

2024・2025年度 神戸大学 大学院理学研究科化学専攻

入学試験

化学

試験時間 10:00－12:30 (150分)

下の注意事項を熟読すること

- ・問題[I]～問題[IV]に解答しなさい。
- ・表紙を除いて問題用紙が8ページ、解答用紙が7ページあります。
- ・解答用紙の各ページには、氏名（用紙上端）と受験番号（用紙下端）を記入しなさい。受験番号を誤って記入すると採点の対象とならないことがあります。
- ・この表紙と問題用紙の裏面を下書き用紙として使いなさい。
- ・必要であれば以下の公式や数値を使いなさい。 a は正の実数、 n は正の整数とする。

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2} \quad \int_0^{\infty} xe^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \quad \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

プランク定数: $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ボルツマン定数: $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

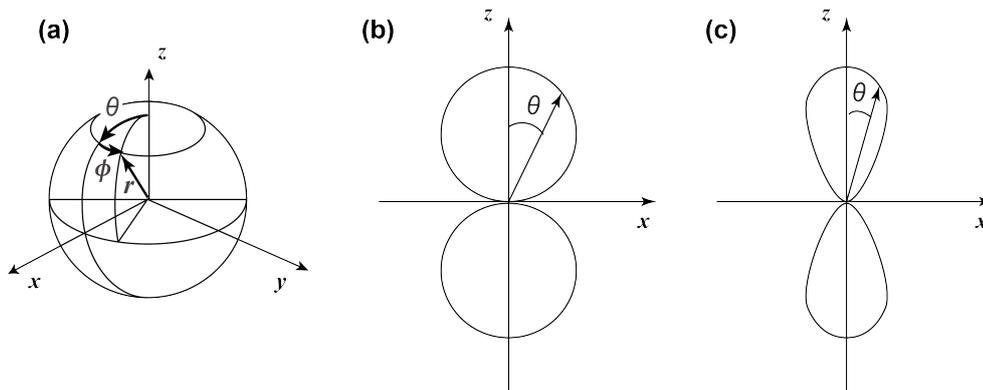
気体定数: $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

光速: $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

化学一問題用紙1

[I]-a 以下の問いに答えなさい。

問1. 水素原子のシュレディンガー方程式の解は、下図(a)のような球面極座標 r , θ , ϕ を用いて記述される。角度部分の波動関数 (角波動関数) $Y(\theta, \phi)$ は、方位量子数 l および磁気量子数 m_l が $(l, m_l) = (1, 0)$ の場合、 $Y(\theta, \phi) = [3/(4\pi)]^{1/2} \cos\theta$ となる。この角波動関数の形状として、(b), (c) のどちらがより適切か。理由と共に答えなさい。



問2. 同じ主量子数 n を持つ一連の原子軌道を電子殻という。主量子数 n の電子殻中の原子軌道 (副殻) の総数を、 n の関数として求めなさい。解答にあたっては導出の過程も示すこと。

問3. ブレンステッド酸、ブレンステッド塩基、ルイス酸、ルイス塩基の定義を、それぞれ簡潔に述べなさい。

問4. 酸性度定数 (酸解離定数) K_a , および塩基性度定数 (塩基解離定数) K_b を、それぞれ、HF 水溶液, および NH_3 水溶液の場合について、モル濃度を用いて式で表しなさい。ただし、化学種 X のモル濃度を $[X]$ とし、すべての化学種の活量係数は 1 としてよいものとする。

問5. アクア酸の $\text{p}K_a$ は、アクア酸の中心金属の正電荷が増大するにしたがって、どのように変化すると考えられるか。理由と共に答えなさい。

化学一問題用紙2

[I]-b 次の文を読んで以下の問いに答えなさい。

LiF の格子エンタルピー $\Delta_L H^\circ$ 、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ は、それぞれ、 1030 kJ mol^{-1} 、 -594 kJ mol^{-1} である。また、イオン結晶の格子エンタルピーは、カチオン-アニオン間のクーロンポテンシャルエネルギーを考慮したボルン・マイヤー式によっても近似的に求めることができる。

問 1. LiF の格子エンタルピー $\Delta_L H^\circ$ の定義を、格子エネルギーとの違いにも言及して、答えなさい。

問 2. ボルン・ハーバーサイクルより、F (フッ素) 原子の電子親和力を求めなさい。ただし、Li(s) の標準昇華エンタルピー $\Delta_{\text{sub}} H^\circ = 168 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、Li(g) のイオン化エンタルピー $\Delta_{\text{ion}} H^\circ = 520 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、F₂(g) の標準解離エンタルピー $\Delta_{\text{dis}} H^\circ = 152 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

問 3. 価数 z_A 、 z_B のカチオンとアニオンからなる固体のボルン・マイヤー式から算出される格子エンタルピー $\Delta_L H^{\text{BM}}$ は、定数 d を用いて一般に以下の式で記述される。

$$\Delta_L H^{\text{BM}} = \frac{N|z_A z_B|e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \left(1 - \frac{d}{d_0}\right) \mathcal{A}$$

この式中の各定数 N 、 e 、 ϵ_0 、 \mathcal{A} の名称をそれぞれ答えなさい。また、 d_0 は何を意味しているか答えなさい。

問 4. 問 3 のボルン・マイヤー式で、括弧内の第二項 $\left(-\frac{d}{d_0}\right)$ は、どのような相互作用を表した補正項に由来するか。符号の意味も含めて答えなさい。

問 5. 格子エンタルピーの実測値から、ボルン・マイヤー式から求めた格子エンタルピーの推定値を差し引いた値を ΔH とする。LiF と AgF とでは、 ΔH の値はどちらの方が大きいと予想されるか。理由と共に答えなさい。ただし、リチウム、銀の電気陰性度をそれぞれ、0.98、1.93 とする。

化学一問題用紙3

[II]-a 以下の問いに答えなさい。

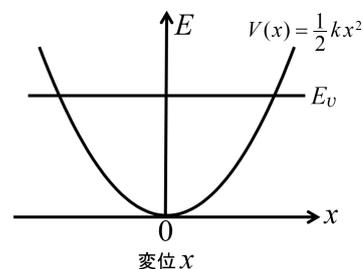
問1. 以下の物質 (1)~(6) の標準状態におけるモル定圧熱容量に関して、その値が最も近いものを以下の値 (a)~(k) から選んで、解答欄に記入しなさい。

(1) H₂ (2) He (3) Li (4) H₂O (5) Xe (6) Au

- (a) 8 J K⁻¹ mol⁻¹ (b) 12 J K⁻¹ mol⁻¹ (c) 17 J K⁻¹ mol⁻¹ (d) 21 J K⁻¹ mol⁻¹
(e) 25 J K⁻¹ mol⁻¹ (f) 29 J K⁻¹ mol⁻¹ (g) 33 J K⁻¹ mol⁻¹ (h) 37 J K⁻¹ mol⁻¹
(i) 41 J K⁻¹ mol⁻¹ (j) 46 J K⁻¹ mol⁻¹ (k) 50 J K⁻¹ mol⁻¹ 以上

問2. 右図のような調和振動子のポテンシャル $V(x) = \frac{1}{2}kx^2$ に束縛され

た粒子 (v は振動量子数, E_v はエネルギー) に関して、以下の (1)~(6) の文章で [] 内の正しい語句・式を選んでその記号を解答欄に記入しなさい。正しい語句・式が無い場合は“無し”と記入しなさい。なお、 x は平衡位置からの変位を表す。



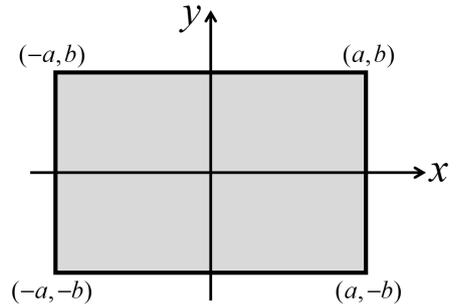
- (1) $v=1$ の準位の波動関数は [(a) 偶関数である, (b) 奇関数である]。
(2) $v=2$ の準位の波動関数は [(a) 偶関数である, (b) 奇関数である]。
(3) 調和振動子のポテンシャルにおいて、エネルギー準位の間隔 ($\Delta E = E_{v+1} - E_v$) は、[(a) v が大きくなるにつれて広がる, (b) v が大きくなるにつれて狭くなる, (c) v が大きくなるにつれて解離極限に収束していく]。
(4) k の値が小さくなるとエネルギー準位の間隔 (ΔE) は [(a) 大きくなる, (b) 小さくなる]。
(5) 第1励起状態にある粒子の存在確率分布関数は [(a) 偶関数である, (b) 奇関数である]。
(6) 調和振動子として束縛された粒子の波動関数 $\Psi_v(x)$ の境界条件は、[(a) $\Psi_v(x) = \Psi_v(x+2\pi)$, (b) $\Psi_v(-\infty) = \Psi_v(\infty) > 0$, (c) $\Psi_v(-\infty) = \Psi_v(\infty) = 0$] である。

化学一問題用紙4

[II]-b 以下の問いに答えなさい。解答に必要な物理量があれば定義してから使うこと。

問1. 右図のような2次元の四角形の井戸 $V(x,y)$ に閉じ込められた質量 m の粒子について、以下の問いに答えなさい。ただし、 $V(x,y)$ は下記の通りであるとする。

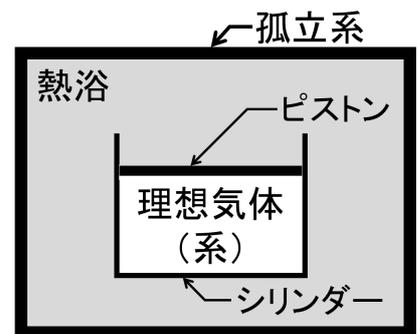
$$V(x,y) = \begin{cases} 0 & (-a \leq x \leq a, -b \leq y \leq b) \\ \infty & (\text{上記以外の領域}) \end{cases}$$



- (1) 井戸内の粒子の基底状態の波動関数 $\Psi(x,y)$ を書きなさい。
- (2) ゼロ点エネルギー E_0 を表す式を書きなさい。
- (3) $a > b$ の場合の第1励起状態のエネルギー E_1 を表す式を書きなさい。
- (4) $a > b$ の場合に、以下に挙げた外部からの摂動ポテンシャル (a)~(l) で生じる遷移を考える。これらのポテンシャルの1次摂動で基底状態から第1励起状態への遷移が許容なポテンシャルを以下の (a)~(l) の中から全て選び、解答欄に書きなさい。ただし、 α, β は正の実数であり、外部からのポテンシャルの加わる領域は $-a \leq x \leq a, -b \leq y \leq b$ である。

- | | | | |
|----------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|
| (a) αx | (b) αy | (c) $\alpha x + \beta y$ | (d) $\alpha x^2 + \beta y$ |
| (e) $\alpha x + \beta y^2$ | (f) αxy | (g) $\alpha x^2 y$ | (h) αxy^2 |
| (i) $\alpha x^2 y^2$ | (j) $\alpha x^3 y^2$ | (k) $\alpha x^2 y^3$ | (l) $\alpha x^3 y^3$ |

問2. 右図のように、孤立系の中に熱浴と接している容器に入った 1.00 mol の理想気体(以後、“系”と呼ぶ)がある。容器の容積はピストンにより変化できるようになっている。最初、系は 373 K, 100 kPa の状態にあり、この系に熱浴から 200 kPa の一定圧力をかけて、温度を一定に保ったまま系の圧力が 200 kPa になるまで圧縮した。なお、孤立系は、その外部との熱・仕事・物質のやり取りは無い。また熱浴の体積は系に比べて十分に大きいものとする。以下の問いに答えなさい。解答には計算の過程も記すこと。

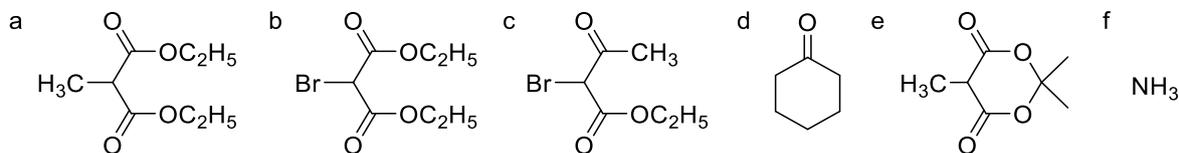


- (1) 系の内部エネルギー変化 ΔU (J) を求めなさい。
- (2) 系になされた仕事 w (J) を求めなさい。
- (3) 熱浴が得る熱 q_{bath} (J) を求めなさい。
- (4) 熱浴のエントロピー変化 ΔS_{bath} (J K^{-1}) を求めなさい。
- (5) 系のエントロピー変化 ΔS_{sys} (J K^{-1}) を求めなさい。
- (6) 孤立系のエントロピー変化 ΔS_{iso} (J K^{-1}) を求めなさい。

化学一問題用紙5

[III]-a 次の(1)~(3)の問いに答えなさい。

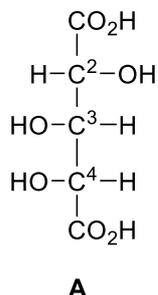
(1) 以下の化合物 a~f を pK_a 値の大きい順に並べなさい。答えは記号で書きなさい。



(2) 次の表は分子式 $C_4H_8O_2$ であらわされる化合物の 1H NMR スペクトルに関する情報である。この化合物の構造式を書きなさい。

ピーク	化学シフト (δ)	ピーク面積比	カップリング形状
A	1.12 ppm	3	三重線
B	2.30 ppm	2	四重線
C	3.72 ppm	3	一重線

(3) Fischer 投影式で書いた化合物 **A** に関して以下の(ア)~(オ)の問いに答えなさい。

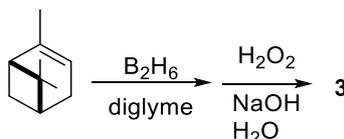
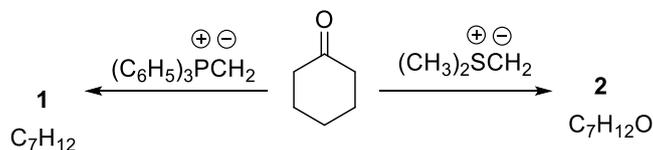


- (ア) 化合物 **A** の鏡像体を Fischer 投影式で書きなさい。
- (イ) 化合物 **A** には不斉中心炭素が何個あるか。
- (ウ) 化合物 **A** の C^2 の炭素の立体配置を *RS* 表示で示しなさい。
- (エ) 化合物 **A** の立体配置異性体のうち光学不活性なものをすべて Fischer 投影式で書きなさい。
また、このように不斉中心をもちながら光学不活性な化合物を何と呼ぶか。
- (オ) 化合物 **A** のモノメチルエステルには立体配置異性体が何個存在するか。

化学一問題用紙6

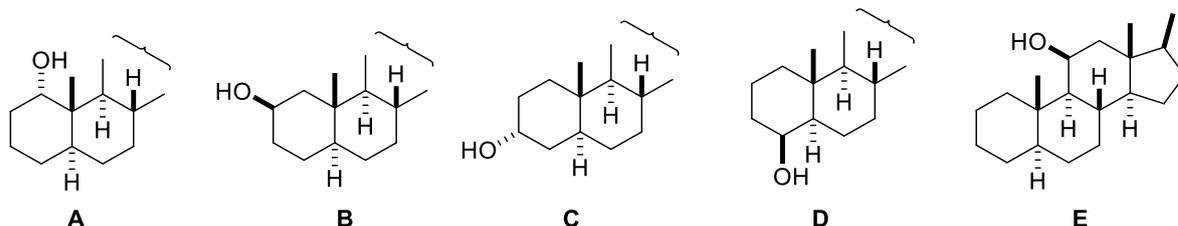
[III]-b 以下の (1) および (2) の問いに答えなさい。

(1) 次の反応の生成物 **1**, **2** および **3** の構造式を書きなさい。生成物が立体異性体をもつ場合は立体化学も含めて書くこと。

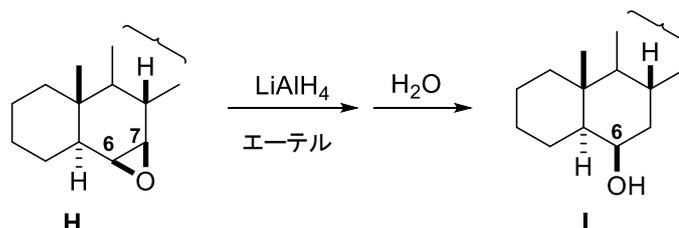
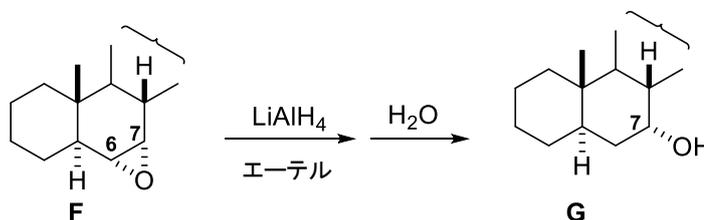


(2) ステロイド類の反応に関して以下の(ア)および(イ)の問いに答えなさい。なお、化合物 **E** 以外については **A** 環, **B** 環のみ描いてあり **C** 環と **D** 環は省略してある。

(ア) 以下の化合物 **A**~**E** のヒドロキシ基のクロム酸酸化において反応速度の大きい順に並べ、理由を説明しなさい。



(イ) 次の水素化アルミニウムリチウムとの反応において、化合物 **F** は 7 位にヒドロキシ基をもつ化合物 **G** を与え、化合物 **H** は 6 位にヒドロキシ基をもつ化合物 **I** を与える。この位置および立体選択性を説明しなさい。



化学一問題用紙7

[IV]-a 以下の問いに答えなさい。

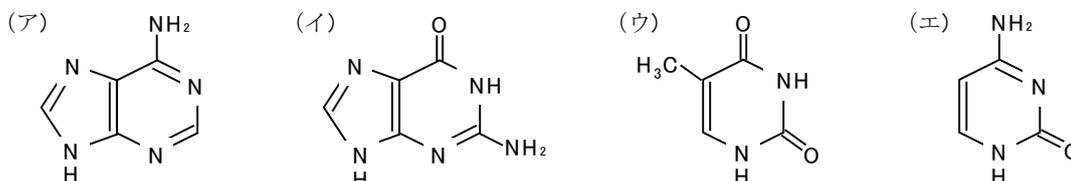
酸素貯蔵タンパク質であるミオグロビンから補欠分子族であるヘムを抜き取るためには水溶媒と有機溶媒を用いた溶媒抽出が利用される。ここで、水相に存在するヘムの全モル濃度を $[A]_w$ 、有機相におけるモル濃度を $[A]_o$ とすると、分配比 D は次の式で与えられる。

$$D = \frac{[A]_o}{[A]_w}$$

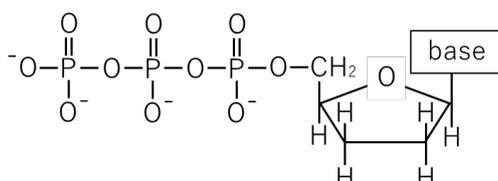
分配比を $D = 50.0$ とすると、 1.00×10^{-5} mol のミオグロビンを含む水相 20.0 cm^3 に対して (1) 有機溶媒 20.0 cm^3 で 1 回、あるいは (2) 有機溶媒 10.0 cm^3 で 2 回抽出した場合に、それぞれ何%のヘムが抽出されるか求めなさい。計算の過程も示すこと。ただし、溶質であるタンパク質およびヘムの体積は考慮しないものとする。

[IV]-b 以下の問いに答えなさい。

問 1. DNA が二重らせん構造を作るとき、より安定な塩基対を形成するグアニンとシトシンの構造はそれぞれ (ア) ~ (エ) のどれか、記号で答えなさい。



問 2. サンガー法は、DNA 塩基配列を解読するために広く使われてきた手法である。この手法において、解析試料の組成として必要な化合物は、ddNTP (N は DNA に含まれる 4 種類の塩基を表す) である。以下に示した ddNTP の構造に着目して、この手法の原理を簡潔に説明しなさい。このとき、「プライマー」「DNA ポリメラーゼ」「dNTP」「ddNTP」の語句を使用すること。



問 3. 問 2 の反応で、ddNTP の添加濃度を誤り、規定より過剰に入れてしまった。このとき、DNA 配列の解読にはどのような影響がもたらされると予想されるか、簡潔に説明しなさい。

化学一問題用紙8

[IV]-c タンパク質分子のフォールディングに関する以下の問いに答えなさい。

多くのタンパク質分子は、変性構造 (U) から、天然構造 (F) へ自発的にフォールディングすることが知られている。もし (ア) F へ行き当たるまですべてのコンフォメーションをランダムに試すとすると、膨大な時間を要すると考えられる。そこで、決まった中間構造を通る経路の存在が示唆された。実際、U から出発し、局所的な二次構造が数ミリ秒以内に形成し、続く数百ミリ秒で (イ) 三次構造がではじめ、数秒以内で最終的な F となることが実験的に確認されている。

一方、化学平衡論的にも、例えばシトクロム *c* では、変性剤を少量加えた場合などに U や F とは異なる中間的な構造が生じることが知られている。この構造状態は (ウ) モルテングロビュール (MG) と呼ばれ、フォールディング経路中に存在する中間構造と類似していることが報告されている。シトクロム *c* の F 構造は、C 末端領域に α ヘリックスを有しているが、MG およびフォールディング中間体の双方で、(エ) このヘリックス構造が実際に存在することが核磁気共鳴 (NMR) 法で確認されている。

問 1. 下線 (ア) について、アミノ酸残基数が 100 のタンパク質が、すべての可能なコンフォメーションを試すのに要する時間を計算しなさい。計算過程も示すこと。ただし、二面角 ϕ, ψ が取り得る値はそれぞれ 3 種、二面角の転移 1 回に要する時間は 1×10^{-13} 秒とする。

問 2. 下線 (イ) の構造安定化に寄与する相互作用を 1 つ挙げ、安定化する理由を説明しなさい。

問 3. 下線 (ウ) の構造の特徴を、U および F との違いがわかるよう説明しなさい。

問 4. 下線 (エ) について、MG においてどのような NMR 測定結果が出れば確認できるか説明しなさい。
