

出題の意図

問I

イオンチャネルの課題として、イオン濃度勾配がある場合、また電位差がある場合イオン輸送に伴うギブスエネルギー変化について習熟しているか確認することを目的とする。また、物理化学で必要となる簡単な計算についても習熟しているかを確認することも目的とする。

問II

理想気体における混合のエントロピー変化について理解しているかを確認することを目的としている。また、物理化学で必要となる簡単な積分の知識についても習熟しているかを確認することも目的としている。

問III

- (1)化合物の立体配座の理解度の基礎知識の確認。立体配座と立体反発に基づいた安定エネルギーの関係を習熟していることを確認することを目的とする。
- (2)還元反応条件に応じて生成物の立体異性体異なる。立体異性体が形成される反応過程に習熟しているかを確認することを目的とする。
- (3)エチレン誘導体に対する酸化反応の基礎知識の確認。合成方法によって生成する化合物が異なり、立体異性体を生成する。反応過程を習得しているかを確認することを目的とする。

問IV

- (1)代表的な有機化学反応の反応過程を習熟しているかを確認することを目的とする。
- (2)芳香族化合物の代用的な有機化学反応を習熟しているかどうかを確認することを目的とする。

問I

問 1  $\Delta G_1 = RT \ln C_2 - RT \ln C_1 = RT \ln C_2/C_1$

問 2  $-8.48 \text{ kJ/mol}$

問 3  $\Delta G_2 = zF \Delta V = (-1) \times 9.65 \times 10^4 \times (-0.06) = 5.79 \text{ kJ mol}^{-1}$

問4  $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -2.69 \text{ kJ mol}^{-1}$  負であるので、この移動は起こりうる。

問II

問1  $P_A = P(n_A/n_A+n_B)$ 、 $P_B = P(n_B/n_A+n_B)$

問2  $\Delta S = -nR(\ln P_2 - \ln P_1) = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$

問3  $\Delta S_A = -n_A R \ln\left(\frac{P_2}{P}\right) = -n_A R \ln\left(\frac{P\left(\frac{n_A}{n_A+n_B}\right)}{P}\right)$   
 $= -n_A R \ln\left(\frac{n_A}{n_A+n_B}\right)$

問4 AとBが同じモル数の同じ理想気体の場合、混合後も分圧は変化しないため、

$$\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -nR \ln 1 = 0$$

となり、エントロピーは変化しない。

以降の問題は有機化学の問題であり、図は省略する。

問III

問1 A. anti型とGauche型を書かせる問題、図は省略

B. anti型とGauche型のエネルギー状態を書く問題

問2 4-t-Butylcyclohexanoneのt-Butyl基は配座標識として、機能している。

②Lithium Tri-sec-butylborohydrideは嵩高い置換基を有しており、立体障害の少ないエクアトリアル方向からヒドリドイオンが接近する方が優位でありシスアルコールを生成する。一方でLiAlH<sub>4</sub>を用いる反応においてはアキシアル位からヒドリドイオンが接近することで安定なトランスアルコールを生成する反応を優先する。

問3 過マンガン酸塩による酸化物はSyn型の水酸化によりメソ異性体を生じる。エポキシドの加水分解はanti解の水酸化で異性体を生じる。

問IV

問1

問2

問3

いずれも図は省略。