

令和3・4年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

無機化学

試験時間 12:30－13:50（80分）

問題〔I〕～問題〔II〕に解答しなさい。

表紙を除いて3ページあります。

各ページに氏名（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。

この線より下に氏名を書いてはいけません

[I] 以下の問いに答えなさい。

問 1. 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 2. H_2O , CO , Cl^- を、配位子場が弱いものから強いものになるよう、左から順に並べなさい。

問 3. 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 4. 塩化マンガン(II)四水和物の結晶は薄いピンク色だが、塩化コバルト(II)六水和物の結晶は濃赤紫色である。これらの物質の d-d 遷移の吸収強度が顕著に異なる理由を説明しなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

問 5. NiCl_4^{2-} は正四面体型の配位構造を持ち、常磁性である。この錯体は何個の未対電子を持つか答えなさい。さらに、この錯体の d 軌道のエネルギー準位図を描き、電子配置を示しなさい。電子のスピンを向きを上向きあるいは下向きの矢印で示しなさい。それぞれの d 軌道の名称も図中に書き込むこと。なお Ni は 10 族元素である。

問 6. フェリ磁性体とはどのような磁性体かについて、簡潔に説明しなさい。

[II] イオン結晶に関する以下の問いに答えなさい。

問 1. 螢石型構造におけるカチオンの配列は、単純立方構造、体心立方構造、面心立方構造、および六方最密充填構造のどれに等しいか答えなさい。また、この構造におけるアニオンの配位数を答えなさい。

配列：

配位数：

問 2. 塩化ナトリウム型構造および塩化セシウム型構造では、どちらのマーデルング定数が小さいかを答えなさい。理由も述べなさい。

問 3. Cs と Au を反応させると、黄色のイオン結晶 (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。

(A) この物質は水と激しく反応する。水との反応を化学反応式で書きなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

(B) 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 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 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。

問 4. 塩化アンモニウムの結晶は、室温では塩化ナトリウム構造を持つが、温度変化によって、結晶構造の変化を伴う相転移を起こす。このような相転移の確認に用いることができる、分光学的手法ではない測定手法を 2 種類あげなさい。さらに、それぞれの測定によって相転移がどのように観測されるかを簡潔に説明しなさい。

① 測定手法：

説明：

② 測定手法：

説明：

令和3・4年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

物理化学

試験時間 12:30－13:50 (80分)

問題 [I] ～問題 [II] に解答しなさい。

表紙を除いて3ページあります。

各ページに氏名（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。

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	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
アボガドロ定数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
光速度	$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
電気素量	$e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
プランク定数	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$

この線より下に氏名を書いてはいけません

〔 I 〕 純物質の相転移に関する以下の文章を読み、問いに答えなさい。

横軸を温度 T ，縦軸を圧力 p とした相図において，液相と気相の境界線に沿って起こる状態変化は式(1)のように記述できる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{\Delta_{\text{vap}}V} \quad (1)$$

ここで， $\Delta_{\text{vap}}S$ は蒸発エントロピー， $\Delta_{\text{vap}}V$ は蒸発に伴うモル体積の変化である。理想気体を仮定し，蒸発エンタルピーを $\Delta_{\text{vap}}H$ とすると，式(2)が得られる。

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad (2)$$

問 1．式(1)から式(2)を導出しなさい。用いた近似についても説明すること。

問 2．相境界が交差する三重点近傍では，気相-固相の境界線は気相-液相の境界線より急勾配になることを，式(2)を用いて示しなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

問 3. $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 100°C における水の蒸発エンタルピーを 40.6 kJ mol^{-1} とする。式(2)を用いて、 80°C における水の蒸気圧を有効数字 2 桁で求めなさい。蒸発エンタルピーは温度によらず一定とし、水蒸気は理想気体と考えてよい。計算過程も記述すること。

[II] ^{12}CO 分子の基準振動波数が 2200 cm^{-1} であるとして、以下の問いに答えなさい。

問 1. 調和振動子を仮定し、 $^{12}\text{C}-\text{O}$ 結合のゼロ点振動エネルギーを J mol^{-1} 単位で求めなさい。

問 2. ^{12}C を ^{13}C に置換した場合、ゼロ点振動エネルギーは何倍になるかを有効数字 2 桁で求めなさい。力の定数は変化しないと仮定してよい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

問3. 1000 K における $^{12}\text{C}-\text{O}$ 結合の振動分配関数 q^v および振動基底状態の占有率を有効数字 2 桁で求めなさい。調和振動子を仮定し、各準位は縮退していないものとする。

問4. ^{12}CO と ^{13}CO が遷移状態で開裂する反応における速度論的同位体効果を、アイリングの式を使って定量的に考察しなさい。反応温度は 300 K, 透過係数は 1 とする。解答に必要な物理量があれば、それらを表す記号をすべて各自で定義して答えなさい。

令和3・4年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

有機化学

試験時間 12:30－13:50 (80分)

問題 [I] ～問題 [II] に解答しなさい。

表紙を除いて2ページあります。

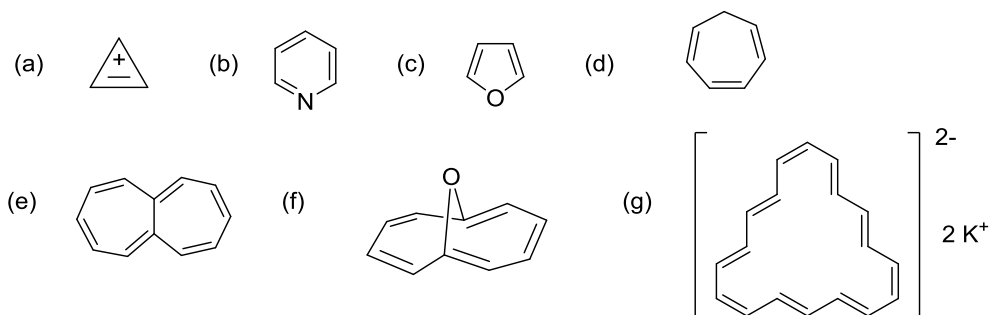
各ページに氏名（用紙上端）と受験番号（用紙下端）を記入しなさい。

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。

この線より下に氏名を書いてはいけません

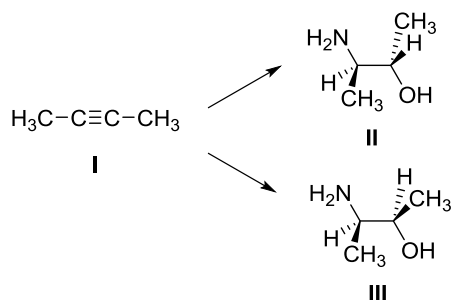
[I] 次の問いに答えなさい。

問1. 下の分子のうち芳香族化合物をすべて選びなさい。



--

問2. アルキンⅠから化合物ⅡおよびⅢを立体選択的に合成する方法を書きなさい。ただし、エナンチオマーを作り分ける必要はない（ラセミ体でよい）。

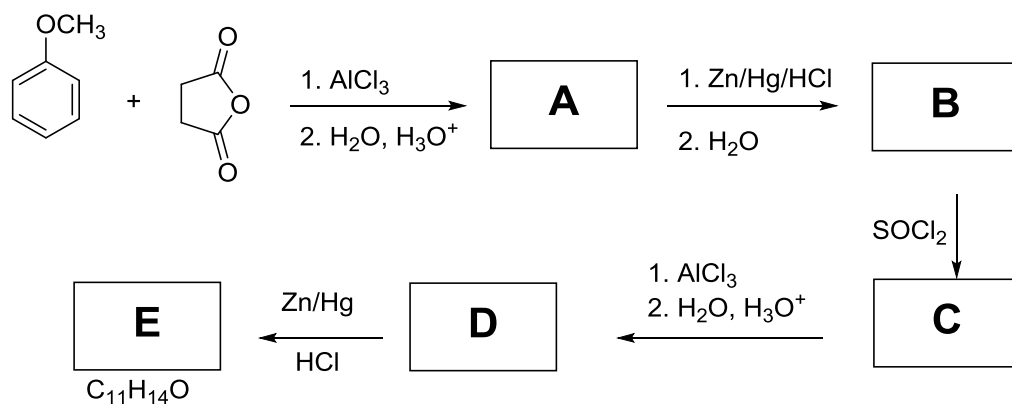


Ⅱ	
Ⅲ	

この線より下に氏名を書いてはいけません

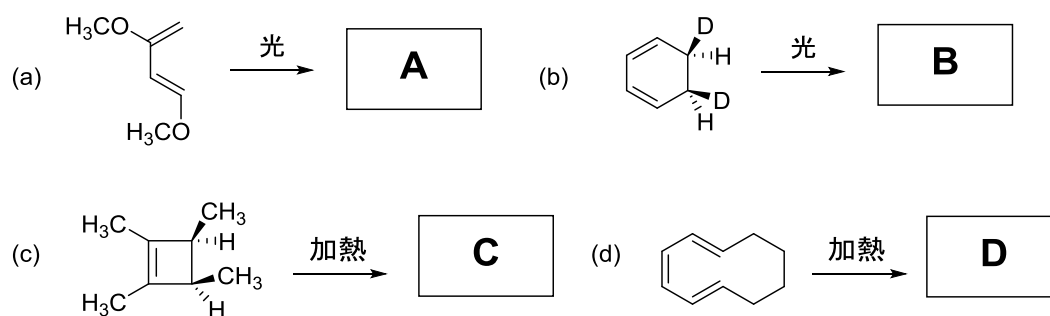
〔II〕 次の問いに答えなさい。

問 1. 下のスキームにおいて化合物 **A**～**E** の構造式を書きなさい。



A	B	C	D	E

問 2. 次の反応で得られる主生成物 **A**～**D** の構造式を書きなさい。



A	B	C	D

令和3・4年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

分析化学

試験時間 12 : 30 – 13 : 50 (80分)

問題 [I] ～問題 [II] に解答しなさい。

表紙を除いて2ページあります。

各ページに氏名（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。

各問題中、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。

気体定数を R 、絶対温度を T 、ファラデー定数を F とする。

容量モル濃度の単位は $M = \text{mol dm}^{-3}$ であり、溶液の温度は $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ とする。

この線より下に氏名を書いてはいけません

[I] 0.0050 mol の Cu^{2+} と 0.030 mol のエチレンジアミン(en と略す) を水に溶かして 1.0 dm^3 にした。溶液中で生成する Cu(en)^{2+} と Cu(en)_2^{2+} の全生成定数は、それぞれ $\log \beta_1 = 10.48$, $\log \beta_2 = 19.55$ である。以下の問 1 と問 2 に答えなさい。ただし、副反応は考えなくてよい。

問 1. 金属イオンの全濃度 $C_M (= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu(en)}^{2+}] + [\text{Cu(en)}_2^{2+}])$ を $C_M = [\text{Cu}^{2+}] \times Q_L$ と表したとき、 Q_L を β_1 , β_2 , $[\text{en}]$ を用いて示しなさい。結果だけでなく、式の導出過程も示すこと。

問 2. 優先化学種を Cu(en)_2^{2+} と仮定して、 $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Cu(en)}^{2+}]$, $[\text{Cu(en)}_2^{2+}]$ の値を計算し、この仮定と矛盾しないことを示しなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

〔II〕以下の問1と問2に答えなさい。

問1. 0.010 M の AgNO_3 水溶液に銀電極を入れて平衡電極電位 $E (= E^\circ + (RT/F) \ln[\text{Ag}^+])$ を測定したところ、標準水素電極 (SHE) に対して 0.68 V であった。この AgNO_3 水溶液に NaCl を $[\text{Na}^+] = 0.020\text{ M}$ になるまで加えたとき、平衡電極電位は何 V になるか求めなさい。ただし、 AgCl の溶解度積は $K_{\text{sp}} = 1.7 \times 10^{-10}\text{ M}^2$ 、 $RT/F = 0.0257\text{ V}$ である。

問2. 以下の用語を全て用いて、原子吸光法の原理と特徴について説明しなさい。

フレイム式、原子化、吸収スペクトル、中空陰極ランプ、選択性、定性分析

令和3・4年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

量子化学

試験時間 12:30－13:50（80分）

問題 [I] に解答しなさい。

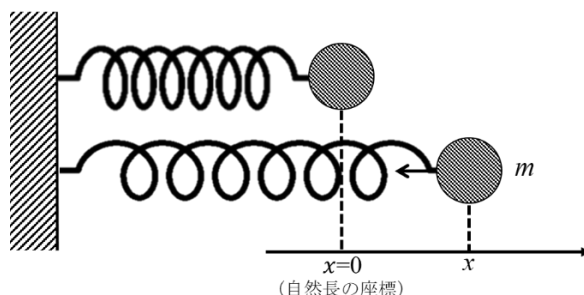
表紙を除いて3ページあります。

各ページに氏名（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。

この線より下に氏名を書いてはいけません

[I] 質量 m のおもりがばねで壁とつながっている。ばね定数を k ，自然長からの伸びを x としたとき，分子振動のモデルとして重要な一次元調和振動子について以下の問いに答えなさい。



問 1. 質点の運動に関して，ニュートンの運動方程式を x ， m ， k を用いて書きなさい。

問 2. $t=0$ で $x=a$ ， $\frac{dx}{dt}=0$ の条件で，問 1 で答えた方程式を解きなさい。

問 3. 問 2 の条件において， $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ として全エネルギーを m ， ω ， a を用いて表しなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

問4. 図の一次元調和振動子について量子力学的なハミルトニアン $\hat{H}$ を書きなさい。ただしポテンシャル項は m , ω , x を用いて表しなさい。

問5. エネルギー固有値を E , $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h はプランク定数)とする。無次元化された変数 $\xi = \alpha x$

(ただし $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$) および $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ を用いて、一次元調和振動子のシュレーディンガー方程式は以下のようになる。

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0 \quad \cdots \textcircled{1}$$

この方程式に関して、 $\psi \propto e^{c\xi^2}$ が、 $|\xi| \rightarrow \infty$ における漸近解であることを示し、定数 c の値を求めなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

問 6 . ① の方程式において, $\psi = F(\xi)e^{c\xi^2}$ とすると, $F(\xi)$ についての方程式は

$\frac{d^2 F}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dF}{d\xi} + (\lambda - 1)F = 0$ に従う。導いた方程式の解を $F(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \xi^n$ と置き, C_n についての漸化式を求めなさい。

問 7 . $F(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \xi^n$ が, 量子数 N に対応する係数 C_N までの有限の項数であるとき, 問 6 で得られた漸化式から, エネルギー E_N を N , $\hbar$, ω を用いて導出しなさい。導出過程も示しなさい。

令和3・4年度 神戸大学大学院理学研究科 化学専攻 入学試験問題

生物化学

試験時間 12 : 30 – 13 : 50 (80分)

問題 [I] ～問題 [II] に解答しなさい。

表紙を除いて3ページあります。

各ページに氏名（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。

必要ならば以下の数値を使いなさい。

気体定数	$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
ファラデー定数	$F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
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	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

この線より下に氏名を書いてはいけません

[I] 抗体に関する次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。

高等動物では、病原体は免疫系により外からの侵入者として認識されて破壊される。このうち、体液性免疫は、感染した細菌やウイルスの細胞外活動に対抗する最も有効な仕組みで、(a) 細胞で作られる抗体（または免疫グロブリン）と呼ばれるタンパク質群が作用する。抗体で最も一般的なものは IgG と呼ばれるタンパク質であり、その全体構造は Y 字型で、抗原を認識する部位は Y 字型の腕の先に存在するドメインである。このドメイン中の 3 つの (b)ループ構造には、IgG 間における (c)アミノ酸配列の違いが集中的に現れる。抗体は、(d) による相互作用で抗原と結合し、その解離定数は $10^{-4} \sim 10^{-10} \text{ M}$ で、酵素と基質のミカエリス定数 (K_M) と同程度かより小さい。

問 1. (a) に適切な用語を入れなさい。

問 2. 下線部(b)の構造の特徴を説明しなさい。

問 3. 下線部(c)によって IgG にもたらされる機能の特徴を説明しなさい。

問 4. (d) にあてはまる適切な語句を 3 つ答えなさい。

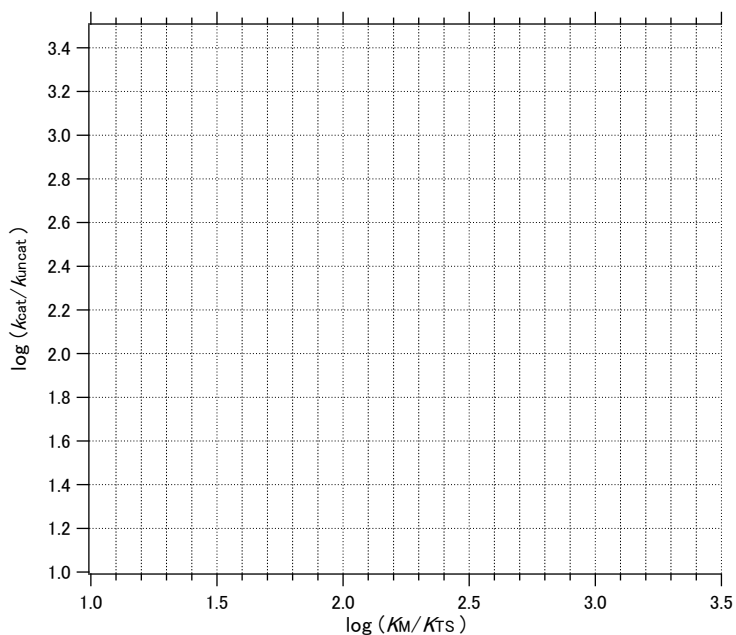
問 5. 通常、抗体は触媒活性を持たないが、適当な抗原を用いると酵素と同様の触媒活性を持たせることができ、これを触媒抗体と呼ぶ。ある基質 S が生成物 P へと変化する過程で遷移状態 $S^\ddagger$ を経るとして、S, P, $S^\ddagger$ のどれを抗原とした抗体を作成すれば触媒抗体となりうるか、理由とともに説明しなさい。

この線より下に氏名を書いてはいけません

問6．問5の条件を満たす抗原を結合させたタンパク質を用いてマウスを免疫することで、加水分解反応を触媒する4種類のモノクローナル抗体A～Dを得ることができた。それぞれの酵素反応の速度論解析を一定温度で行ったところ、下表のようになった。

モノクローナル抗体	k_{cat} (min^{-1})	K_{M} (μM)	$k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}}$	$K_{\text{M}}/K_{\text{TS}}$
A	0.145	50	895	900
B	0.037	14.2	254	342
C	0.046	5.8	281	381
D	0.008	2.5	56	60

ここで、 k_{cat} は触媒定数、 k_{uncat} は触媒非存在下での速度定数、 K_{TS} は抗体と $\text{S}^\ddagger$ の解離定数である。縦軸に $\log(k_{\text{cat}}/k_{\text{uncat}})$ を、横軸に $\log(K_{\text{M}}/K_{\text{TS}})$ をプロットしたグラフを示し、ここからわかることを説明しなさい。



この線より下に氏名を書いてはいけません

[II] 植物の明反応に関する次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。計算の過程についても示すこと。
植物の非循環的電子伝達系における明反応は、(1) 光のエネルギーを使って水分子 (H_2O) を酸化し、酸素分子 (O_2) とプロトン (H^+) に分解すると同時に、(2) その時に生ずる電子が光合成電子伝達系の非循環経路において NADP^+ を還元して NADPH を生じさせる。このときに関係する半反応と生化学的標準酸化還元電位はそれぞれ次式のようなになる。



問 1. 植物の明反応において 1 モルの酸素を発生させる時の (a) 標準還元電位差 ΔE° および (b) 標準自由エネルギー変化 ΔG° を計算しなさい。ただし、それぞれの単位を V および kJ mol^{-1} で表すこと。

(a)

(b)

問 2. クロロフィル *a* は赤色光のエネルギーを吸収するのに適した吸収帯を持っており、その吸収帯ピークは 680 nm である。(a) 1 モル相当数の光子 ($\lambda = 680 \text{ nm}$) が持つエネルギーを計算しなさい。ただし、単位を kJ mol^{-1} で表すこと。(b) また、この光のエネルギーを利用して、明反応を駆動し、1 モルの酸素を発生させるためには最低でも何モル相当の光子が必要か計算しなさい。

(a)

(b)

問 3. 植物の明反応が進行すると H^+ 濃度がチラコイド内腔において上昇し、その後 ATP が産生される。この葉緑体で起こる ATP 産生反応の名称を答えなさい。また、この ATP 産生反応と、ヒトのミトコンドリアで起こる ATP 産生反応との類似点と相違点について説明しなさい。

反応名：

類似点：

相違点：