

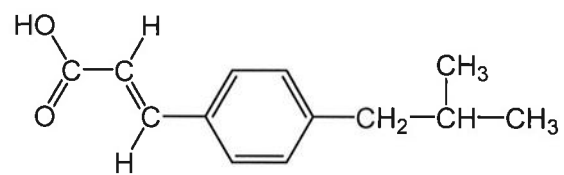
総合型選抜
(物質理工学院)
総合問題 (筆記)
90分

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10ページ，答案用紙は7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。

(白 紙)

問題1 下の設問 (1), (2) に答えよ. ただし, 化合物の構造は, 下記にならって記すこと.



(1) 有機化合物に関する以下の文章を読み、問(a)~(d)に答えよ。

アルケンは、様々な有機化合物や高分子化合物を合成するための原料となる。2-メチルプロペンは、HBrと反応して化合物Aを主生成物として与える。(ア) この反応では、まず、 H^+ が二重結合の一方の炭素原子に付加し、もう一方の炭素原子上に正電荷をもった炭素陽イオン(カルボカチオン)中間体Bが生成する。その後、生じたカルボカチオン中間体BにBrが付加することによりAが生成する。一方、1,3-ブタジエンは、HBrと反応すると、 C_4H_7Br の組成をもつ2種類の化合物CとDの混合物に変換される。化合物Cは不斉炭素原子をもつが、化合物Dは不斉炭素原子をもたない。この反応では、まず、 H^+ が、1,3-ブタジエンの末端炭素原子に付加して、カルボカチオン中間体EとBrが生じる。その後、(イ) カルボカチオン中間体EにBrが付加することにより、化合物CとDがそれぞれ生成する。化合物CとDのモル比は、反応温度が $0\text{ }^\circ\text{C}$ のときC:D = 70:30となり、 $40\text{ }^\circ\text{C}$ のとき平衡状態のモル比であるC:D = 15:85となった。なお、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $40\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲において化合物CとDが平衡状態にあるとき、Dの濃度はCの濃度よりも高い。1,3-ブタジエンの構造異性体である化合物Fは、直線状の炭素骨格構造をもつ。触媒を用いて化合物Fに水を付加させると、不安定な中間生成物Gを生じ、その後、直ちに安定な化合物Hが生成する。

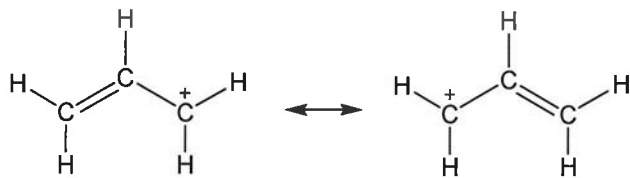
(a) 化合物A, F, G, Hの構造を記せ。なお、幾何異性体がある場合は、1つの異性体のみを記せ。

(b) 文章中の下線(ア)に関して、カルボカチオン中間体Bの構造を記せ。

(c) 文章中の下線(イ)に関して、以下の問(i)と(ii)に答えよ。

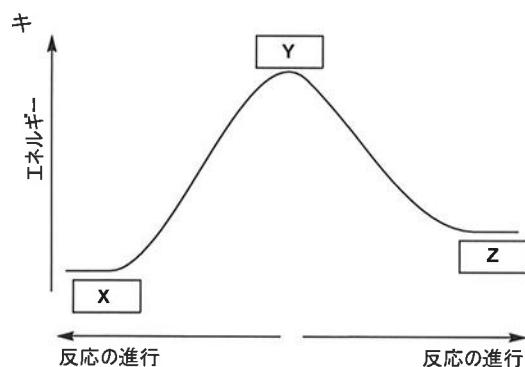
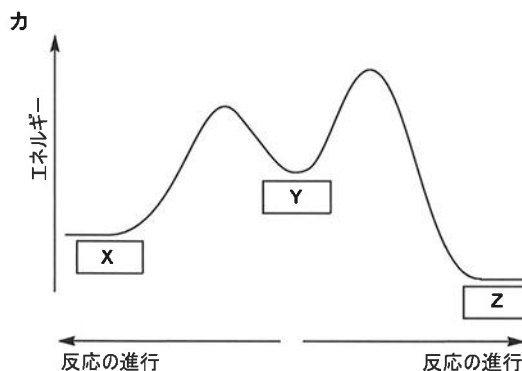
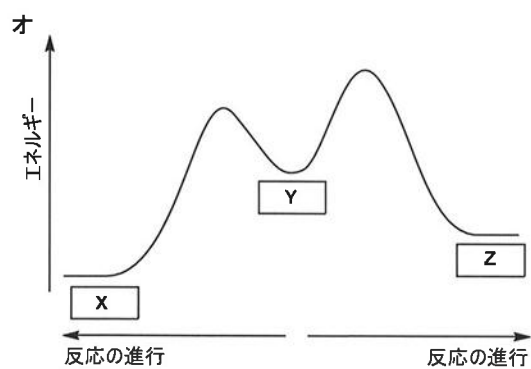
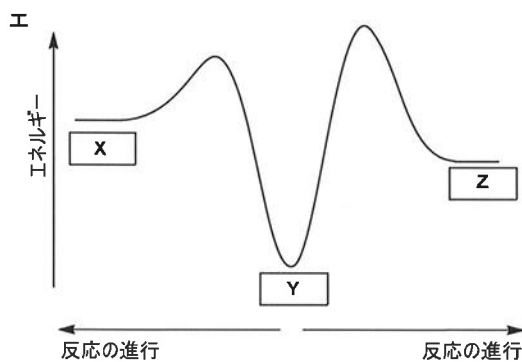
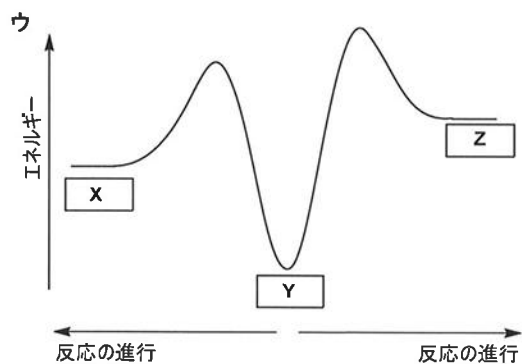
(i) 化合物CおよびDの構造を記せ。幾何異性体がある場合は、1つの異性体のみを記せ。

(ii) カルボカチオン中間体Eから化合物CとDが生じる理由を、3行程度で説明せよ。なお、正電荷をもつ炭素原子にビニル基が結合した化学種はアリルカチオンと呼ばれ、下図に示すように、正電荷が2つの炭素上に存在することができる化学種とみなせる。



アリルカチオン

(d) 反応の進行に対する化合物や中間体のエネルギー変化を示す以下の 5 つの模式図ウ～キのいずれか 1 つが、化合物 C, 化合物 D, およびカルボカチオン中間体 E の関係を正しく表している。ただし、模式図中の空欄 X, Y, Z には、化合物 C, 化合物 D, カルボカチオン中間体 E のいずれかが入る。最も適切な模式図をウ～キの中から 1 つ選べ。選んだ図に対して空欄 X, Y, Z に入る適切な化合物や中間体のアルファベットを答えよ。また、その図を選んだ理由について 3 行程度で説明せよ。なお、カルボカチオン中間体 E は、1 つの化学種として考えよ。これらの模式図は定性的な図であり、正確なエネルギーを反映した図ではない。



(2) 天然高分子化合物に関する以下の問(a)および(b)に答えよ。

(a) 多糖に関する以下の文章を読み、問(i)～(iv)に答えよ。

アミロースとセルロースは、グルコースの1位と別のグルコースの **ア** 位の炭素原子に結合したヒドロキシ基間で、多数のグルコースが **イ** 縮合した構造をもつ。アミロースとセルロースとでは、構成されるグルコースの構造が異なり、アミロースは **ウ** -グルコース構造で構成され、セルロースは **エ** -グルコース構造で構成される。また、水への溶解性がそれぞれの化合物で異なり、アミロースは熱水に溶けるが、(x)セルロースは冷水にも熱水にも溶けない。さらに、酵素との作用では、アミロースにアミラーゼを作用させると二糖の **オ** を生じるのに対し、セルロースに **カ** を作用させると二糖のセロビオースを生じる。なお、**オ** と (y)セロビオースは、いずれも還元性を示す。

(i) 文章中の空欄 **ア** ～ **カ** に入る、最も適切な数字、記号、または語を記せ。

(ii) アミロースの構造を記せ。ただし、3つのグルコース構造を用いて記すこと。

(iii) 下線(X)の理由を、下記の語をすべて用いて3行程度で説明せよ。

語群： **繊維、水素結合、直鎖状構造、平行**

(iv) 下線(Y)に関して、セロビオースが還元性を示す理由を、水溶液中での平衡をふまえて3行程度で説明せよ。

(b) タンパク質に関する問(v)～(vii)に答えよ。

(v) タンパク質水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた後に、硫酸銅(II)水溶液を加えると、赤紫色に呈色する。この呈色反応の名称を答えよ。また、呈色するためにペプチド鎖が満たすべき条件と、その条件が必要な理由を2行程度で説明せよ。

(vi) タンパク質水溶液に濃硝酸を加えて加熱した後に、冷却し、アンモニア水を加えると、橙黄色に呈色する。この呈色反応は、タンパク質を構成する特定のアミノ酸の反応にもとづいている。その特定のアミノ酸を1つ挙げ、名称と構造を記せ。ただし、アミノ酸は天然に存在するものとし、不斉炭素原子がある場合には、その炭素原子に*印を記すこと。

(vii) タンパク質に関する説明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．ただし，正しいものがなければ，なしと答えよ．

- ① 加水分解すると，アミノ酸だけを生じるタンパク質と，アミノ酸とそれ以外の物質を生じるタンパク質とがある．
- ② タンパク質を構成するポリペプチド鎖は，アミノ酸側鎖の間の水素結合をもとに二次構造を形成する．
- ③ タンパク質の水溶液に多量の電解質を加えると，タンパク質の水和が促進され，タンパク質の水への溶解性が高くなる．
- ④ タンパク質を構成するポリペプチド鎖は，アミノ酸側鎖の間の共有結合形成や相互作用により折りたたまれ，三次構造を形成する．
- ⑤ ニンヒドリン反応は，タンパク質のペプチド結合やアミノ基の検出に利用される．

(次のページに問題は続きます)

問題2 次の文章を読み、下の設問(1)、(2)に答えよ。

メタノールは、燃料、溶媒、工業原料などに広く用いられ、工業的には、①酸化亜鉛を主体とする触媒を用いて、高温・高圧の条件下で一酸化炭素と水素から合成される。合成後、メタノールを含む反応生成物を冷却凝縮して未反応原料と分離すると、メタノールと水からなる混合液体が得られる。さらに、②蒸留により、この混合液体を加熱して得られる蒸気を冷却凝縮することで、高濃度のメタノールが得られる。

(1) 下線①に関する下記の文章を読み、以下の問(a)~(c)に答えよ。

密閉容器を用いたメタノールの合成を考える。一酸化炭素と水素からメタノールが生成する際の平衡反応は以下の(式1)で与えられ、容器内ではこの反応のみが起こるものとする。なお、(式1)中の(気)は、気体の状態を表す。また、すべての気体は理想気体としてふるまい、触媒の体積は無視できるものとする。



今、体積が変えられる容器を真空にした後、温度 298 K において、酸化亜鉛を主体とする触媒とともに、1.00 mol の一酸化炭素と 1.00 mol の水素を入れ、容器を密閉した。次に、容器を 600 K に加熱し、容器内の圧力を $1.00 \times 10^7 \text{ Pa}$ に保持したところ、容器内でメタノールが生成し、平衡状態に達した(状態 A)。次に、温度と容器内の圧力を一定に保ちながら、(式1)の反応に関わらない一定量のアルゴンガスを容器内に加えたところ、容器内のメタノールの物質質量が変化し、新たな平衡状態に達した(状態 B)。

- (a) 298 K, $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ における CO (気), H_2 (気) および CH_3OH (気) の燃焼熱は、それぞれ 283 kJ/mol, 286 kJ/mol, 764 kJ/mol である。(式1)における正反応の反応熱はいくらか。導出過程も記すこと。
- (b) 状態 A において、(式1)の圧平衡定数 K_p が $1.00 \times 10^{-14} \text{ Pa}^{-2}$ であるとき、容器内に生成するメタノールの物質質量はいくらか。解答は小数点以下第3位を四捨五入し、小数点第2位まで求めよ。なお、 $\sqrt{2} = 1.41$ とし、導出過程も記すこと。
- (c) 状態 A から状態 B への変化において、(式1)の圧平衡定数および容器内のメタノールの物質質量はどのように変化するか。化学平衡の観点から3行程度で説明せよ。

(2) 下線②に関する下記の文章を読み、以下の問(a)~(c)に答えよ。

図は $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ におけるメタノールと水の混合液体および混合気体の温度とメタノールのモル分率の関係を示す。縦軸は温度 T であり、横軸は混合液体中および混合気体中のメタノールのモル分率（混合液体中を x 、混合気体中を y とする）を一つの軸でまとめて表している。図中の実線 (i) は、混合液体中のメタノールのモル分率と混合液体が沸騰する温度との関係を示しており、実線 (ii) は、混合気体中のメタノールのモル分率と混合気体が凝縮する温度との関係を示す。実線 (i) より下の領域では混合液体のみ存在し、実線 (ii) よりも上の領域では混合気体のみ存在し、実線 (i) と (ii) の間では混合液体と混合気体が共存している。図中の温度 T_1 において平衡にある混合液体と混合気体では、混合液体中のメタノールのモル分率 x_1 (点ア) よりも混合気体中のモル分率 y_1 (点イ) の方が高くなる。これは、メタノールは水よりも沸点が低いからである。

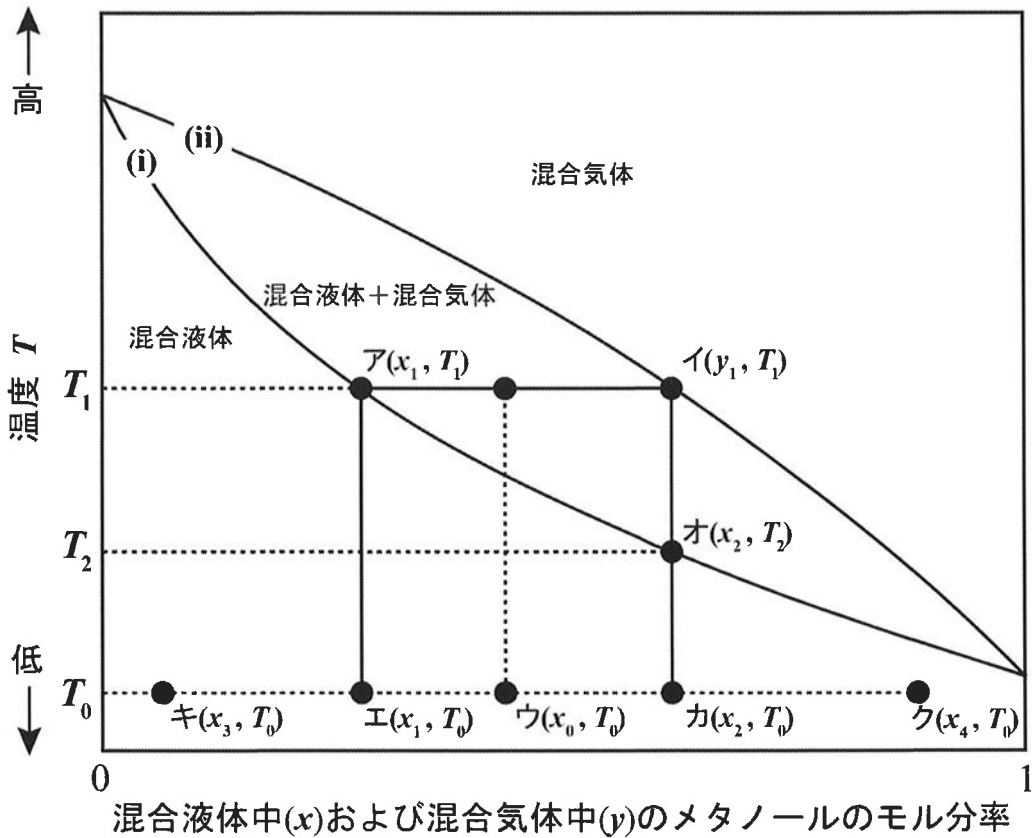


図 メタノールと水の混合液体および混合気体の温度とメタノールのモル分率の関係

- (a) 一定量のメタノールと水の混合液体を加熱し沸騰させると、沸騰が進むに従い、混合液体中のメタノールのモル分率と沸点はどのように変化するか。図をもとに3行程度で説明せよ。

- (b) メタノールのモル分率 x_0 の混合液体を、体積が変えられる密閉容器に入れ、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 一定で温度 T_0 (点ウ) から加熱したところ、温度 T_1 において混合液体と混合気体が共存する状態となった。温度 T_0 における混合液体の物質量を n [mol]、温度 T_1 における混合液体と混合気体の物質量をそれぞれ n_L [mol]、 n_V [mol] とするとき、 n_L と n_V の比 n_L/n_V を、 x_1 、 y_1 、 x_0 を用いて表せ。導出過程も記すこと。
- (c) 図より、メタノールと水の混合液体を密閉されていない容器に入れて、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 一定で加熱蒸発・冷却凝縮という1回の蒸留操作を行うと、蒸留前よりも高いメタノールのモル分率の混合液体が得られることがわかる。例えば、メタノールのモル分率 x_1 である混合液体を温度 T_0 (点エ) から加熱すると、温度 T_1 (点ア) で沸騰して混合気体が生じ、この温度における混合気体中のメタノールのモル分率は y_1 である (点イ)。この混合気体を回収して、温度 T_1 から T_0 まで冷却すると、温度 T_2 (点オ) 以下で混合気体はすべて凝縮してメタノールのモル分率 $x_2 (= y_1)$ の混合液体となり、温度 T_0 までモル分率は変化せずに冷却される (点カ)。
- 温度 T_0 、メタノールのモル分率 x_3 の混合液体 (点キ) から出発して、モル分率が x_4 (点ク) 以上の混合液体を得るためには、蒸留操作を少なくとも何回繰り返す必要があるか。ただし、各回において混合液体は十分に大量に存在しており、蒸留操作の過程での混合液体の組成の変化は無視できるものとする。

(次のページに問題は続きます)

問題3 次の文章を読み、下の設問(1)～(6)に答えよ。

宇宙開発のために、宇宙空間に人や物を送るコストの低減が求められている。そのための新たな輸送手段として考案されたのが宇宙エレベータである。赤道上空を地球の自転と同じ周期で自転方向に円軌道で周回する人工衛星(静止衛星)を考えよう。静止衛星と地上との間にロープを張り、さらに静止衛星から地球と反対の宇宙空間にもロープを伸ばす。ロープに沿って物体を持ち上げていき、ロープのある位置において物体を放出すれば、物体は放出位置に応じて様々な軌道をとる。これを利用すれば、地上からロケットで打ち上げるのに比べて、はるかに小さなエネルギーで宇宙空間に人や物を送ることができる。

地球は質量 M が 6.0×10^{24} kg、半径 R_e が 6.4×10^6 mの完全な球体であり、その自転周期 T_e が 8.62×10^4 s (角速度 $\omega_e = 2\pi/T_e = 7.29 \times 10^{-5}$ rad s $^{-1}$)であるものとする。また、万有引力定数 G は 6.7×10^{-11} Nm 2 kg $^{-2}$ である。なお、宇宙エレベータには地表面に平行な力もはたらくが、簡単のために、鉛直方向の力のみを考えることとする。必要ならば、次ページに示した、各定数を用いた計算結果の数値、および3乗根表を用いてよい。

- (1) 地球の中心から距離 r の円軌道を周期 T で周回する質量 m の物体にはたらく、地球中心方向への力 F を G , M , T , r , m を用いた式で表せ。
- (2) 静止衛星の地球中心からの軌道半径 R_s を計算し、有効数字2桁で答えよ。導出過程も記すこと。
- (3) 宇宙エレベータでは静止衛星と赤道上のある地点をロープで接続するとともに、反対側の宇宙空間にも静止衛星からロープを伸ばす必要がある。その理由を2行程度で説明せよ。
- (4) 静止衛星から地球の反対側に伸ばしたロープのある位置において、質量 m_1 の物体を静かに放出する。地球中心からの距離 r_t を超えた位置で放出すると、物体は地球の重力を振り切って遠方に飛び去る軌道をとった。 r_t を計算し、有効数字2桁で答えよ。導出過程も記すこと。
- (5) 地球と静止衛星の間で地球中心からの距離 R の位置において、質量 m_1 の物体をロープから静かに放出したところ、物体は地球を周回する楕円軌道をとった。放出された物体が、地球の中心に最も近づく時の地球中心からの距離 r_p を G , M , ω_e , R を用いた式で表せ。導出過程も記すこと。
- (6) 静止衛星と地上を結ぶロープのある位置での張力は、地表面からその位置までのロープの各部分にはたらく力の総和であり、静止衛星との接続箇所で張力が最大となる。ロープの密度が 1000 kg m $^{-3}$ 、断面積が 10 cm 2 の場合に、ロープと静止衛星との接続箇所にかかる張力を計算し、有効数字1桁で答えよ。導出過程も記すこと。

各定数を組み合わせた計算結果。なお、各定数の数値は前頁のものを使用しており、単位は省略している。

$$\begin{array}{lll}
 T_e^2 = 7.43 \times 10^9 & T_e^3 = 6.41 \times 10^{14} & T_e^4 = 5.52 \times 10^{19} \\
 \omega_e^2 = 5.31 \times 10^{-9} & \omega_e^3 = 3.87 \times 10^{-13} & \omega_e^4 = 2.82 \times 10^{-17} \\
 GM = 4.02 \times 10^{14} & (GM)^2 = 1.62 \times 10^{29} & \\
 R_e \omega_e = 4.67 \times 10^2 & (R_e \omega_e)^2 = 2.18 \times 10^5 & \\
 \frac{GM}{R_e} = 6.28 \times 10^7 & \frac{GM}{R_e^2} = 9.81 &
 \end{array}$$

3乗根表の使い方

各々の区画の数値は、表の一番左の列と一番上の行の数値を加えた数値の3乗根である。たとえば、64の3乗根は3乗根表（0～99）の左列60と上行の4が交差する区画の4.00である。

3乗根表(0～99)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.00	1.00	1.26	1.44	1.59	1.71	1.82	1.91	2.00	2.08
10	2.15	2.22	2.29	2.35	2.41	2.47	2.52	2.57	2.62	2.67
20	2.71	2.76	2.80	2.84	2.88	2.92	2.96	3.00	3.04	3.07
30	3.11	3.14	3.17	3.21	3.24	3.27	3.30	3.33	3.36	3.39
40	3.42	3.45	3.48	3.50	3.53	3.56	3.58	3.61	3.63	3.66
50	3.68	3.71	3.73	3.76	3.78	3.80	3.83	3.85	3.87	3.89
60	3.91	3.94	3.96	3.98	4.00	4.02	4.04	4.06	4.08	4.10
70	4.12	4.14	4.16	4.18	4.20	4.22	4.24	4.25	4.27	4.29
80	4.31	4.33	4.34	4.36	4.38	4.40	4.41	4.43	4.45	4.46
90	4.48	4.50	4.51	4.53	4.55	4.56	4.58	4.59	4.61	4.63

3乗根表(0～990)

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0.00	2.15	2.71	3.11	3.42	3.68	3.91	4.12	4.31	4.48
100	4.64	4.79	4.93	5.07	5.19	5.31	5.43	5.54	5.65	5.75
200	5.85	5.94	6.04	6.13	6.21	6.30	6.38	6.46	6.54	6.62
300	6.69	6.77	6.84	6.91	6.98	7.05	7.11	7.18	7.24	7.31
400	7.37	7.43	7.49	7.55	7.61	7.66	7.72	7.77	7.83	7.88
500	7.94	7.99	8.04	8.09	8.14	8.19	8.24	8.29	8.34	8.39
600	8.43	8.48	8.53	8.57	8.62	8.66	8.71	8.75	8.79	8.84
700	8.88	8.92	8.96	9.00	9.05	9.09	9.13	9.17	9.21	9.24
800	9.28	9.32	9.36	9.40	9.44	9.47	9.51	9.55	9.58	9.62
900	9.65	9.69	9.73	9.76	9.80	9.83	9.86	9.90	9.93	9.97