

平成23年度大阪大学医学部医学科2年次9月学士編入学試験問題

化学 (4枚のうち1)

答は、すべて解答用紙に記入すること。

第1問

(A)

一価の弱酸 HA の水溶液に一価の強塩基 M(OH)の水溶液を滴下して中和滴定することを考える。25°C での HA の酸解離指数は $pK_a = 4.6$ とし、M(OH)は完全解離するものとする。また、25°C で水の $pK_w = 14.00$ であり、水温は25°Cで一定で、濃度と活量を同一視してよいこととする。

(1)

0.01 mol L⁻¹ AH 水溶液 20 mL に 0.01 mol L⁻¹ M(OH) 水溶液を滴下して中和滴定するとき (a) 滴下前、(b) 10 mL 滴下した水溶液、(c) 20 mL 滴下した水溶液の pH を求めよ。計算式も記入すること。

(2)

(1) の (b) の溶液に少量の水を加えたときに、pH がどのようになるかを説明せよ。

(B)

(1)

化学平衡において平衡定数は van't Hoff の定容式に従う。

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

化学平衡に関するル・シャトリエの原理を説明し、温度変化に対してそれが成り立っているか van't Hoff の定容式を用いて説明せよ。

(2)

30°C での水の pK_w は 13.83 である。水の解離エンタルピーに温度変化がないと仮定して、van't Hoff の定容式の積分型

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (C \text{ は積分定数})$$

をもちいて水の解離エンタルピーを計算せよ。 $\ln 10 = \log_e 10 = 2.30$ を使用してよい。

平成23年度大阪大学医学部医学科2年次9月学士編入学試験問題

化学 (4枚のうち2)

答は、すべて解答用紙に記入すること。

第2問

分子の振動スペクトルを説明するためのモデルとして、化学結合を平衡距離 R_0 、力の定数 k を持つバネのように近似する調和振動子モデルがよく用いられる。調和振動子モデルでは、ポテンシャルと固有エネルギーは、 R を結合距離として次のように表される。

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_0)^2, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (1)$$

n は振動の量子数、 h はプランク定数、 μ は換算質量である。

一方、化学結合の解離を考えた束縛ポテンシャルを表すモデル関数として、モースポテンシャルがよく用いられる。

$$V(R) = D \left[1 - \exp\{-a(R - R_0)\} \right]^2 \quad (2)$$

このポテンシャル関数に関して、シュレーディンガー方程式を解くと次の解が得られる。

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \epsilon - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\epsilon^2}{4D} \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (3)$$

(1)

調和振動子モデルにおいて、固有状態間の遷移が振動数 ν の赤外線によって励起される条件を2つ以上挙げよ。

(2)

x 軸に $R (>0)$ 、 y 軸に V をとった座標上に、モースポテンシャルの概略図を書き、極小値を取るときの R の値を x 軸に、 $R \rightarrow +\infty$ のときの V の値を y 軸上に記入せよ。

(3)

モースポテンシャルの極小近傍においては、(2) 式の極小を中心にしたテーラー展開の高次項を無視することで (1) 式の調和振動子で近似でき、(3) 式の第一項は調和振動子のエネルギーと等しくなる。その近似を行ったときのポテンシャル関数を書き表し ϵ を求めよ。

(4)

モースポテンシャルにおいて (1) に挙げた条件はどのように変化するかを説明せよ。

答は、すべて解答用紙に記入すること。

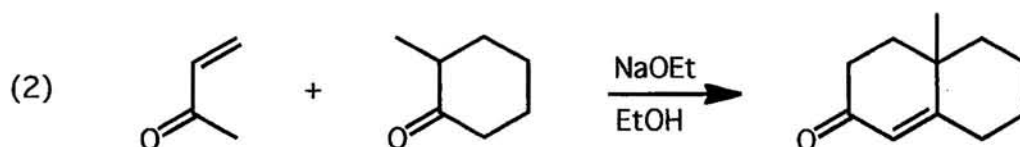
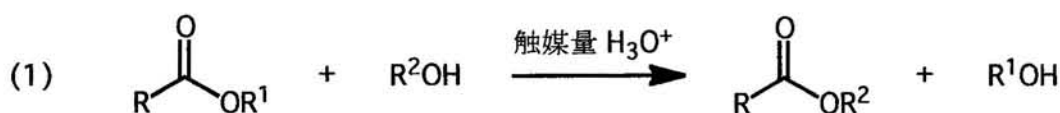
第3問

1. エタンの炭素-炭素結合まわりの回転(回転角 0° から 360°) のポテンシャルエネルギー図を示せ。また、重なり形配座とねじれ形配座をニューマン投影式で記せ。なお、回転角 0° は重なり形配座を取っている場合の角度である。
2. 2-ブロモ-2-メチルブタンからの臭化水素の脱離によって生成すると考えられる2種類のアルケンの構造式を記せ。
3. 酒石酸は、 $C_4H_6O_6$ の化学式を有する2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジカルボン酸である。フィッシャー投影式を用いてメソ体の構造式を一つ記せ。

答は、すべて解答用紙に記入すること。

第4問

1. 下記の反応の反応機構を曲がった矢印を用いて示せ。曲がった矢印は、反応の過程で電子が移動する方向を示し、電子対が矢印の元の方にある原子や結合から先の方にある原子や結合に移動することを意味する。



2. 以下の化合物A~Fの構造式を記せ。ただし、立体構造は問わない。

