

2019（平成31）年度

大阪大学医学部医学科

学士編入学試験問題

【化 学】

問題冊子

（注 意）

- 1 問題冊子及び解答用紙は、試験開始の合図があるまで開いてはいけない。
- 2 受験番号は、解答冊子の表紙及び各解答用紙の受験番号欄に左詰めで、正確に記入すること。
- 3 問題冊子は、表紙を除き5枚ある。ただし、1枚目、5枚目は白紙である。
- 4 問題冊子又は解答用紙の落丁、印刷の不鮮明等がある場合は、解答前に申し出ること。
- 5 解答は、解答用紙の指定されたところに記入すること。枠からはみ出してはいけない。  
問題冊子に解答を書いても採点されません。
- 6 問題冊子の余白は、適宜下書きに使用してよい。
- 7 問題冊子は、持ち帰ること。

I. 以下の文章を読んで問1～問3に答えなさい。なお、計算上必要なら次の値を使いなさい。 $\ln 2 = 0.69$ ,  $\ln 2.1 = 0.74$ ,  $\ln 2.2 = 0.79$ ,  $\ln 2.3 = 0.83$ ,  $\ln 2.4 = 0.88$ ,  $\ln 2.5 = 0.92$ ,  $\ln 2.6 = 0.96$ ,  $\ln 2.7 = 0.99$ ,  $\ln 2.8 = 1.03$ ,  $\ln 2.9 = 1.06$ ,  $\ln 3 = 1.10$  計算問題については、有効数字2桁で答えなさい。

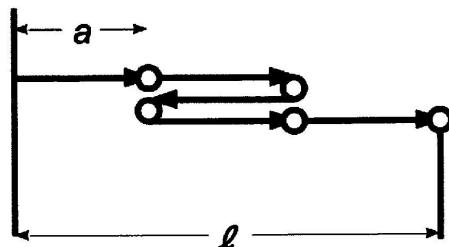
ゴムを伸ばすと暖かくなり、またゴムのひもにおもりを付けてぶらさげ、ドライヤーで加熱すると縮むことが知られている。 $A$ をヘルムホルツの自由エネルギーとしたとき、気体の場合は圧力  $P$  は  $A$  の体積  $V$  の変化、 $P = (\partial A / \partial V)_T$  と表されるのと同様に、ゴムひもでは張力  $f$  が  $A$  の長さ  $\ell$  の変化、つまり  $f = (\partial A / \partial \ell)_T$  として表される。 $A = U - TS$  (ここで  $U$  は内部エネルギー、 $T$  は絶対温度、 $S$  はエントロピー) なので、

$$f = (\partial U / \partial \ell)_T - T(\partial S / \partial \ell)_T$$

となる。 $(\partial U / \partial \ell)_T$  は分子間力などの変化を示すものでエネルギー弾性、 $-T(\partial S / \partial \ell)_T$  は分子の並び方の変化によるものでエントロピー弾性と呼ばれている。分子間力などが無視できる場合、つまり  $(\partial U / \partial \ell)_T = 0$  の場合を理想ゴム弾性と言い、以後これをあつかう。

問1. Meyer-Ferri はゴムひもの張力の温度依存性に関して、 $f = b(\ell)T$  であることを見出した。ただし、 $b > 0$  である。この関係を使って  $(\partial S / \partial \ell)_T$  を求めなさい。導出過程も書きなさい。この結果から、ゴムを伸長するとエントロピー  $S$  はどう変化するのかを説明しなさい。

Boltzmann の式によると、エントロピー  $S$  は分子の可能な並べ方の数(状態数)  $W$  を使って  $S = k_B \ln W$  と表される。ここで Boltzmann 定数  $k_B$  は気体定数  $R$  をアボガドロ数  $N_A$  で割ったものに等しい。今、簡単なゴムのモデルとして右図のような1次元鎖を考える。この最も単純化したモデルでは、鎖を  $n$  本の矢印がつながったもので表し、各矢印は抵抗無く右か左を向くものとする。矢印の長さは  $a$ 、鎖の両端の距離は  $\ell$ 、矢印の数を  $n$  とする。なお、ここで鎖の途中の部分は両端の位置から外側へはみ出さないものとする。



問2.  $n = 5$  の場合のすべての状態数  $W$  を答えなさい。

(I の続き)

問3.  $n = 5$  の場合、熱量  $Q$  について  $\Delta Q = T\Delta S$  が成り立つとして、 $\ell = 5a$  の伸びきった状態から  $\ell = 3a$  の状態まで準静的に縮んだ場合、300 Kにおいてどれだけの熱が1モル( $N_A$ 本の鎖)当たり吸収されるか、計算しなさい。なお、 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  とする。

2019（平成31）年度 大阪大学医学部医学科 学士編入学試験問題

【化学】 3／5 ページ

II. 以下の文章を読んで問1～問3に答えなさい。なお、計算上必要なら次の値を使いなさい。 $\ln 2 = 0.69$ ,  $\ln 2.1 = 0.74$ ,  $\ln 2.2 = 0.79$ ,  $\ln 2.3 = 0.83$ ,  $\ln 2.4 = 0.88$ ,  $\ln 2.5 = 0.92$ ,  $\ln 2.6 = 0.96$ ,  $\ln 2.7 = 0.99$ ,  $\ln 2.8 = 1.03$ ,  $\ln 2.9 = 1.06$ ,  $\ln 3 = 1.10$   
計算問題については、有効数字2桁で答えなさい。

Boltzmann分布は以下の式で与えられ、気体など平衡状態の分子の集団が取りうるエネルギー分布を表す。

$$n_i = e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\beta = \frac{\partial \ln W}{\partial U}$$

ここで、 $n_i$ は状態*i*の分布数、 $\varepsilon_i$ は*i*状態のエネルギー、 $W$ は分子が取りうる状態数、 $U$ は系全体のエネルギーである。

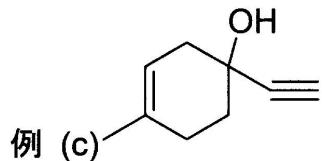
問1. 热力学第一法則、热力学第二法則、およびエントロピー $S = k_B \ln W$ （ここで Boltzmann 定数  $k_B$  は気体定数  $R$  をアボガドロ数  $N_A$  で割ったものに等しい。なお、 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  とする。）の式を用いて、 $\beta$ を求めなさい。導出過程も書きなさい。

問2. 人は地表の空気に比べて酸素の密度がおよそ  $1/3$ になると呼吸困難に陥ると言われている。地表でも高所でも気温  $300 \text{ K}$  はかわらないと仮定し、標高何メートルで酸素の密度が  $1/3$  になるかを求めなさい。なお、重力加速度  $g$  は  $9.8 \text{ m s}^{-2}$ 、酸素の分子量は  $32$  としなさい。

問3. 人は酸素濃度がおよそ  $16\%$ よりも薄くなると呼吸困難を引き起こすと言われている。（問2）の気温・標高での酸素濃度を求めなさい。なお、地表での酸素濃度は  $21\%$ 、また酸素と窒素以外の気体は無視できるほど僅かしかふくまれていないとし、窒素の分子量は  $28$  としなさい。

III. 問1～問2に答えなさい。

問1. 右図に示した化合物に関する問A～問Dについて答えなさい。



問A. 化合物の原子の種類に当てはまるものを選択し、解答用紙に記載された構造図中の該当する原子の付近に(a)～(c)のアルファベットで記載しなさい。

- (a) sp混成をした炭素原子。
- (b)  $sp^2$ 混成をした炭素原子。
- (c)  $sp^3$ 混成をした炭素原子。

問B. 末端アルキンの酸性度は類似のアルカンやアルケンよりも高い。その理由を記述しなさい。

問C. 水素核-核磁気共鳴スペクトル測定にて、アルキニル水素はアルケニル水素よりも比較的高磁場に化学シフトを示す。その理由をアルキニル水素とアルケニル水素のしゃへい効果に基づいて、説明しなさい。

問D. 化合物に対して、過剰の臭化水素を反応させたときの生成物の化学構造を書きなさい。またなぜそのような位置選択性をもって反応が進行するか説明しなさい。

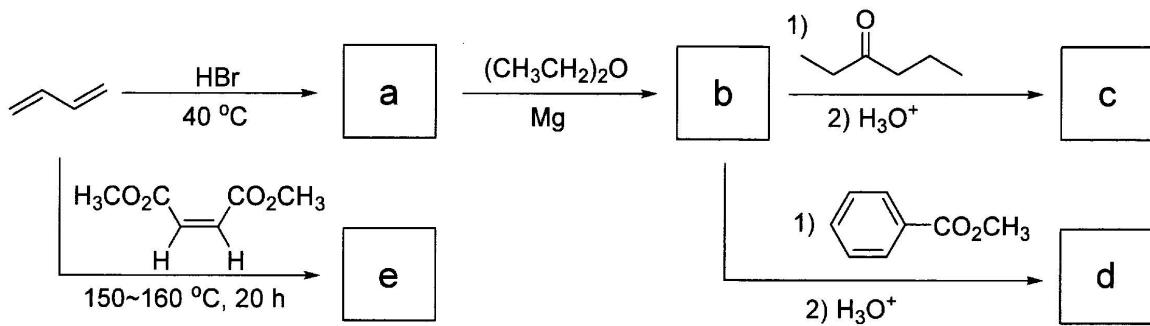
問2. 2-ブロモ-3-メチルペンタンに関する問A～問Cについて答えなさい。

問A. 2-ブロモ-3-メチルペンタンの4つの立体異性体をエナンチオマーとジアステレオマーの関係が明確になるように、破線－くさび形表記法で書きなさい。

問B. (2S,3S)-2-ブロモ-3-メチルペンタンに弱い塩基性を持った  $KSeCH_3$  を反応させたときの生成物を立体化学に注意して、破線－くさび形表記法で書きなさい。

問C. (2S,3S)-2-ブロモ-3-メチルペンタンに対して、強い塩基性を持った求核剤として、ナトリウムエトキシドを反応させた。そのときに生成するすべての生成物を書きなさい。

IV. 1,3-ブタジエンの化学反応に関する下記の反応式に対して、問 A～問 C について答えなさい。



問A. 1,3-ブタジエン（1モル）と臭化水素（1モル）を反応させたときの主生成物の異性体 a を構造式で示しなさい。

問B. 上記の問Aで回答した異性体 a に対して、上記の反応を行う。空欄 b~d に当てはまる主生成物を構造式で示しなさい。

問C. 1,3-ブタジエンとマレイン酸ジメチルを反応させたときの主生成物 e の構造を破線－くさび形表記法で示しなさい。