

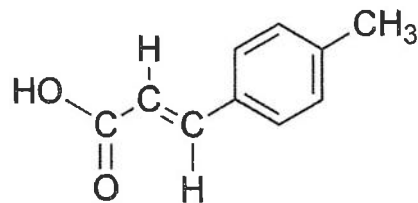
総合型選抜
(物質理工学院)
総合問題 (筆記)
90分

注意事項

1. 試験開始の合図までこの冊子を開かないこと。
2. 表紙を除き、本問題冊子は7ページ、答案用紙は5ページである。
3. 各答案用紙の所定の欄に受験番号を必ず記入すること。
4. 解答はすべて各答案用紙の所定の欄に記入し、裏面は使用しないこと。
5. 計算・メモ用紙は試験終了後に回収する。

問題1 次の文章を読み、下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 芳香族化合物に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。ただし、構造式は下記にならって示すこと。



トルエンに、濃硝酸と濃硫酸の混合物(混酸)を室温で作用させると、おもに *p*-位が置換された化合物 **A** と *o*-位が置換された化合物 **B** が生じる。さらに、高温で長時間反応させると、最終的に、爆薬に利用される化合物 **C** が得られる。

① **A** に中性の過マンガン酸カリウム水溶液を加えて加熱し、その後、酸性にすることで、化合物 **D** が生じる。**D** にスズと濃塩酸を作用させ、中性にすると、*p*-アミノ安息香酸が得られる。

② *p*-アミノ安息香酸は、縮合重合によりアミド結合を多数もつ高分子化合物 **E** を生じる。

一方、**B** からは、*o*-アミノ安息香酸が得られる。③ *o*-アミノ安息香酸を希塩酸に溶解し、5°C 以下に冷やしながら亜硝酸ナトリウムの水溶液を加えると、ジアゾニウム塩を生じる。この塩に *N,N*-ジメチルアニリンを作用させると、化合物 **F** が得られる。**F** はメチルレッドと呼ばれ、染料や指示薬として用いられる。

(a) **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** の構造式を記せ。

(b) 下線①の反応では、**D** の塩と酸化マンガン(IV)が 1:2 の物質量の比で生成し、溶液は塩基性に変化する。この反応の化学反応式を記せ。

(c) 下線②について、1.0 mol の *p*-アミノ安息香酸を縮合重合して、120 g の **E** を得た。このときの **E** の平均の重合度はいくらか。ただし、*p*-アミノ安息香酸はすべて反応し、末端にアミノ基とカルボキシル基をもつ高分子化合物のみが生じたとする。また、原子量は、H=1.0, C=12, N=14, O=16 とする。

(d) 下線③の反応の化学反応式を記せ。

(2) 天然高分子化合物に関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。

核酸、タンパク質、そして多糖類は、生命維持活動に欠かせない天然高分子化合物である。

核酸はヌクレオチドが **ア** 結合によって縮合重合した高分子であり、(i) リボ核酸 (RNA) とデオキシリボ核酸 (DNA) に分かれる。DNA では2つの塩基が塩基対をつくり、 **イ** 構造をとるのに対し、RNA は通常1本鎖として存在する。

タンパク質は、アミノ酸がアミド結合によって縮合重合した高分子であり、その配列の順序をタンパク質の一次構造という。脊椎動物の腱や軟骨を構成するコラーゲンでは、(ii) 3つのアミノ酸からなるトリペプチド構造が繰り返しみられる。(iii) さらに多数のアミノ酸が縮合重合したポリペプチドは高次構造を形成し、酵素活性など様々な機能を発揮する。

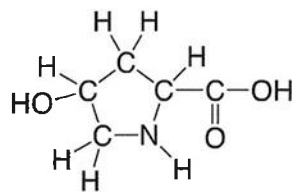
多糖類は、単糖類が **ウ** 結合によって縮合重合した高分子である。この際、(iv) 結合の様式によってα型とβ型の2種類の立体異性体が生じる。デンプンは **エ** が直鎖状に縮合した構造をもつ **オ** と、さらに **オ** に対して **エ** が分岐状に縮合した構造も含む **カ** の混合物である。

(a) 文中の空欄 **ア** ～ **カ** に入る、最も適切な語句を記せ。

(b) 下線(i)について、RNA と DNA の構造上の違いを説明する下記の記述のうち正しいものを①～⑤の中からすべて選び、番号で答えよ。

- ① DNA の糖部分は五炭糖であるが、RNA の糖部分には六炭糖を含む。
- ② DNA の塩基は4種類であるが、RNA の塩基は3種類である。
- ③ RNA はチミン塩基より分子量が15小さい塩基を含む。
- ④ DNA のリボースには2位にヒドロキシ基がない。
- ⑤ RNA は塩基対をつくることができない。

(c) 下線(ii)について、N末端側からグリシン、プロリン、4-ヒドロキシプロリンの順番で結合したトリペプチド構造が一般的に見られる。このトリペプチドには、非天然型のアミノ酸も含めるといくつの立体異性体が存在するか答えよ。ただし、4-ヒドロキシプロリンの構造式を下記に示す。

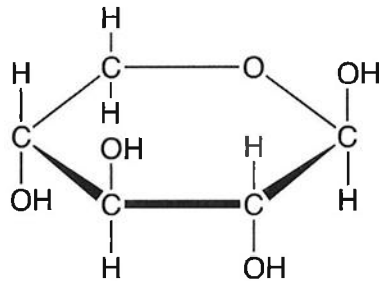


(次のページに問題は続きます)

(d) 下線(iii)について、ポリペプチドが水素結合やジスルフィド結合、あるいはクーロン力により順に高次の構造を形成していく過程を、下記の語群を用いて5行程度で説明せよ。

語群：α-ヘリックス, β-シート, 二次構造, 三次構造, 四次構造

(e) 下線(iv)について、2分子のエが、1位と6位のヒドロキシ基の間で結合するとき、α-1,6-結合とβ-1,6-結合の違いにより2種類の立体異性体が生じる。これらの立体異性体を構造式を用いて記せ。ただし、構造式は下記にならって示すこと。



問題2 次の文章を読み、下の設問(1)～(5)に答えよ。

物質中を電子やイオンなど、電荷を持った粒子(荷電粒子)が移動することが、電流が流れるということである。主にイオンが電気伝導を担う物質は電解質と呼ばれ、特に固体の場合には固体電解質と称される。一般に固体電解質中では、電気伝導に寄与するイオンは一種類であり、条件によっては電子も電気伝導に寄与する。

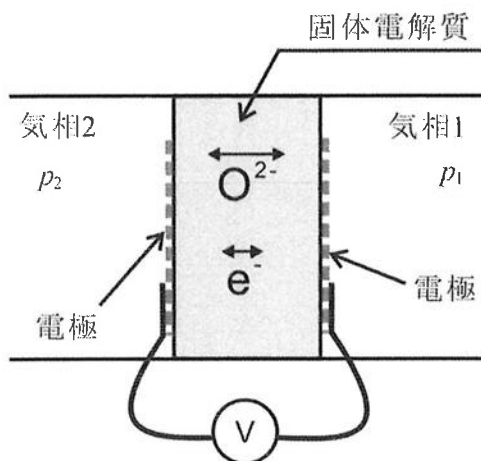


図1 酸素濃淡電池の原理図

高温の絶対温度 T において、図1に示すように、電気伝導を主に O^{2-} が担う固体電解質によって気相1と気相2を仕切る。気相1の酸素分圧 p_1 と気相2の酸素分圧 p_2 が異なる場合、酸素分圧 p が高い方から低い方へ O^{2-} が固体電解質内を移動しようとする。このとき、固体電解質の両面それぞれに電極を取り付けると酸素濃淡電池となる。

$x = \log p$ としたとき、酸素濃淡電池には以下の式で表される起電力 E が生じる。

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{x_2}^{x_1} Y dx \quad (\text{式1})$$

ここで、 R は気体定数、 F はファラデー定数である。 Y は電気伝導のうちどれだけの割合を O^{2-} が担っているかを示す。固体電解質中で電気伝導に寄与する荷電粒子として、 O^{2-} と電子だけを考えると Y は次式で与えられる。

$$Y = \frac{S_0}{S_0 + S_e} \quad (\text{式2})$$

ここで、 S_0 は O^{2-} の導電率、 S_e は電子導電率を表す。 p の変化に対して、 S_0 は一定、 S_e は $S_e = Ap^{-1/4}$ (ただし、 A は定数) で変化する。これらによって、 Y は p の関数となり、 x に対して Y を描くと、図2に示すように変化する。ここで p_e は、 $Y=0.5$ となる酸素分圧であり、温度と物質が決まっていれば定数と見なせる。

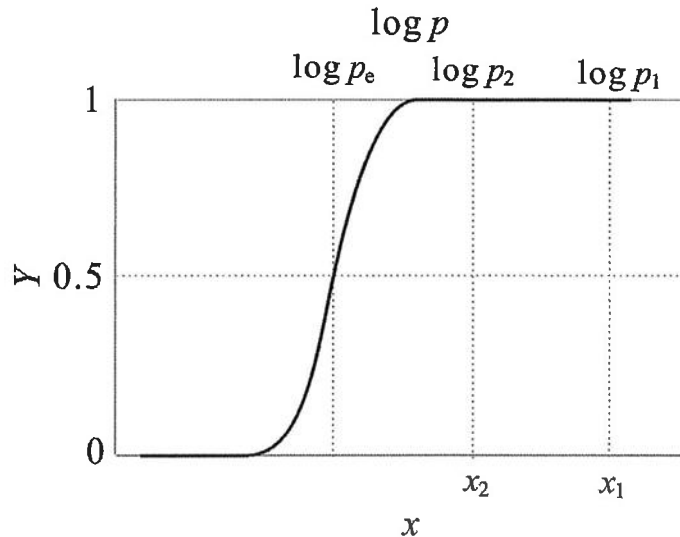


図2 酸素分圧の対数に対する Y の変化

(1) 式1は、図2のグラフにおける x_1 と x_2 に囲まれた Y の面積が起電力 E に比例することを表している。 x_1 と x_2 が十分大きいとき、 Y は1と見なせる。式1の積分を行い、このときの起電力 E を p_1 と p_2 を用いて表せ。

(2) $\frac{A}{S_0}$ を p_e を用いて表せ。

(3) dx を dp に変換し、 p_e を用いると、式1は

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{p_2}^{p_1} \frac{p^{-3/4}}{\boxed{\text{あ}}} dp \quad (\text{式3})$$

と書き直せる。式3の $\boxed{\text{あ}}$ を p_e と p を用いて表せ。

(4) 式3の積分を行い、起電力 E を求めよ。なお、導出過程も示すこと。

(5) 大気など p_e より十分大きく酸素分圧が既知のものを p_1 として用いれば、起電力 E から p_2 を決定できる。この原理に基づいて酸素濃淡電池は p_2 を知るための酸素センサーとして利用できる。酸素センサーとしての精度などを考えた場合に、測定を推奨する p_2 はどのような領域になるであろうか。理由とともに3行程度で答えよ。

問題3 次の文章を読み、下の設問(1)～(10)に答えよ。

量子論によれば、電子のような質量をもつ粒子にも波のような性質がある。x=0からLまでの長さLの領域に閉じ込められた電子の波は、図1のように定常波

$$F(x) = F_0 \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n=1, 2, 3 \dots \quad (\text{式1})$$

の形に表すことができ、量子論を使うとそのときのエネルギーは

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad (\text{式2})$$

となる。ただしhはプランク定数、mは電子の質量である。

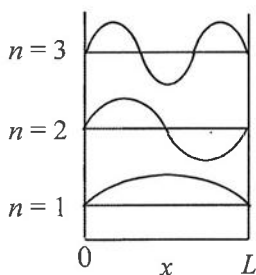


図1

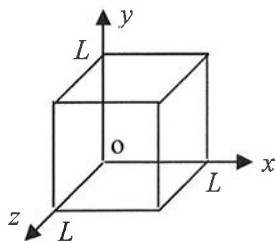


図2

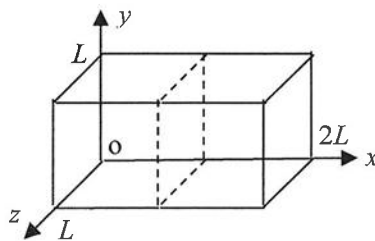


図3

- (1) $n=2$, $n=3$ に相当する電子のエネルギーは、 $n=1$ に相当する電子のエネルギーのそれぞれ何倍か。
- (2) 図2のような1辺Lの立方体のなかに閉じ込められた電子の波は、x, y, z方向を独立に扱うことができる。したがって波はx, y, z方向の式1の積で表され、エネルギーは式2の和で表される。各方向のnを (n_x, n_y, n_z) としたとき、2番目に小さいエネルギーをもつ電子(2, 1, 1)のエネルギーは、最も小さいエネルギーをもつ電子(1, 1, 1)のエネルギーの何倍になるか。
- (3) 前問の2番目のエネルギーをもつ電子と同じエネルギーをもつが、方向が異なる波が他に何種類存在するか。
- (4) 電子(2, 1, 1)と電子(1, 1, 1)のエネルギー差が、水素原子のライマン系列の対応するエネルギー $1.0 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$ と等しくなるのは、Lが何nmのときか。ただし1molあたりの h^2/m を $2.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ J mol}^{-1}$ とし、有効数字1桁で答えよ。
- (5) 整数nを3で割った余りが1または2の場合、 n^2 を3で割った余りは必ず1となる。このことを証明せよ。

- (6) 立方体のなかの、1番目のエネルギーの整数倍にならないエネルギーをもつ波のうち、最もエネルギーの低い波のエネルギーは、1番目のエネルギーの何倍か。
- (7) 立方体のなかの電子が1番目のエネルギーの整数倍のエネルギーをもつのは n_x, n_y, n_z がどのような条件を満足するときか2行程度で述べよ。
- (8) 立方体のなかの5番目のエネルギーをもつ波には、方向が違う何種類の波があるか。
- (9) 図3のように x 方向に2つの立方体を並べて結合させた直方体を考える。 $2L(x)$ 方向にも $n_x=1$ である電子の最低エネルギーは、元の立方体の電子(1, 1, 1)のエネルギーと比べてどれだけ低下するか。
- (10) 前問を(4)の水素原子が水素分子をつくる時のモデルとみなすと、このエネルギー差は何 kJ mol^{-1} か。有効数字2桁で答えよ。