

化 学

解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。

必要であれば、ファラデー定数 $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$,

気体定数 $R = 0.082058 \text{ atm } \ell / (\text{mol K})$, $\sin 6^\circ = 0.1045$, $\sin 7^\circ = 0.1219$, $\sin 8^\circ = 0.1392$,

$\sin 9^\circ = 0.1564$, $\sin 10^\circ = 0.1736$, $\sin 11^\circ = 0.1908$, $\sin 12^\circ = 0.2079$, $\sin 13^\circ = 0.2250$,

$\sin 14^\circ = 0.2419$, $\sin 15^\circ = 0.2588$ を用いよ。また、原子量の値としては次の値を用いよ。

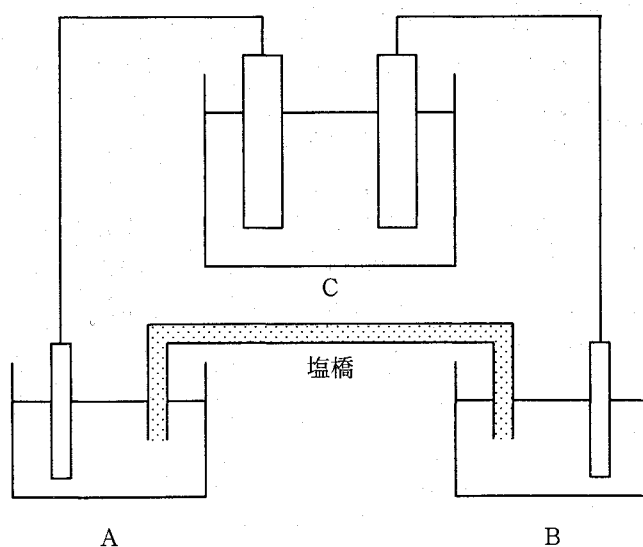
H, 1.008 ; C, 12.01 ; N, 14.01 ; O, 16.00 ; Na, 22.99 ; S, 32.07 ; Cl, 35.45 ; Cu, 63.55 ;

Pt, 195.1.

なお, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ である。

I 次の文を読み、問いに答えよ。

下図に示す装置で2つのビーカー A, B に溶液 A, B をそれぞれ 200 ml ずつ入れた。溶液 A は食塩水, 溶液 B は硫酸銅(II) 水溶液である。溶液 A には白金板を, 溶液 B には銅板を浸した。この白金板と銅板をそれぞれ反応槽 C の鉛電極, 酸化鉛(IV) 電極と導線で結んだ。反応槽 C はある電池の概念図であり, 溶液としては希硫酸(濃度 32 %, 密度 1.24 g/cm^3) が 400 ml 入っているとす。この装置で, 1 時間 27 分 16 秒間通電した。その後, 溶液 A を 30.0 ml とり, $4.00 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 塩酸で滴定したところ, 37.5 ml を要した。ここで, 溶液 A, B の液量の変化は無視できるものとする。また, 塩橋とは, 溶液 A と B を混合しないようにして電氣的に連結するためのものであり, 溶液 A, B における組成と反応には影響を及ぼさないものとする。



1. 反応槽 C で、放電中に各電極で起きている反応を化学反応式で示せ。また、このとき、各電極は正極か負極か、解答用紙の正極、負極のいずれかを○で囲め。

2. 反応槽 C において時間の経過とともに起電力は変化するか。もし、変化する場合、何らかの処理をすることにより、起電力を回復させることが可能か。次の選択肢より選び、解答用紙の (i) ~ (v) のうち適切なものの番号を○で囲め。

(i) 起電力は上昇するが、回復可能である。

(ii) 起電力は低下するが、回復可能である。

(iii) 起電力は上昇し、回復不可能である。

(iv) 起電力は低下し、回復不可能である。

(v) 起電力は変化しない。

さらに、そのように考えた理由について「放電・正極・負極・電解液」という言葉を必ず用い、反応式をまじえて簡潔に説明せよ。

3. ビーカー A, B の金属板はそれぞれ陽極、陰極のいずれか。また、両極ではどのような反応が起きているか、化学反応式で示せ。もしも、それらの反応において酸化あるいは還元される元素があれば、その元素記号とその酸化数がいくらかからいくらかへ変化するかを記せ。酸化あるいは還元される元素がない場合は、解答欄の元素記号の記入欄に×印を記せ。

4. 下線部 (a) の操作により流れた電気量を求めよ。また、この間に流れた電流は平均して何 A か。導出過程も簡潔に記せ。

5. 下線部 (a) の操作後における反応槽 C の硫酸の濃度は何 % となるか。

6. 下線部 (a) の操作で気体が発生するが、ビーカー A, B あるいは反応槽 C のいずれから発生するか。また、その気体は何か。理想気体であるとすれば、その気体は、27 °C, 1.00 atm で何 ml か。

7. 下線部 (a) の操作により、溶液 B の Cu(II) イオン濃度は変化したか。以下の選択肢より選び、解答用紙の (i) ~ (iii) のうち適切なものの番号を○で囲め。

(i) 増加した (ii) 減少した (iii) 変化しなかった

変化したとすれば、何 mol/l 変化したか。なお、(iii) を選択した場合には変化分としては 0 と記せ。

II 次の文を読み、問いに答えよ。

石油を原料として、アルケン類の化合物 1 や芳香族炭化水素類の化合物 2 をはじめとする合成化学上重要な種々の化合物が得られている。

化合物 1 を単独重合させると日常生活でも用いられている化合物 3 が造られる。

化合物 1 と 2 を酸存在下で反応させて化合物 4 とし、これを酸素によって化合物 5 とした後に、酸で分解することにより化合物 6 と 7 が得られる。なお、化合物 6 は、化合物 1 を酸触媒存在下で水和して化合物 8 とした後に酸化することによっても得られる。

化合物 7 のナトリウム塩を高温高压下で二酸化炭素と反応させた後、生成物に希硫酸などを作用させると化合物 9 が得られる。化合物 9 に無水酢酸を作用させれば化合物 10 が得られ、また、硫酸存在下で化合物 9 とメタノールを反応させると化合物 11 が得られる。

化合物 2 を濃硫酸と濃硝酸の混合物で処理すると一置換芳香族化合物 12 が得られる。この化合物 12 をまず、スズと塩酸とで処理し、ろ過する。次いで、ろ液に 水酸化ナトリウム水溶液を加え、ジエチルエーテルとよく振った後、有機層からジエチルエーテルを蒸発させれば化合物 13 が得られる。^(a)

化合物 13 の硫酸溶液を氷水で冷やしながら、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて化合物 14 とした後、この酸水溶液を加熱すれば、化合物 7 が生成する。化合物 7 を水酸化ナトリウム水溶液に溶かした後、化合物 14 の水溶液を加えれば、化合物 15 が生じる。

なお、化合物 1 の異性体は 1 種類しか存在しない。また、化合物 7 の 18.82 mg を完全燃焼させると二酸化炭素は 52.81 mg、水は 10.81 mg 得られる。

1. 化合物 1 とその異性体の構造式およびそれらの化合物名を書け。
2. (1) 化合物 1 より化合物 3 を得る重合のタイプは一般に何と呼ばれているか。
(2) 化合物 3 の構造式と化合物名を記せ。
(3) 化合物 3 の熱物性について、以下の選択肢より選び、解答用紙の (i) ~ (iii) のうち適切なものの番号を○で囲め。
(i) 熱可塑性 (ii) 熱硬化性 (iii) いずれでもない
3. 化合物 7 の組成式、分子式を求めよ。また、計算・思考過程も簡潔に記せ。
4. 化合物 4, 6, 7, 10, 11, 15 の可能な構造式 1 つと化合物名を記せ。
5. 下線部 (a) で水酸化ナトリウム水溶液を加えているのはなぜか。理由を簡潔に記せ。

Ⅲ 次の文を読み、問いに答えよ。

グリセリンの3つのヒドロキシ基に2分子の長鎖脂肪酸（高級脂肪酸）と1分子のリン酸がエステル結合した分子をリン脂質といい、油と水のどちらにもなじみやすい性質（両親媒性）を持つ。水溶液中では、リン脂質は長鎖脂肪酸由来の疎水性（親油性）の炭化水素鎖を内側に向かい合わせ、親水性のリン酸エステル部分を外側に向けて厚さ約100 Åの脂質二重層（リン脂質二重層）を形成する。一般に、細胞の表面を覆う細胞膜や細胞内部にある膜は生体膜と呼ばれ、脂質二重層にタンパク質分子がところどころに挿入された基本構造を持つ。

ここでは、ある1種類のリン脂質と1種類のタンパク質が質量比1:1で存在する生体膜のモデルを考えよう。タンパク質、リン脂質の分子量をそれぞれ 5×10^4 、734とする。また、どちらの分子も円筒形と考え、それぞれの半径を18.00 Å、4.20 Åとする。なお、全ての円筒形分子モデルの軸は互いに平行とし、各タンパク質分子は脂質二重層を貫通して両側に約10 Åずつ突き出ているものとする。

1. 問題文にある生体膜モデルを定性的に図示せよ。なお、リン脂質の親水性部分は○で、疎水性部分は2本の平行線で表し、リン脂質1分子を○———で表すものとする。また、タンパク質分子は円筒形で表すものとする。
2. 問題文中の脂質二重層モデルのそれぞれの側で、タンパク質1分子を取り囲むのに必要なリン脂質分子の数は最大いくらか。ただし、そのとき、リン脂質分子はいずれもタンパク質分子に接しているものとする。なお、計算過程も示せ。
3. この脂質二重層モデルに存在する全リン脂質のうち、最大何%がタンパク質に接して存在することになるか。計算過程も示せ。
4. 油脂も脂質二重層を形成することができるか、以下の選択肢から適切な番号を選び、解答用紙の番号(i)あるいは(ii)を○で囲め。
(i) できる (ii) できない
さらに、そのように考えた理由を油脂の構造式をまじえて簡潔に示せ。なお、脂肪酸の一般式は $R\text{-COOH}$ (Rは炭化水素鎖)で表すこととする。
5. 脂質二重層は、リン脂質の長鎖脂肪酸由来の炭化水素鎖の構造や配列の仕方により2つの状態をとる。低温では炭化水素鎖が密集して並び、ほぼ固体状態に近い配列を示す。この場合、隣合う疎水性の炭化水素鎖はファンデルワールス力によって互いに引き合える距離にある。温度が上昇し、ある温度を超えるとその配列が乱雑になり、運動性の高い液体のような状態となる。一般に前者をゲル状態、後者を液晶状態といい、この変化は、固体-液体間の状態変化と同様に一

種の相転移とみなせる。図1に、ある脂質二重層の温度変化に伴う相転移曲線を示す。この脂質二重層はある長鎖飽和脂肪酸を構成脂肪酸とする単一のリン脂質分子からなっている。なお、 T_m はゲル状態の部分と液晶状態の部分が 50 % ずつ存在する時の温度である。

コレステロール（図2にその構造式を示す）は生体膜の重要な構成成分の1つであり、リン脂質の疎水性部分に入り込む。上記のリン脂質にコレステロールを比較的少量、例えば、モル百分率（モル%）20 % 程度の割合で加えて新たに脂質二重層を調製すると、この脂質二重層の相転移曲線はどのようになると考えられるか。図1にその曲線を描き入れるとともに、そのように考えた理由を簡潔に記せ。なお、この条件下では T_m は変化しないものとする。

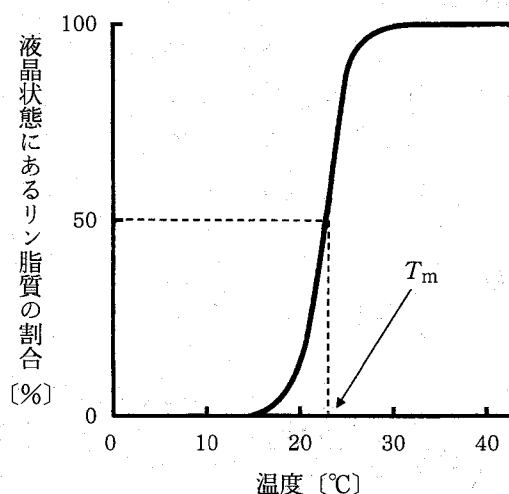


図1 温度変化に伴うリン脂質二重層のゲル状態と液晶状態間の相転移曲線

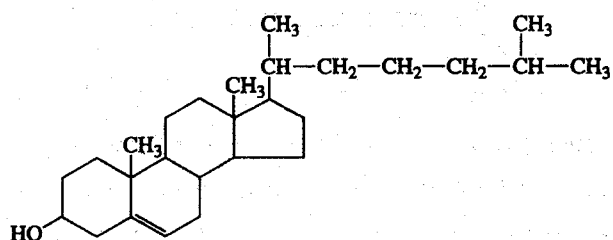


図2 コレステロールの構造式