

受験番号	
------	--

令和4年度

神戸大学工学部「志」特別選抜  
最終選抜試験（応用化学科）  
**化学演習・発表資料作成**

（問題部分 1～6 ページ）

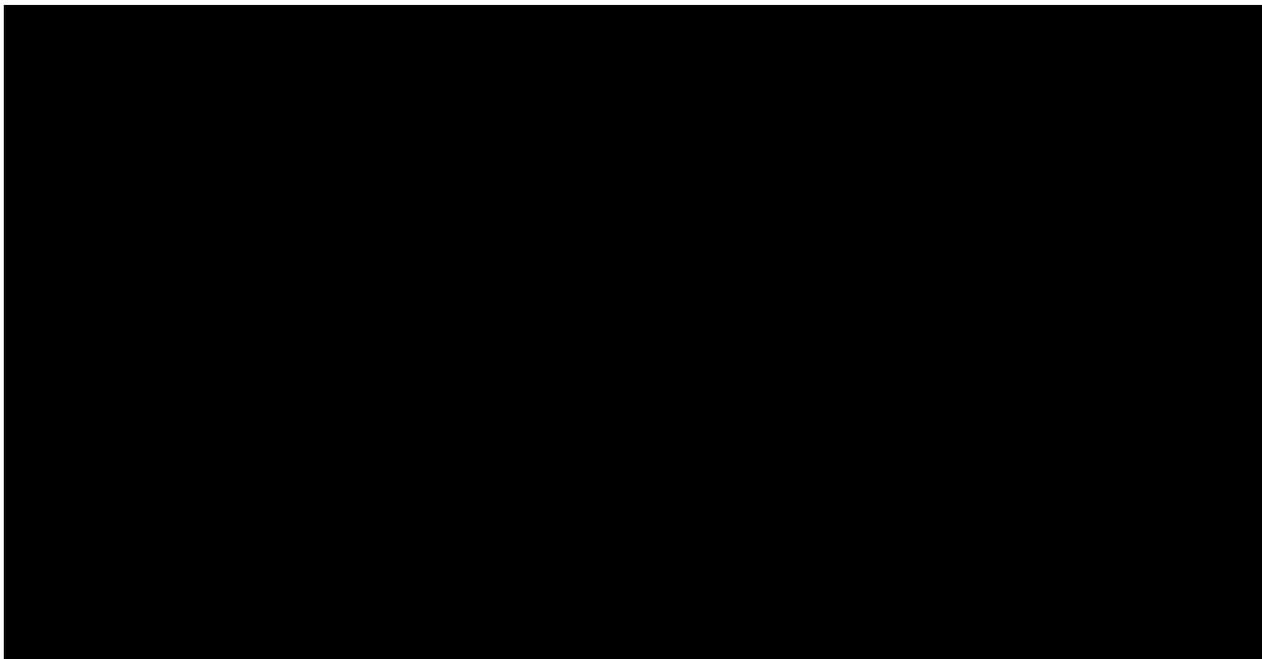
注意 解答はすべて答案用紙の指定のところに記入しなさい。

化学演習・発表資料作成 200 点

[注意事項]

- ・ 解答はじめの合図があるまで、この問題冊子を開いてはいけません。
- ・ この冊子は、この表紙1枚の他、問題6ページからなります。計算用紙は問題用紙に折り込んでおり3枚あります。
- ・ 解答用紙は、計4枚あります。
- ・ 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を高く上げて監督者に知らせてください。
- ・ 解答用紙、計算用紙、問題冊子の所定欄に受験番号を必ず記入して下さい。
- ・ 異なる解答用紙に答案を記入すると採点されない場合があります。
- ・ 解答用紙には、解答に関係のない文字、記号、符号等を記入してはいけません。
- ・ 問題冊子の余白は自由に使って構いません。
- ・ 解答用紙、計算用紙、問題冊子はいずれも試験終了後に回収します。

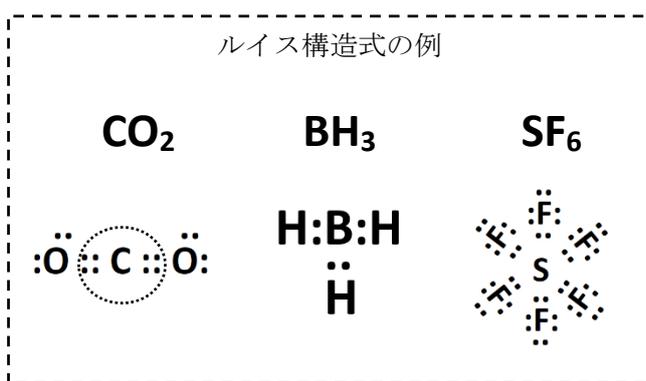
I 以下の文章は Jespersen らが執筆した “Chemistry: The Molecular Nature of Matter, 6<sup>th</sup> Edition” (Wiley, 2010) の “12.1 Gases, Liquids, and Solids and Intermolecular Distances” および “12.2 Types of Intermolecular Forces” から抜粋した物質の物理的・化学的性質に関する文章である。この文章を読み、以下の問 1～問 4 に答えなさい。



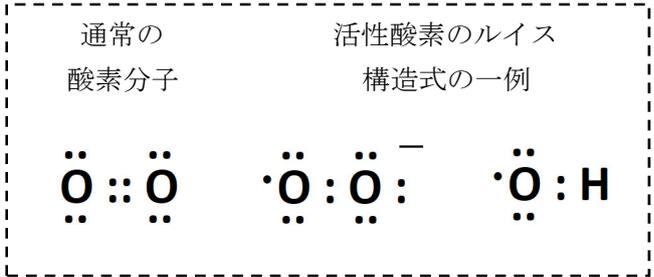
(著作権処理中)

問 1 下線部 a)は容器に入った物質の気体，液体，および固体の一般的な性質の一部を説明したものである。物質を構成する粒子の分布状態の観点から，気体の例に従って，液体および固体の特徴について解答欄に記載している「使用用語」をすべて用いて考えられることを記入しなさい。

問 2 下線部 b)について，G. N. Lewis (ルイス) は 1916 年の論文で立方体原子モデルからヒントを得て分子構造を電子と結合で表す「ルイス構造式」を着想したことを発表した。我が国の高校化学ではこの構造式を特に「電子式」と呼び，化学結合をわかりやすく説明するモデルとして広く普及している。普通は，右図の CO<sub>2</sub> のように，8 つの電子でかこまれた「オクテット (8 電子) 則」が成り立つが，BH<sub>3</sub> や SF<sub>6</sub> のようにこの法則が必ずしも成り立たない場合がある。これらの例にならって，NO の「ルイス構造式」を記載しなさい。



問3 下線部 c)について、NO はそのルイス構造式の特徴から、生体内において、右図でしめした構造を有する活性酸素（普通の酸素分子より酸化力が強く、反応性の高い酸素）を除去する抗酸化作用に有効であることが示唆される。この理由を簡潔に説明しなさい。



問4 下線部 d)について、NO は常温・常圧では気体であるが、冷却すると物理的状態が変化することを示している。NO は、常圧での沸点は $-152^{\circ}\text{C}$ 、融点は $-164^{\circ}\text{C}$ であり、液体として存在する温度領域は非常に狭い。問1にて考察した分子の性質の観点を参考に、NO が液体として存在する温度領域が狭い理由について考えられることを述べなさい。

II 右図は 2010 年にメキシコ湾で起きた原油流出事故によって生じた海上の油膜を人工衛星から撮影した写真である。小規模の原油流出事故においては、オイルフェンスなどにより原油の拡散を抑えて回収する方法が採られる。しかしながら、このような大規模かつ広範な原油流出においては、下記の文章に記載されるように、高性能な界面活性剤(surfactant)を用いて、流出した原油を海水中に広く分散させ、解決を図る。

この解決方法に関して、華東理工大学(中国)の Feng らは学術誌 RSC Advances に新しい lipopeptide (リポペプチド) からなる界面活性剤に関する論文を執筆し、2019 年に発表した。以下の英文はその一部を抜粋したものである。この文章を読んで、以下の問 1～問 6 に答えなさい。

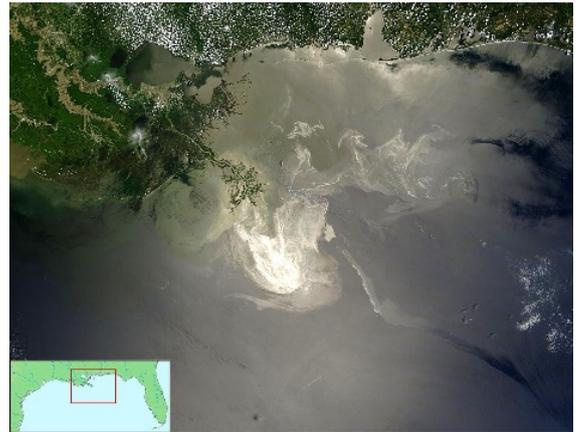


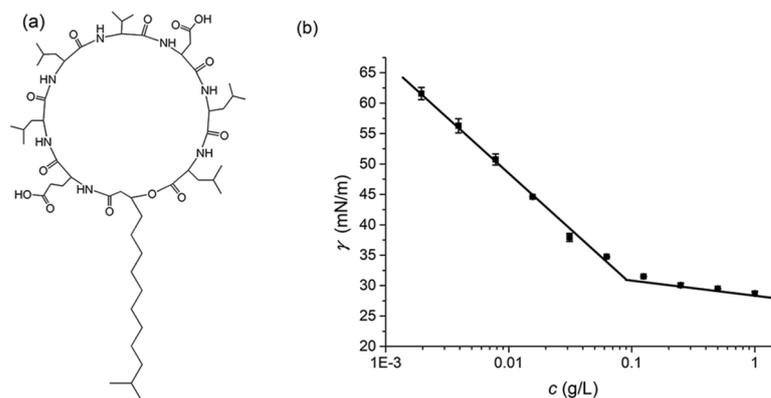
Photo: Public Domain – Michon Scott NASA's Earth Observatory NASA Goddard Space Flight Center.

[A] Dispersants were globally applied to physico-chemically enhance the dispersion of oil in water and were assumed to stimulate oil biodegradation by indigenous microorganisms and to reduce the environmental impact of oil spills. Since the 1960s, chemical dispersants have been applied as an emergency response to oil spills in marine ecosystems, and have showed effectiveness at removing oil slicks from the coast. However, most of the chemically synthesized dispersants are inherently toxic to various aquatic species and hardly biodegradable in the natural environment. The application of chemical dispersants in the 2010 Gulf of Mexico oil spill also raised concerns regarding the toxicity and the potential environmental impact, and caused a debate about the effectiveness of chemical dispersants on the rates of oil biodegradation. Biosurfactants are promising dispersants in oil-spill remediation, owing to their environmentally friendly and biodegradable properties. Chemical surfactants could be replaced with biosurfactants and this change would diminish the environmental impact of traditional dispersants. Lipopeptide produced by microorganisms is one of the representative biosurfactants and has showed great potential applications in food, medicine, microbial enhanced oil recovery, and other fields. Nevertheless, the knowledge about the application of biosurfactant lipopeptide in marine oil-spill remediation is still limited.

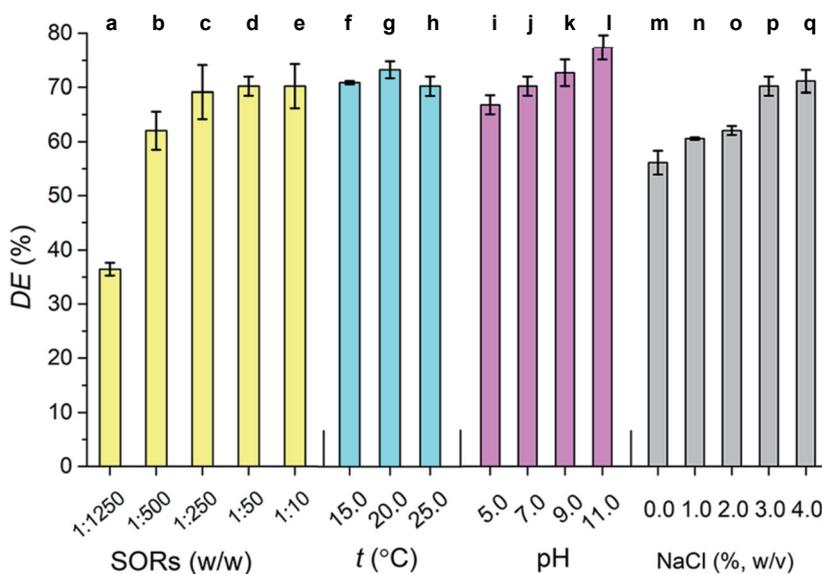
[B] In the present work, the dispersion effectiveness, aquatic toxicity, biodegradability and environmental compatibility of the biosurfactant lipopeptide were determined using recognized standardized methods, and the biosurfactant lipopeptide used as a bio-dispersant for marine oil-spill remediation were studied, which is, to the best of our knowledge, the first report about biosurfactant lipopeptide used in oil-spill remediation.

[C] The lipopeptide samples were isolated from cell-free broth of *B. subtilis* HSO121 at our laboratory. <sup>a)</sup>The typical chemical structure of the lipopeptide used in the study was shown in Fig.1 and its critical micelle concentration (CMC) was  $8.69 \times 10^{-5}$  mol/L. Dispersion effectiveness (DE) of lipopeptides was examined at different surfactant-to-oil ratios (SORs), temperatures, pH values, and salinities. It indicated in Fig.2 that DE of lipopeptides

reached 70.23 % at SORs of 1:10 (w/w) at 25 °C, pH 7 and the present of 3% NaCl (w/v). It should be noticed that the DE of lipopeptides was almost kept when SORs dropped to 1 : 250 w/w. The increase in DE with increasing SORs can be attributed to the generation of emulsions with smaller droplets and lower rising velocity. Sharp drop off in DE was observed for lipopeptides when SORs below 1:500 (w/w), and DE value was 36.45 % at an extreme SORs of 1 : 1250 (w/w). It had been reported that the abrupt decline for 80 : 20 lecithin : Tween 80 (w/w) surfactant happened when SORs below 1: 100 v/v, from 77% (SORs 1 : 100 v/v) to 15% (SORs 1 : 200 v/v), indicating a lower SOR in lipopeptides usage could reach its maximum effectiveness. Lipopeptides exhibited >70% DE values with temperatures ranged from 15 °C to 25 °C, and an increasing DE values when pH values raised, the largest DE was 77.45% at pH 11. DE of lipopeptides increased from 56.12% to 71.14% with increase in salinity. Higher DE at higher salinity was observed for anionic biosurfactants, which can be attributed to the electrostatic repulsion between polar head groups reduced by ions, and a close-packed arrangement of surfactant molecules at the oil-water interface were formed.



**Fig. 1** Typical chemical structure of lipopeptides (a) and the surface tensions( $\gamma$ ) of lipopeptides respect to concentrations (b).



**Fig. 2** The dispersion effectiveness (DE) of lipopeptides under different SORs (a-e), temperatures (f-h), pH values (i-l) and salinities (m-q).

stimulate: 促進する indigenious : 土着の・固有種の inherently : 本質的に

cell-free broth : 培養上清液 (培養したところから細胞を取り除いた液)

*B. subtilis* HSO121 : 枯草菌の一種。菌細胞からリポペプチドが生成される。

w/w : 質量比 w/v : 質量/体積比 v/v : 体積比 abrupt: 急な salinity: 塩分 anionic: 陰イオン性の

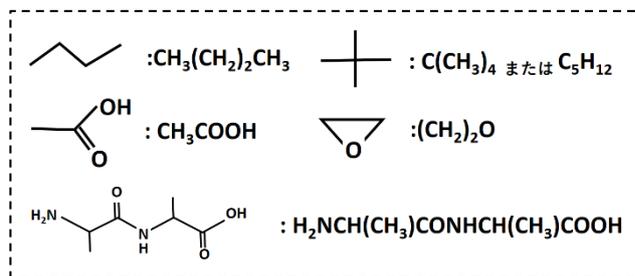
J-Q. Feng, H-Z. Gang, D-S Li, J-F Liu, S-Z Yang and B-Z. Mu,

“Characterization of biosurfactant lipopeptide and its performance evaluation for oil-spill remediation”

*RSC Advances*, 9, 9629 (2019) よりクリエイティブコモンズ 3.0 (CC BY-NC 3.0) に基づき転載。

問1 段落[A]および[B]の記述をもとに、著者はこの論文で何が解決すべき課題であると述べているか簡潔に答えなさい。

問2 炭化水素を含む分子を示す場合、構造を簡単に示すため、右図の例のように示すことが多い。この例にしたがい、Fig.1(a)で図示されている界面活性剤の分子量を計算しなさい。但し、各原子の原子量は次の整数とする。H:1, C:12, N:14, O:16。



問3 界面活性剤を構成している分子は文中の **critical micelle concentration (CMC)** として定義されている濃度以上になると溶媒中で集合してミセルを形成し、溶液の界面張力は低い値を示す。下線 a) の文章における CMC の値と Fig.1(b) で示されるグラフとの関係を説明しなさい。

問4 一般的によく用いられている界面活性剤としてラウリル硫酸ナトリウム( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ , モル質量: 288 g/mol)がある。この界面活性剤の CMC は  $8.2 \times 10^{-4}$  mol/L である。Fig.1(a) で示した界面活性剤を用いる方がラウリル硫酸ナトリウムを用いるより利点がある理由について、論文に記述されていることをもとに考察し、説明しなさい。

問5 Fig.2 の a から q までの棒グラフのうち、4 つのデータは同一のものである。段落[C]を読み、その同一のデータ 4 つを a から q までの記号ですべて答えなさい。また、その理由に直接関係する文章を抜き出し、日本語に訳して答えなさい。ただし、元の英文を解答欄に記載する必要はありません。

問6 Fig.2 の m-q の棒グラフから「塩分が濃い方が高い dispersion effectiveness (DE) 値が得られている」ことがわかる。この結果について本文中で説明されている記述から読み取れることと Fig.1(a) で示されているリポペプチドの分子の構造を参考にして、その理由について考察した結果を記述しなさい。

III ある種の細胞組織を医療に応用する際には細胞組織の破壊を防ぐため、凍結保存技術が必要である。ここでは細胞の凍結保護試薬としてエチレングリコールと水(モル質量: 18.0 g/mol)との混合液を用いることにした。エチレングリコールは水と任意の割合で混合でき、その濃度と凝固点の関係を下表にまとめた。ここでエチレングリコールのモル分率  $x_{EG}$  とは

$$x_{EG} = \frac{\text{エチレングリコールの物質質量}}{\text{エチレングリコールの物質質量} + \text{水の物質質量}}$$

と定義される数である。このとき、エチレングリコールの凝固点は毛細管に入れた混合液を毎分 1°C の速度で冷却し、試料が一様に凝固する温度とした。なおエチレングリコールのモル分率が 0.310 以上の時には、かくはん時には毛細管を微細な振動を繰り返す台(シェーカー)の上に乗せ、試料が一様に凝固してから毎分 1°C の速度で加熱し、融解する温度も測定した。この表に記載されている値から次の 4 つの観点について考察し、あなたの考えを示した発表用の資料を作成しなさい。

- ・ エチレングリコールの濃度に対する混合液の凝固点の変化(グラフ用紙を活用してよい)
- ・ 冷却時のかくはんの有無の影響
- ・ 水のモル凝固点降下定数  $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$  と混合液の凝固点との関係
- ・ 細胞組織を  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  の冷凍庫内で保存する場合とドライアイス(昇華点:  $-79 \text{ }^\circ\text{C}$ )を用いて保存する場合において、それぞれ注意すべきこと

エチレングリコールの濃度			混合液の 凝固点 $t_m(^\circ\text{C})^*$
モル分率 $x_{EG}^*$	質量濃度 $C_{EG}(\text{wt}\%)$	質量モル濃度 $C_{EG}(\text{mol/kg})$	
0	0	0	0
0.051	15.6	2.98	-5.69
0.113	30.5	7.07	-14.7
0.155	38.7	10.2	-21.4
0.209	47.6	14.7	-31.6
0.225	50.0	16.1	-34.6
0.262	55.0	19.7	-42.2
0.288	58.2	22.5	-49.0
<b>静置して冷却した場合</b>			
0.310	60.7	24.9	-55.2
0.329	62.8	27.2	-61.5
0.335	63.4	28.0	-63.7
<b>かくはんして凝固させた後、加熱した場合</b>			
0.310	60.7	24.9	-47.9
0.312	61.0	25.2	-47.7
0.366	66.5	32.1	-45.1

\*J. B. Ott, J. R. Goates, and J. D. Lamb, *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 123 (1972) から引用.