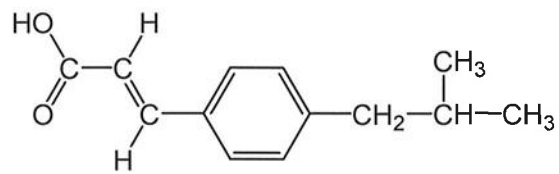


総合型選抜  
(物質理工学院)  
総合問題 (筆記)  
90分

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. 問題は8ページ、答案用紙は6ページである。
3. 各答案用紙および計算・メモ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 次ページから始まる設問(1),(2)に答えよ。ただし、構造は下記にならって示すこと。



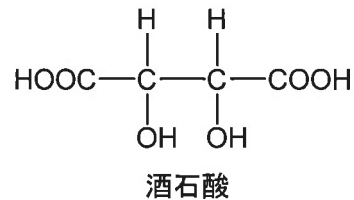
(1) 有機化合物に関する以下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) 分子式  $C_6H_{14}$  をもつアルカンのうち、以下の記述に対して適切なアルカン I および II の構造をそれぞれ 1 つずつ記せ。なお、臭素化物の種類を考える際は、鏡像異性体を考慮しないものとする。

アルカン I: 水素原子 1 つを臭素原子に置換した臭素化物が 2 種類ある。

アルカン II: 水素原子 1 つを臭素原子に置換した臭素化物が 5 種類ある。

(b) 酒石酸に関する以下の文章を読み、問(i)~(v)に答えよ。



個の不斉炭素原子をもつ酒石酸に対しては、3 種類の立体異性体 A, B, C が存在する。下の表には、それぞれの立体異性体の物理的性質を示している。ここで、比旋光度とは、ある一定の濃度の試料溶液に直線偏光を入射させたとき、その振動面が回転する角度のことである。右旋性の場合に+、左旋性の場合に-の符号がつけられ、比旋光度が  $0^\circ$  である場合は旋光性を示さないことを意味する。下に示した表中の比旋光度は、同じ測定条件 ( $20^\circ\text{C}$ 、同一の波長) で測定した値である。酒石酸の 3 種類の立体異性体 A, B, C のうち、 が鏡像異性体の関係にある。鏡像異性体の関係にある 2 種類の立体異性体の等量混合物のことを、 体と呼ぶ。 体の比旋光度は   $^\circ$  であり、融点は各鏡像異性体のものとは異なる。

表. 酒石酸の物理的性質.

|        | 融点 ( $^\circ\text{C}$ ) | 比旋光度 ( $^\circ$ ) |
|--------|-------------------------|-------------------|
| 立体異性体A | 151                     | 0                 |
| 立体異性体B | 170                     | +12.0             |
| 立体異性体C | 170                     | -12.0             |

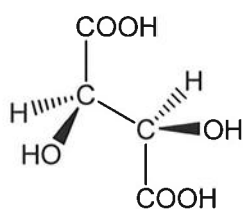
(i) 空欄 **ア** および空欄 **エ** に入る数字を答えよ。

(ii) 空欄 **イ** に入る適切な語句を以下の語句群から 1 つ選んで答えよ。

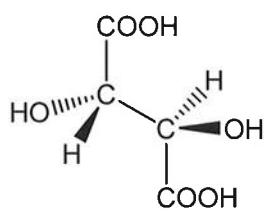
【語句群： A と B ； B と C ； A と C 】

(iii) 空欄 **ウ** に入る，最も適切な語を答えよ。

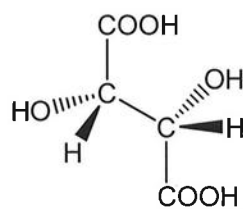
(iv) 立体異性体 A の構造として適切なものを，以下に示す構造 X, Y, Z の中から 1 つ選んでアルファベットで答えよ。



構造X



構造Y



構造Z

(v) 立体異性体 A は，化合物オのカリウム塩を過マンガン酸カリウム水溶液と反応させた後，酸で処理することによって得られる．化合物オにあてはまる，最も適切な化合物を以下の化合物群から 1 つ選んで，化合物名を答えよ．また，その構造を記せ．

【化合物群：ギ酸；シュウ酸；アジピン酸；マレイン酸；フタル酸；サリチル酸】

(2) 合成高分子化合物に関する次の文章を読み、以下の問(a)~(f)に答えよ。

ポリ酢酸ビニルは、酢酸ビニルを単量体とする付加重合により得られる。ポリ酢酸ビニルは、加熱により軟化し、冷却すると再び硬化することから、**ア**性樹脂と呼ばれる。ポリ酢酸ビニルを水酸化ナトリウム水溶液により**イ**化すると、温水に可溶性な合成高分子化合物であるポリビニルアルコールが得られる。ポリビニルアルコールをホルムアルデヒド水溶液で処理すると、分子内で**ウ**化が進行し、水に不溶性でありながら吸湿性をもつ合成高分子化合物である**エ**が得られる。

フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドを反応させ、その後、硬化剤または加熱により硬化することで得られる。(i)硬化の過程で網目状の立体構造が発達する。フェノール樹脂は、一度硬化すると、加熱しても軟らかくならないため、**オ**性樹脂と呼ばれる。

(a) 酢酸ビニルの構造を記せ。

(b) 文中の空欄**ア**~**オ**に入る、最も適切な語を記せ。

(c) 付加重合を説明する内容として正しいものを、以下の①~⑤の中からすべて選び、番号で答えよ。

- ① 重合反応の進行とともに、反応液の粘度が一般に低下する。
- ② 単量体が一分子ずつ反応することで、重合反応が進行する。
- ③ 重合反応の進行にともない、水分子を生成する。
- ④ 枝分かれのない線状の合成高分子化合物が常に得られる。
- ⑤ ジェン化合物の重合に利用される。

(d) 100 g のポリビニルアルコールをホルムアルデヒド水溶液で処理したところ、用いたポリビニルアルコールより 10.9 g だけ重さが増加した**エ**が得られた。この反応により、ポリビニルアルコールがもつ構成単位の何%が反応したか、導出の過程とともに記せ。有効数字 2 桁で答えよ。原子量は、H = 1.00, C = 12.0, O = 16.0 とする。

(e) フェノール樹脂を合成するために用いる重合反応の名称を答えよ。

(f) 下線(i)に関して、網目状の立体構造が形成される理由を化学構造の観点から 2 行程度で説明せよ。

問題2 次の文章を読み、下の設問(1)～(3)に答えよ。

ガス中のCOをO<sub>2</sub>によりCO<sub>2</sub>に酸化(CO+1/2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>)するには、O<sub>2</sub>の酸素原子間の結合を切断する必要がある、これには高い活性化エネルギーを要する。そのため、排ガス中に含まれるCOを酸化して無害化するために、触媒が用いられている。図1はこの触媒反応を図示したものである。COは触媒表面に吸着し、O<sub>2</sub>は触媒表面に吸着後、2つのO原子に解離し、吸着しているCOと反応してCO<sub>2</sub>を生成する。

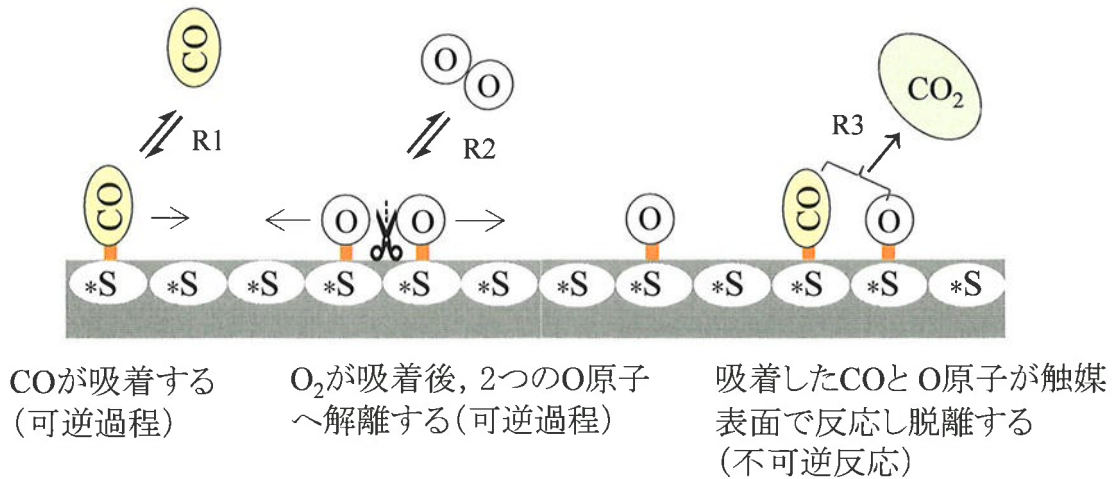
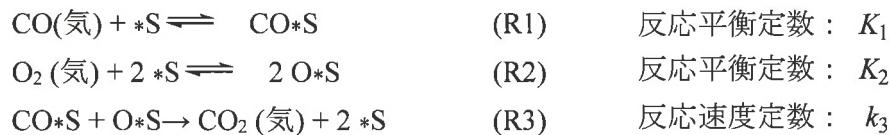


図1 触媒表面におけるCOの酸化反応の模式図

触媒表面には分子や原子を吸着する吸着点があり、吸着点に吸着したCOをCO\*S、吸着点に吸着したO原子をO\*S、空いている吸着点を\*Sで表す。また、吸着しているCOやO原子は\*Sの間で迅速に移動できると仮定する。COの酸化過程は以下の反応R1~R3で表される。



ある温度において、R1とR2の反応が平衡に達しているとしたときに、反応平衡定数 $K_1$ 、 $K_2$ は式1と式2で表される。

$$K_1 = \frac{[\text{CO}*S]}{P_{\text{CO}}[*S]} \quad (\text{式1}), \quad K_2 = \frac{[\text{O}*S]^2}{P_{\text{O}_2}[*S]^2} \quad (\text{式2})$$

ここで、 $P_{\text{CO}}$ 、 $P_{\text{O}_2}$ はそれぞれCOとO<sub>2</sub>の分圧、 $[\text{CO}*S]$ 、 $[\text{O}*S]$ 、 $[*S]$ はそれぞれ触媒表面に吸着しているCO、O原子、および空いている吸着点の表面数密度(単位面積当たりの数)であり、その和は単位面積当たりの吸着点の総数 $N$ となる。そして、触媒表面におけるCOとO原子の被覆率 $\theta_{\text{CO}}$ 、 $\theta_{\text{O}}$ は、吸着点の総数 $N$ のうち、それぞれCOとO原子が吸着した吸着点の割合と定義される。

(1) 触媒表面に吸着している CO, O 原子および空いている吸着点の表面数密度  $[CO^*S]$ ,  $[O^*S]$ ,  $[^*S]$  を  $N$ ,  $\theta_{CO}$ ,  $\theta_O$  を用いて示せ.

(2) 式 1, 式 2 および上記 (1) で得られた関係を用いて, 触媒表面における CO の被覆率  $\theta_{CO}$  および O 原子の被覆率  $\theta_O$  を平衡定数  $K_1, K_2$  および分圧  $P_{CO}, P_{O_2}$  で表せ.

(3) 下記の文書を読み, 以下の問 (a)~(c) に答えよ.

触媒表面での  $CO_2$  生成速度  $r_{CO_2}$  は R3 の反応速度定数  $k_3$  と反応物の表面数密度の積となり, 式 3 で表される.

$$r_{CO_2} = k_3[CO^*S][O^*S] = k_3 N^2 K_1 K_2^{1/2} \frac{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{\{1 + K_1 P_{CO} + (K_2 P_{O_2})^{1/2}\}^2} \quad (\text{式 3})$$

$O_2$  の分圧をある  $P_{O_2}^\#$  に固定し (ただし,  $(K_2 P_{O_2}^\#)^{1/2} \gg 1$ ), CO の分圧  $P_{CO}$  のみを変化させ,  $CO_2$  生成速度  $r_{CO_2}$  の  $P_{CO}$  依存性を調べた. その結果を図 2 に示す.  $r_{CO_2}$  の  $P_{CO}$  に対する依存性は三つの領域に分けられた. 領域 I では,  $r_{CO_2}$  が  $P_{CO}$  に比例した. 領域 II では,  $r_{CO_2}$  が最大値を示し, 領域 III では,  $r_{CO_2}$  が  $P_{CO}$  に反比例した. なお, 図 2 は縦軸, 横軸が対数で示されている.

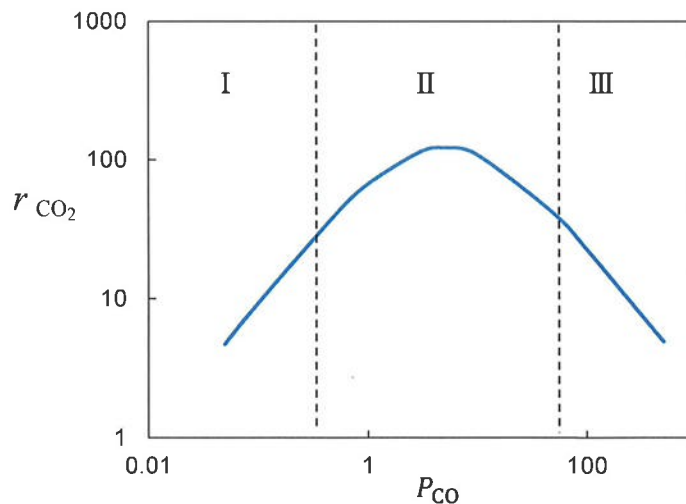


図 2  $CO_2$  生成速度の  $P_{CO}$  依存性

(a)  $(K_2 P_{O_2}^\#)^{1/2} \gg 1$  の条件下では, すべての領域において, 表面は吸着した CO と O 原子でほとんど被覆されていることを説明せよ.

(b) 領域 I と領域 III において,  $(K_2 P_{O_2}^\#)^{1/2}$  と  $K_1 P_{CO}$  の関係はどのようになっていたと考えられるか. 適切な関係を下記から選び番号で答えよ.

- ①  $(K_2 P_{O_2}^\#)^{1/2} = K_1 P_{CO}$     ②  $(K_2 P_{O_2}^\#)^{1/2} \ll K_1 P_{CO}$     ③  $(K_2 P_{O_2}^\#)^{1/2} \gg K_1 P_{CO}$

(c) 領域 II では,  $r_{CO_2}$  の最大値付近において  $\theta_{CO}$  と  $\theta_O$  は等しいことを説明せよ.

問題3 次の文章を読み、下の設問(1)～(4)に答えよ。

図1に示すように、細長いスリットに光を入射するとスクリーン上に回折光が観測される。1番明るい部分を0次光、0次光に1番近い明るい部分を1次光、明るい部分の間の暗い部分(すなわち、光の強度がゼロの部分)を暗線と呼ぶ。このような回折現象を使って、材料の微視的構造を調べることができる。例えば、X線回折や電子線回折を用いると材料の結晶性に関する情報が得られる。

この回折現象について考えよう。図2に示すように幅 $D$ のスリット $AB$ に波長 $\lambda$ の単色光が入射するものとする。(i) スリット通過後の光は、スリット $AB$ 上の各点(1から $N$ )を点光源とする球面波の重ね合わせにより表すことができる。スリットから十分遠方の距離 $L$ にあるスクリーン上の点 $P$ を考え、 $d = D/N$ の間隔で並んでいる各点光源から点 $P$ に到達する光に着目する(図2)。ここで点 $P$ はスリット $AB$ から角度 $\theta$ の方向に位置し、1番目の点光源から点 $P$ までの距離を $L$ と近似する。また、距離 $L$ はスリット幅 $D$ に比べて十分大きいので、各点光源からの光は点 $P$ 上では平面波として扱ってよい。1番目の点光源からの点 $P$ での波動 $\psi_1$ を

$$\psi_1 = U \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} - \frac{L}{\lambda} \right) \equiv U \sin(\phi)$$

$U$ : 振幅強度,  $t$ : 時間,  $T$ : 周期

とする。

(1) 下線(i)の考え方を ア の原理と呼ぶ。空欄 ア に当てはまる人名を書け。

(2) 各点光源と点 $P$ を結ぶ線は平行で、隣り合う点光源から点 $P$ までの距離の差は $d \sin \theta$ としてよい。ここで

$$\alpha = (2\pi/\lambda) d \sin \theta \quad (\text{式1})$$

とすると、各点光源から点 $P$ に到達する光を1番目から $N$ 番目まで重ね合わせた合成波動 $\Psi$ は、

$$\Psi = \sum_{j=1}^N \psi_j = \sum_{j=1}^N U \sin\{\phi - (j-1)\alpha\} \quad (\text{式2})$$

と書ける。なお各点光源からの振幅強度 $U$ は等しいものとする。

以下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) 式2の両辺に $(2/U)\sin(\alpha/2)$ を掛け、右辺を展開し $\cos$ を使った2項のみで表せ。導出過程も記すこと。

(b) (a)の結果を用い、合成波動 $\Psi$ は下記の式3で表されることを導け。振幅は絶対値をとって正とせよ。

$$\Psi = |U \frac{\sin(N\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)}| \sin\left(\phi - \frac{N-1}{2}\alpha\right) \quad (\text{式3})$$



- (3) 0次光の振幅を求めてみよう. 式1, 式3を参考に,  $\theta$ を0に近づけた極限での $\Psi$ の振幅を $\alpha$ を使わずに表せ. 導出過程も記すこと.
- (4) 0次光と1次光の間の暗線が満たす $\sin \theta$ の条件式を $D$ と $\lambda$ で表せ. また求めた式を参考に, スリットABの幅 $D$ を狭めると1次光は0次光に近づくか遠のか, 2行程度で説明せよ.

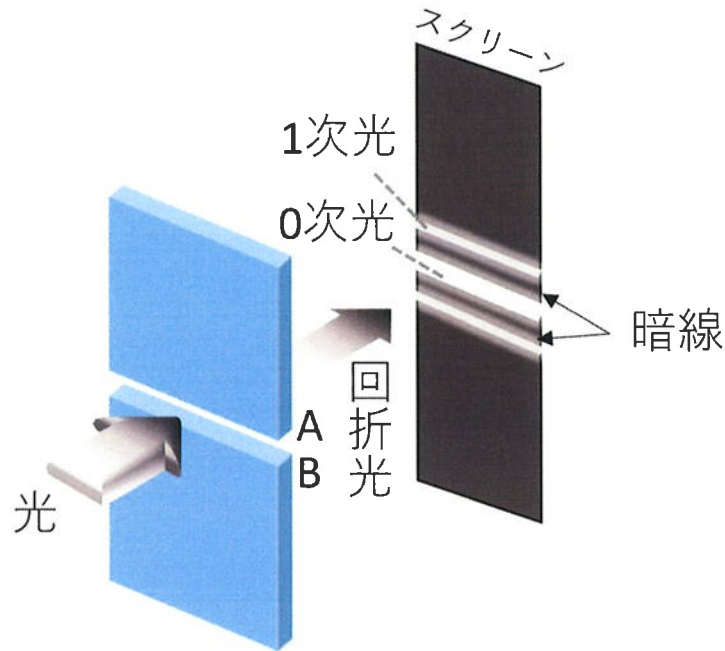


図1

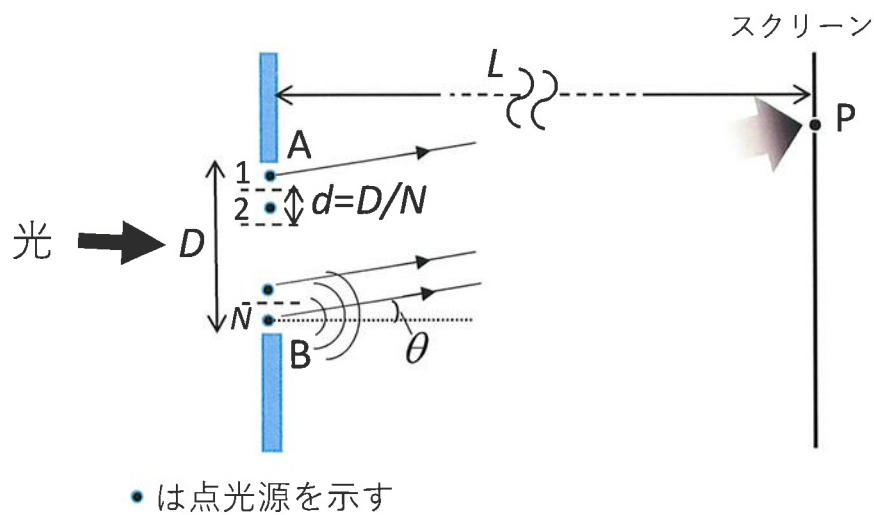


図2