした。

酵素阻害剤(I)を添加した場合、式⑩は式⑪のように阻害剤の濃度[I]を用いて表される。

$$\frac{1}{v_2} = \frac{K_m}{V_{\max}[S]} \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + \frac{1}{V_{\max}} \quad \text{⑪}$$

阻害剤の濃度をア、イ、ウの順番で上げていくと、図3-2で記した直線はどのように変わるか。下図のA~Dの中から正しいものを一つ選べ。また、正しい理由を説明せよ。

