平成２６（２０１４）年度　大阪市立大学理学部

化学科

編入学「小論文」問題用紙

平成２５（２０１３）年7月５日(金)
１０：００～１２：００

注意事項

（１）　机上に受験票を出しておくこと.
（２）　問題用紙は,「解答はじめ」の指示があるまで開かないこと.
（３）　問題用紙は，表紙を除いて６ページである．脱落のある場合は，手を挙げて監督者に申し出ること.
（４）　解答は，解答用紙の所定欄に記入すること.
（５）　「解答やめ」の指示後は，直ちに鉛筆を置き，解答用紙を閉じること.
（６）　問題用紙は持ち帰ること.

第　１　問　（２５点）

英語問題（２ページ分）

割　愛

第 2 問 (25点)

問1. 濃度 c mol/L の酢酸水溶液の水素イオン濃度([H^+])を測定したら，水溶液濃度に同じ c mol/L であった．酢酸の酸解離定数 K_a を c と水のイオン積 K_w の式で表せ．

問2. 第一遷移元素の 2 価金属イオン M^{2+}は，おもに ML_6^{2+}という六配位八面体錯体を作り，これらの錯体は磁気的性質の違いで二つのタイプに分類される．そして，そのうち4つの元素は，配位子 L の違いでどちらのタイプの錯体にもなりうる．4つの元素名を答え，タイプによる基底状態の電子配置の違いを，それぞれの元素ごとに，t_{2g} と e_g 軌道を用いて説明せよ．ただし，t_{2g} と e_g のエネルギー差を Δ，スピン対生成エネルギーを P として説明すること．

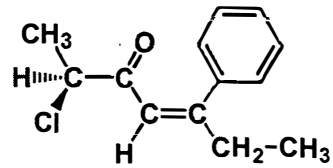
問3. 1×10^{-3} mol/L の I^-とBr^-を含む水溶液に，I_2とBr_2を，それらのイオンと同じ濃度になるように加えた．そのときに起こる化学反応式を記せ．また，その反応が起こる理由についても答えよ．ただし，I_2から I^- (I^-を含む溶液中で)，Br_2から Br^-への標準(還元)電位は，それぞれ+0.54 V と+1.09 V である．

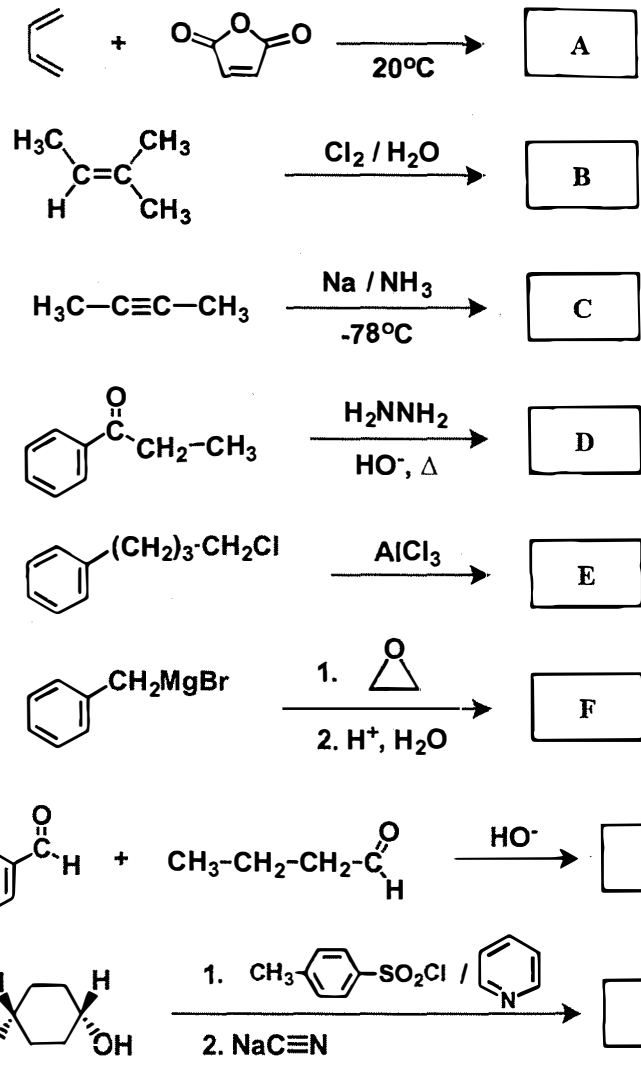
第　3　問（２５点）

（第３問　その１）

問１．次に示す各反応の主生成物 A～H を例にならって立体異性体を区別して記せ．
ただし，光学異性体は区別しなくて良い．

例



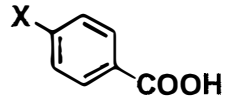


注）Δ は加熱を表す．

問２．次の芳香族誘導体に関する問 a) ～ d)に答えよ．

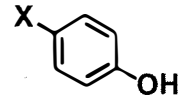
a) 表１と２からパラ位の置換基 X が pK_a に与える効果について，説明せよ．

表 1. 安息香酸誘導体の pK_a



−X	pK_a
$-OCH_3$	4.47
$-CH_3$	4.34
−H	4.20
−Br	4.00
$-COCH_3$	3.70
$-NO_2$	3.44

表 2. フェノール誘導体の pK_a



−X	pK_a
$-OCH_3$	10.20
$-CH_3$	10.19
−H	9.95
−Cl	9.38
−CHO	7.66
$-NO_2$	7.14

b) サリチル酸（2-ヒドロキシ安息香酸)の pK_a は，1 段階目は 2.81，2 段階目は 13.4 である．表１と２の pK_a を参考にサリチル酸の構造式を用いた化学反応式で酸解離平衡を示し，安息香酸とフェノールのそれぞれの pK_a と大きく異なる理由を説明せよ．

c) 中性付近での酢酸フェニルの加水分解の反応機構を，電子の動きを表す曲がった矢印を用いて記せ．

d) 中性付近でのアセチルサリチル酸（2-アセトキシ安息香酸)の加水分解は，酢酸フェニルの加水分解に比べて，オルト位のカルボキシ基の触媒効果により加速される．この触媒効果が分かるように，反応機構を電子の動きを表す曲がった矢印を用いて記せ．

第　4　問　（２５点）

問１．次の問 a)〜d)に答えよ．

a) アルゴン Ar の基底状態の電子配置とそれに対する項の記号を，例にならって記せ．

例　H　$1s^1$　$^2S_{1/2}$

b) 21. 2eV の光を Ar に照射すると，5. 44eV の運動エネルギーを持つ電子が放出された．Ar のイオン化エネルギーを電子ボルト単位で答えよ．

c) 上記のイオン化では，基底状態のアルゴンイオン Ar^+が生成する．このイオンの電子配置とそれに対する項の記号を記せ．

d) 上記のイオン化では，5. 44eV の運動エネルギーを持つ電子に加え，5. 26eV の運動エネルギーをもつ電子も放出される．この接近した運動エネルギーを持つ電子の存在を簡潔に説明せよ．

問２．NaCl(s)のモル定圧熱容量 $C_{p,\,\mathrm{m}}$ は

$$C_{p,\,\mathrm{m}} = a + bT$$

で与えられる．ここで，T は温度，a と b は温度によらない定数で，　$a = 45.9$ $\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$，$b = 16.3\times 10^{-3}\ \mathrm{J\,K^{-2}\,mol^{-1}}$ である．定圧の条件の下，NaCl(s)を 300 K から 400 K に加熱した時のモルエンタルピー変化ΔH を有効数字 3 桁で求めよ．計算式を示すこと．

問３．ある反応の反応速度定数 k の温度依存性は

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

で与えられる．ここで T は温度，A は頻度因子，E_a は活性化エネルギー，R は気体定数である．A と E_a が温度によらない場合，2 つの温度での反応速度定数を測定すると，活性化エネルギーE_a を求めることができる．温度 T_1 の時の速度定数を k_1，温度 T_2 の時を k_2 とし，活性化エネルギーE_a を T_1，T_2，k_1，および k_2 の式で表せ．計算式を示すこと．