

来年度以降実施される入学試験の形式を示すための参考資料として作成されたものであり，内容に関する問い合わせは一切受けつけません。

神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験模擬問題

## 化学

試験時間 180分

表紙を除いて7ページあります。

問題 [I] ～問題 [VI] すべてに，解答しなさい。

必要ならば以下の数値を使いなさい。

気体定数	$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
ボルツマン定数	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
プランク定数	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
光速	$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
アボガドロ定数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
電子の質量	$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
陽子の質量	$m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
電気素量	$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

[I] 以下の問いに答えなさい。

問 1. 主量子数が 5 の電子殻が収容できる最大電子数を答えなさい。

問 2. 同周期の元素では、原子番号が大きい元素ほどイオン化エネルギーが増加する傾向があるが、Cr (原子番号 24) の第 2 イオン化エネルギーは Mn (原子番号 25) のそれより大きい。理由を説明しなさい。

問 3. VSEPR モデルを用いて  $\text{SO}_3^{2-}$  イオンの構造を予測し、立体構造がわかるように図示しなさい。結合は線で描き、硫黄原子上に孤立電子対があればそれも表示しなさい。さらに、この分子が属する点群を答えなさい。

問 4. 化学式が  $[\text{MA}_4\text{BC}]$ ,  $[\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}]$ ,  $[\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2]$  のいずれかで表される八面体型錯体のうち、幾何異性体が 3 個存在するものはどれか、化学式で示しなさい。なお配位子 A, B, C は球として扱い、その形状は考慮しないこととする。さらに、その錯体の異性体のうち、配位子 A どうしがトランス位にないものをすべて図示しなさい。立体構造がわかるように描きなさい。

問 5. Co(III) を中心金属とする金属錯体は、一般に置換不活性である。理由を説明しなさい。

問 6. Cs と Au を反応させると、黄色のイオン結晶 ( $\text{CsAu}$ ) が生成する。これは、Au がヨウ素と同程度の電気陰性度を持つためである。 $\text{CsAu}$  の結晶構造は、塩化ナトリウム型構造または塩化セシウム型構造のいずれかであり、単位格子の一辺の長さは 424 pm である。どちらの構造が妥当かを考えて、この結晶における  $\text{Au}^-$  のイオン半径を有効数字 3 けたで求めなさい。考え方も記しなさい。この結晶における  $\text{Cs}^+$  のイオン半径は 174 pm とする。構成イオンはいずれも剛体球として考えるものとする。

[II] 以下の問いに答えなさい。

問1. 気体の圧縮について以下の問いに答えなさい。解答に必要となる物理量があれば、それらを表す記号を自分で定義しなさい。

- ① 1モルの理想気体の温度  $T$  を一定に保って始体積  $V_i$  から終体積  $V_f$  まで可逆圧縮するとき、気体に対してなされる仕事  $W$  を求めなさい。解答だけでなく求める過程を式を使って記しなさい。
- ② 状態方程式  $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$  にしたがうファンデルワールス気体がある。 $p$  と  $V_m$  は気体の圧力とモル体積であり、 $a$  と  $b$  は気体ごとに定まる定数である。この気体 1モルの温度  $T$  を一定に保って始体積  $V_i$  から終体積  $V_f$  まで可逆圧縮するとき、気体に対してなされる仕事  $W$  を求めなさい。解答だけでなく求める過程を式を使って記しなさい。

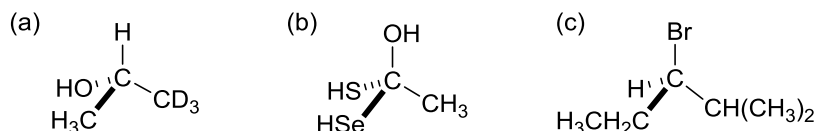
問2. 平衡反応  $A + B \rightleftharpoons C$  について考える。298 K で初期濃度  $[A]_0 = [B]_0 = 0.100 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[C]_0 = 0 \text{ mol L}^{-1}$  の条件で反応させたところ、平衡状態では  $[C] = 0.0600 \text{ mol L}^{-1}$  となった。この反応はエンタルピー変化  $\Delta H = -33.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  の発熱反応である。ここで、活量係数は 1 とする。

- ① 298 K での平衡定数  $K$  を有効数字 3 桁で求めなさい。
- ② 323 K での平衡定数  $K'$  を有効数字 3 桁で求めなさい。 $\Delta H$  は一定とする。
- ③ 323 K で  $[A]_0 = [B]_0 = 0.100 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $[C]_0 = 0 \text{ mol L}^{-1}$  の条件で反応させたとき、平衡状態での  $[C]$  を有効数字 3 桁で求めなさい。

[III] 以下の問いに答えなさい。

問1. ジクロロシクロブタンの異性体のうち、シクロブタン骨格をもつ異性体の構造を鏡像異性体を含めすべて書きなさい。

問2. 下に示す(a)~(c)の化合物の絶対立体配置を *RS* 表記法で命名する際の、不斉中心炭素上の四つの置換基の優先順位をそれぞれ答えなさい。また、それぞれの化合物の絶対立体配置を *RS* 表記法で答えなさい。



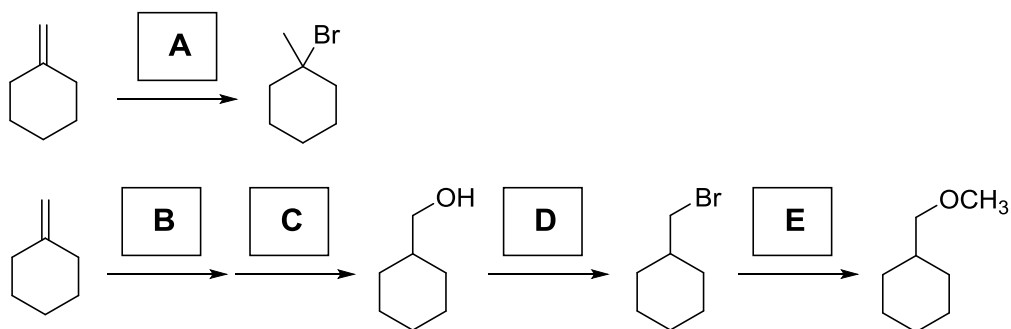
問3. 次の化合物を塩基性が高い順に、記号で並べかえなさい。

(a) NaOH, (b) NH<sub>3</sub>, (c) CH<sub>3</sub>OH, (d) PhNH<sub>2</sub>

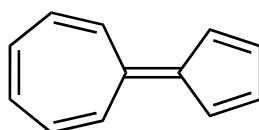
問4. 次の化合物を沸点が高い順に、記号で並べかえなさい。

(a) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, (b) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, (c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, (d) CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H

問5. 以下の反応式の空欄 **A**~**E** に適切な反応剤を化学式で答えなさい。ただし、反応剤は一つとは限らない。

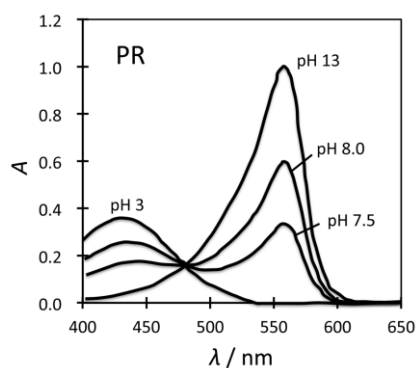


問6. 次の炭化水素は、非常に大きな双極子モーメントをもつ。その理由を説明しなさい。



[IV]以下の文章を読んで、問1～4に答えなさい。ただし、すべての溶質の活量係数は1とし、濃度を用いて計算してよい。

pH 指示薬のフェノールレッド (PR) の吸収スペクトルの pH 変化を右図に示す。480 nm 付近に、pH を変化させても吸光度が変化しない  が観察された。このことは、計測した pH 領域において  であることを示唆している。



ここで、PR が酸型 HX の酸解離平衡 ( $\text{HX} \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{H}^+$ ) を示すと考えると、ある波長での吸光度  $A$  は  の法則により次式で与えられる。

$$A = \text{input } d$$

ただし、 $\epsilon_{\text{HX}}$  および  $\epsilon_{\text{X}^-}$  はそれぞれ HX と  $\text{X}^-$  のモル吸光係数(単位:  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )、 $[\text{HX}]$  および  $[\text{X}^-]$  はモル濃度を示す。なお、光路長は 1 cm とした。

さらに、 $c = [\text{HX}] + [\text{X}^-]$ 、HX の分率を  $\alpha = [\text{HX}]/c$  とすると、 $A$  は次式で与えられる。

$$A = \text{input } e$$

この式が示すように、pH が変化して  $\alpha$  が変わっても、 $\epsilon_{\text{HX}} = \epsilon_{\text{X}^-}$  が成り立つ  の波長では吸光度は pH によらず一定値となる。

問1. 空欄  および  に当てはまる語句を答えなさい。

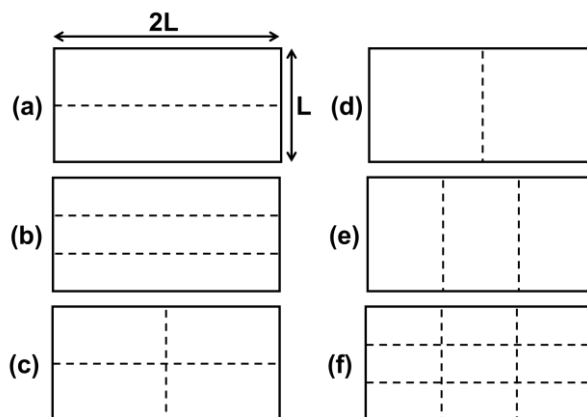
問2. 空欄  に当てはまる文言を答えなさい。

問3. 空欄  および  に当てはまる数式を答えなさい。

問4. 波長 550 nm において、pH 13 と pH 3 での吸光度は、それぞれ 1.0 と 0.0 であった。この結果と pH 8.0 での吸光度 ( $A = 0.60$ ) を用いて、PR の酸解離指数 ( $\text{p}K_{\text{a}}$ ) の値を求めなさい。ただし、pH 13 で PR は完全解離とみなしてよい。

[V] 以下の問いに答えなさい。

問1. 質量の粒子が右図に示す2次元の長方形(辺の長さの比が2:1)の井戸に閉じ込められている。点線はエネルギー固有状態の節を表す。状態(a)~(f)をエネルギーの低い順に解答欄に並べなさい。複数の状態が同じエネルギーを持つ場合はその旨を記すこと。



問2. 以下の(1)~(9)の各記述の中で、下線部に誤っている記述があったら例にならって訂正し、下線部に誤りが無い場合は「無し」と解答欄に記入しなさい。

(例) ナフタレン分子は炭素原子10個と水素原子10個からなる。

答) 炭素原子10個と水素原子8個

(1) ポテンシャルの無い1次元の自由粒子のエネルギー準位(ただし、エネルギー $>0$ )は縮退している。

(2) 1次元のポテンシャルの井戸に閉じ込められた粒子の準位のエネルギーは、量子数に比例して増加する。

(3) 1次元のポテンシャルの井戸に閉じ込められた粒子の零点エネルギーは、井戸の幅に比例して高くなる。

(4) 調和ポテンシャルに閉じ込められた粒子の零点エネルギーはバネ定数に比例して増加する。

(5) 半径 $R$ の円周上に閉じ込められた粒子(質量 $m$ )の零点エネルギーは零である。

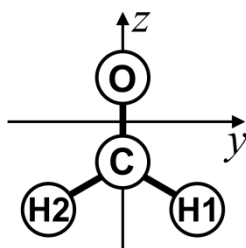
(6) 水素分子イオン(気相)の内部エネルギーは電子の運動のみで決まる。

(7) メチル基のCH伸縮振動とCH変角振動を比較すると、変角振動の方が振動周波数が高い。

(8) 水分子同士の分子間振動と水分子の分子内振動を比較すると、分子間振動の方が振動周波数が高い。

(9) 1,1-ジクロロエチレン分子の基準振動の数は13である。

問3. ホルムアルデヒド( $\text{H}_2\text{CO}$ )分子について以下の問いに答えなさい。ここで、 $\text{H}_2\text{CO}$  分子の座標は右図のようにとり、面外方向を  $x$  軸とする。分子は  $C_{2v}$  点群に属する。



$C_{2v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x; R_y$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y; R_x$

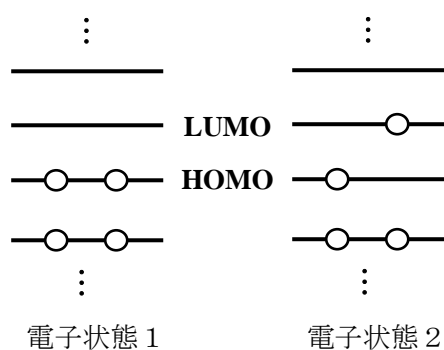
① HOMO と LUMO の分子軌道の波動関数が次式で表されるとする。

$$\Psi_{\text{HOMO}}^{\text{MO}} = -0.18\phi_{2p_y(\text{C})} + 0.85\phi_{2p_y(\text{O})} - 0.35\phi_{1s(\text{H1})} + 0.35\phi_{1s(\text{H2})}$$

$$\Psi_{\text{LUMO}}^{\text{MO}} = 0.73\phi_{2p_x(\text{C})} - 0.68\phi_{2p_x(\text{O})}$$

このとき、それぞれの既約表現を答えなさい。

② 電子配置が右図で与えられる電子状態1と電子状態2があるとき、電子状態1から電子状態2への光吸収遷移が許容かどうか、理由と共に答えなさい。なお、どちらの電子状態も一重項状態である。遷移が許容である場合は遷移モーメントの方向についても答えなさい。



[VI] 以下の問いに答えなさい。

問1. 次の(1)～(3)の文章を読み、以下の問い①～②に答えなさい。

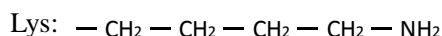
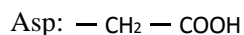
(1) DNA は二本のポリヌクレオチド鎖からなる。ポリヌクレオチド鎖中の各塩基はもう一本の鎖の塩基と(ア)結合により塩基対をなす。相補的な塩基対の組み合わせとしてはアデニン塩基と(イ)塩基, および(ウ)塩基と(エ)塩基がある。

(2) (i) 天然のタンパク質は, 20 種類の標準アミノ酸が(オ)結合と呼ばれる共有結合により連結したものである。タンパク質は立体構造を形成するものが多く, 二次構造として代表的なのは(カ)と(キ)である。

(3) グルコースは, 解糖系においてピルビン酸まで分解され, それと共に ATP や NADH の形でエネルギーが取り出される。ピルビン酸は好気条件では(ク)複合体の働きによってアセチル-CoA へ変換される。その後(ケ)サイクルで酸化され, 1 分子のアセチル-CoA から 2 分子の(コ)が生じ, それと共に 3 分子の NADH, 1 分子の FADH<sub>2</sub>, 1 分子の GTP がエネルギーとして取り出される。一方, (2) 嫌気条件においてピルビン酸は(サ)という過程をとる。酵母では(サ)が進むと(コ)と(シ)と NAD<sup>+</sup> が産生し, 筋肉中では(ス)と NAD<sup>+</sup> が産生する。

①空欄(ア)から(ス)に適する語句を答えなさい。

②下線部(i)と同じ様式でアミノ酸 3 残基が結合した Asp-Ala-Lys の pH 7 における構造式を電離状態に留意して示しなさい。なお, Asp と Lys の側鎖は以下のとおりである。



問2. 以下の問い①～③に答えなさい。

①新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) やインフルエンザウイルスの不活化にはアルコールが有効とされるが, その理由について説明しなさい。

②ある細胞において, ATP, ADP, 無機リン酸の濃度はそれぞれ 3.0, 0.81, 4.0 mM である。この細胞の 37℃ における ATP 加水分解のギブズエネルギー変化  $\Delta G$  を計算しなさい。ただし, ATP が ADP へ加水分解される際の生化学的標準ギブズエネルギー変化  $\Delta G^\circ$  は  $-31 \text{ kJ mol}^{-1}$  とし, 計算式も示すこと。

③以下の語句(i)と(ii)について説明しなさい。

(i) 酵素

(ii) セントラルドグマ