

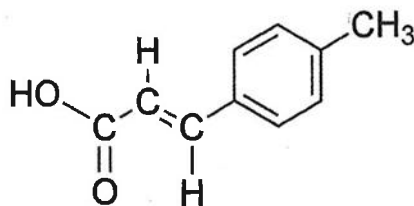
AO 入試
(物質理工学院)
総合問題 (筆記)
90 分

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6ページ、答案用紙は6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)、(2)に答えよ。

(1) 化合物A~Hに関する次の文章を読み、以下の問に答えよ。ただし、構造式は下記に従って示すこと。



Aは分子式 $C_{12}H_{14}O_4$ をもつエステル化合物である。Aを加水分解するとジカルボン酸Bとともに二種類の化合物C、Dが得られた。Bは飲料水の容器などに用いられる高分子材料の原料である。また、Cを酸化すると、クメン法によってフェノールとともに合成される化合物Eが生成した。一方、Aの異性体であるエステル化合物Fを加水分解すると、二種類の化合物BとGのみが得られた。Gを酸化するとカルボニル基をもつ中性の化合物Hになった。Hをフェーリング液に加えて沸騰水中で温めても赤色沈殿は生成しなかった。

(a) 化合物A~Hの構造式を記せ。

(b) 化合物A~Hに関する以下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 Cはヨードホルム反応を示す。
- ② Dに塩化鉄(III)水溶液を作用させると赤紫~青紫色を呈する。
- ③ Fはナトリウムと反応して水素を発生する。
- ④ Gは銀鏡反応を示す。
- ⑤ Gは不斉炭素原子をもつ。

(c) Gの構造異性体の数を答えよ。

(d) Gの分子内脱水反応によって生成する可能性があるすべてのアルケンの構造式を示せ。ただし、反応中に炭素骨格の変化は起こらないものとする。

(e) 下線部の反応において生成したBとGを含む塩基性水溶液からB、Gそれぞれを分離したい。以下の試薬、器具のうち適切なものを用いてB、Gを分離し、精製前の粗生成物として得るまでの方法を4行以内で説明せよ。用いた試薬、器具には下線を引いて示すこと。また、その他に必要な器具があれば適宜用いてもよい。

炭酸水素ナトリウム、ナトリウム、塩酸、ジエチルエーテル、蒸留水、分液ロート、滴下ロート、ビーカー

(2) 高分子化合物に関する次の文章を読み、以下の間に答えよ。

スチレンは、容器や断熱材として用いられるポリスチレンの原料となるが、他の単量体と

アさせると性質が全く異なる高分子化合物が得られる。

スチレンと1,3-ブタジエンを適当な比率で**ア**させると、タイヤなどに用いられる高分子化合物が得られる。(i)ある条件で作製したこの高分子化合物をクロロホルムに溶解し、ヨウ素価を測定したところ、254であった。(ii)この高分子化合物に対して数%の硫黄粉末を添加して熱処理すると、硫黄原子による**イ**構造ができるため、高強度のゴムになる。このような操作を**ウ**という。

一方で、スチレンと少量の *p*-ジビニルベンゼンを**ア**させると、**イ**構造をもつ高分子化合物が生じる。(iii)この高分子化合物を**エ**で処理すると、ベンゼン環がスルホン化され、イオン交換樹脂となる。

(a) 文中の空欄**ア**～**エ**に入る、最も適切な語句を記せ。

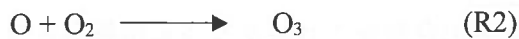
(b) 下線(i)について、この高分子化合物を構成するスチレンと1,3-ブタジエンの物質量の比を、スチレンを1として求めよ。その導出過程を含めて記せ。ただし、試料100gに付加するヨウ素 I_2 の質量をg単位で表した数値をヨウ素価といい、原子量は、C=12.0、H=1.00、I=127とする。

(c) 下線(ii)のゴムを、クロロホルムに静かに浸すとどのような変化が観測されるか、理由とともに1～2行程度で説明せよ。

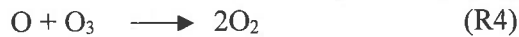
(d) 下線(iii)について、このイオン交換樹脂をガラス管に詰めて、グリシン H_2NCH_2COOH の水溶液(中性)を通した。イオン交換樹脂の構造を $R-SO_3H$ と表すとして、このとき起こる反応を化学反応式で示せ。

問題2 次の文章を読み、下の設問(1)～(6)に答えよ。

オゾン(O₃)は成層圏と呼ばれる高層大気(高度10～50km)で以下の反応R1およびR2により生成する。



生成したO₃はさらに反応R3およびR4で分解される。



ここで、R1およびR3はそれぞれ紫外線、光が照射されることによって起きる反応である。

成層圏ではO₃がどれほどの濃度で存在するのか考えてみよう。

反応 $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow z\text{Z} + y\text{Y} + x\text{X} + \dots$ (小文字は係数、大文字は物質を表す)において、モル濃度を[]で表し、左辺の各物質の減少速度と右辺の各物質の増加速度を濃度の時間微分の形で表すと、以下の関係で表される場合がある。

$$-\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \dots = \frac{1}{z} \frac{d[\text{Z}]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[\text{Y}]}{dt} = \frac{1}{x} \frac{d[\text{X}]}{dt} = \dots = k[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c \dots \quad (\text{式1})$$

R1～R4は上記に従うものとする。式1の右端の辺の k は速度定数と呼ばれる。また $[\text{A}]^a[\text{B}]^b[\text{C}]^c \dots$ は反応式の左辺の各物質についての積である。たとえばR1～R4の速度定数を $k_1 \sim k_4$ とすると、R1およびR3でそれぞれ生成するO原子の濃度の増加速度は

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2] \quad (\text{R1の場合}), \quad \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_3[\text{O}_3] \quad (\text{R3の場合})$$

と表され、R2およびR4でそれぞれ消費されるO原子の濃度の減少速度は

$$-\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_2[\text{O}][\text{O}_2] \quad (\text{R2の場合}), \quad -\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_4[\text{O}][\text{O}_3] \quad (\text{R4の場合})$$

と表される。よってR1～R4が同時に起きているときのO原子の濃度の時間変化率は、

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2] + k_3[\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_3] \quad (\text{式2})$$

となる。

- (1) O_3 濃度の時間変化率を上の例にならって速度定数および各物質の濃度を用いて表せ.
- (2) O_3 の増加速度と減少速度がつりあうことにより $[O_3]$ が時間によらず一定となっているときを考える. このとき $[O]$ も一定になっているものとして, 式 2 および (1) で得た式を用いて, $[O_3]$ を $[O_2]$, $[O]$ を用いて表せ.
- (3) 実験に基づいて推定された $k_1 \sim k_4$ の値および成層圏で観測された $[O_2]$, $[O_3]$ から, R1 による O の増加速度は R3 による O の増加速度と比べて無視できるほど小さく, R4 による O の減少速度は R2 による O の減少速度と比べて無視できるほど小さいことがわかっている. このとき, $[O]$ の時間変化率を k_2 , k_3 を用いて表し, (2) と同様に $[O]$ が時間によらず一定であるものとして, $[O]$ と $[O_3]$ の関係を表す式を導出せよ.
- (4) 上記の (2), (3) で得られた式を用いて, $[O_3]$ を $[O_2]$ を用いて表せ.
- (5) 成層圏における酸素の空気に対するモル分率を 0.20 とし, $k_1 = 2.3 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 3.1 \times 10^5 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 7.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 4.7 \times 10^5 \text{ (mol/L)}^{-1} \text{ s}^{-1}$ としたときの O_3 の空気に対するモル分率を有効数字 2 桁で求めよ. なお, 上記の数値は日本付近の高度 30 km, 3 月中旬の正午における光と温度の条件にほぼ対応する.
必要があれば以下の数値を用いよ. $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$, $\sqrt{7} = 2.6$, $\sqrt{10} = 3.2$
- (6) 地表付近の大気における O_3 の空気に対するモル分率は約 30×10^{-9} (30 ppb; ppb は parts per billion の略) である. 上記の (5) で得られた, 成層圏大気における値と異なる理由について, 3~4 行で説明せよ. なお, R1~R4 以外の反応による O_3 の生成と分解については考慮しなくてよい.

問題3 次の文章を読み、下の設問(1)～(6)に答えよ。

アクチュエーターは、入力されたエネルギーを機械的な運動へと変換する機構や装置である。ここでは、電荷が作るクーロン力を利用した静電アクチュエーターの基本動作原理について、可動電極を有する平行平板コンデンサーを用いて考えてみよう。なお、コンデンサーの電極間に生じる電界は一様で電極端における電界の乱れは無視できるものとする。また、真空の誘電率を ϵ_0 とする。

- (1) 図1に示すように、真空中に面積 S の質量や厚さの無視できる2枚の水平な電極がある。下電極は固定されているが、上電極は鉛直方向にのみ動くことができる。下電極の位置を $x=0$ とする鉛直上向きを正とする座標を x 考え、2つの電極が完全に放電された状態で、上電極を $x=D$ ($D>0$)の位置に置いた。まず、上電極を $x=D$ の位置に固定したまま、コンデンサーに電気量 Q を充電した。コンデンサーに蓄えられている静電エネルギー U_1 を求めよ。
- (2) コンデンサーに電気量 Q が蓄えられた状態で上電極を $x=D+d$ ($x>0$)の位置に移動させた。このとき、コンデンサーに蓄えられている静電エネルギー U_2 を求めよ。
- (3) 静電エネルギーの変化 $\Delta U=U_2-U_1$ は、電極間の引力に逆らって上電極を移動させた仕事に相当する。この関係を用いて電極間の引力 F_E の大きさを求めよ。
- (4) 図1のコンデンサーの上下電極を放電した後、図2のように上端が固定されたばね定数 k のばねによって上電極を支持した。このとき、ばねが自然長の状態で上電極が $x=D$ の位置となるようにした。続いて、直流電源を接続し、ゆっくりと上下電極の電位差を増加させて、最終的に電位差 V となるようにしたところ、電極間に働く静電引力とばねの復元力が釣り合って、上電極は $x=L$ の位置で安定した。 V^2 と L の関係を式で表せ。ただし、ばねの質量は無視でき、電荷はばねに移動しないものとする。
- (5) 図2で示した機構は、上下電極に電位差を与えることで上電極が変位する静電アクチュエーターとして機能する。すなわち、上下電極の電位差を大きくすることにより、電極間に働く静電引力が大きくなるため、上電極の変位が大きくなる。しかしながら、実際には上電極の変位を連続的に制御できる電位差の範囲は限られている。上電極の変位を連続的に制御できる電位差の最大値 V_A およびそのときの上電極の位置 L_A を求めよ。
- (6) 上下電極の電位差が V_A より大きい場合に起こる現象について1～2行で説明せよ。

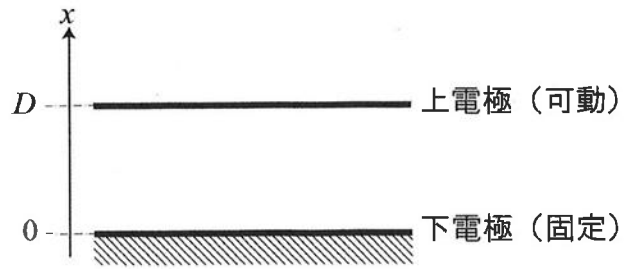


図 1

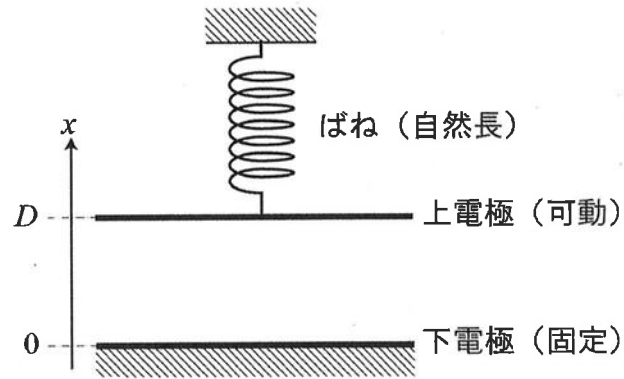


図 2