

2022・2023 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—13:00 (180 分)

以下の注意事項を熟読すること

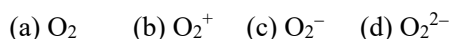
- ・問題[I]～問題[VI]に解答しなさい。
 - ・表紙を除いて問題用紙が7ページ，解答用紙が9ページあります。
 - ・解答用紙の各ページには，氏名（用紙上端）と受験番号（用紙下端）を記入しなさい。受験番号を誤って記入すると採点の対象とならないことがあります。
 - ・この表紙と問題用紙の裏面を下書き用紙として使いなさい。
-

化学一問題用紙1

[I] 以下の問いに答えなさい。必要があれば、図を用いてもよい。

問1. 電子親和力と電気陰性度の相違を簡潔に説明しなさい。

問2. 以下の(a)~(d)の結合長の長さの順を解答欄に記号で答えなさい。



問3. 化学式 [MA₃B₃] (M: 金属, A, B: 配位子) であらわされる八面体六配位金属錯体の幾何異性を解答欄の例にならいうべて描きなさい。

問4. 対称操作のうち、三次元の結晶のみに存在するものを二種類答えなさい。さらに、それぞれについて一つ例を挙げ、具体的な操作を説明しなさい。

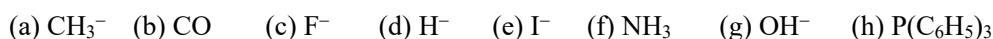
問5. 真性半導体の電気伝導率 (σ) と温度 (T) の関係式として正しいものを、以下の選択肢から記号で答えなさい。ただし、 E_g はバンドギャップ、 k_B はボルツマン定数、 σ_0 は温度に依存しない係数である。

(a) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_g}{2k_B T}\right)$ (b) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right)$ (c) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{2E_g}{k_B T}\right)$

(d) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$ (e) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)$ (f) $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2E_g}{k_B T}\right)$

問6. 八面体六配位 Cu(II)錯体の多くは正方ひずみ構造をとる。その理由を結晶場理論の観点から説明しなさい。

問7. (1) 以下の(a)~(h)の配位子は、(I) π 供与体、(II) π 受容体、(III) σ 供与体のいずれに分類されるか、それぞれ解答欄に記号で答えなさい。



(2) (1)の分類をふまえ、COが強配位子場配位子である理由を説明しなさい。

問8. 塩化ナトリウム型構造を持つ3d遷移金属酸化物に関わる性質を下表に示す。MnOの格子エンタルピーが小さい理由を説明しなさい。ただし、Mnイオンは高スピン状態であり、いずれの酸化物においてもO²⁻のイオン半径は同一とする。

3d 遷移金属酸化物	VO	MnO	NiO
格子エンタルピー (kJ mol ⁻¹)	3913	3810	4071
金属の族	5	7	10
金属イオン半径 (pm)	79	67	69

化学一問題用紙 2

[II]-a 熱力学に関する以下の問いに答えなさい。必要なら気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いなさい。

問 1. (1) メタノール 2.00 mol が沸点において蒸発する時のエントロピー変化を求めなさい。ここでメタノールの沸点 $64 \text{ }^\circ\text{C}$ における蒸発エンタルピー変化は $\Delta_{\text{vap}}H = 35.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。導出の過程も書きなさい。

(2) トルートの規則を説明しなさい。

(3) メタノールはトルートの規則に従うかどうか答えなさい。その理由も説明しなさい。

問 2. 定温定圧下で 2 種類の理想気体 A および B を 1.00 mol ずつ混合した場合のエントロピー変化 $\Delta_{\text{mix}}S$ とエンタルピー変化 $\Delta_{\text{mix}}H$ を求めなさい。ここで、A と B は互いに反応しないものとする。導出の過程も書きなさい。

[II]-b 反応速度定数の温度依存性について以下の問いに答えなさい。必要なら気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いなさい。

問 1. 温度 T における反応速度定数 k を、頻度因子 A 、活性化エネルギー E_a 、気体定数 R を用いて表しなさい。

問 2. ある反応の $40 \text{ }^\circ\text{C}$ での反応速度定数は $20 \text{ }^\circ\text{C}$ での反応速度定数の 2.00 倍であった。問 1 の結果に基づいてこの反応の E_a を求めなさい。ここで、 A は温度に依存しないものとする。導出の過程も書きなさい。

問 3. 反応速度定数は遷移状態理論から以下の式

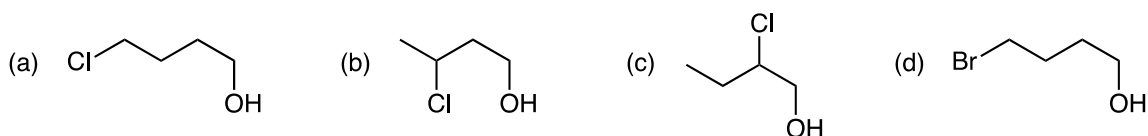
$$k = \kappa \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G}{RT}\right) \quad (1)$$

で表すこともできる。ここで、 κ は透過係数、 k_{B} はボルツマン定数、 h はプランク定数、 $\Delta^\ddagger G$ は活性化ギブズエネルギーである。この(1)式を用いて活性化エンタルピー $\Delta^\ddagger H$ および活性化エントロピー $\Delta^\ddagger S$ を求める方法にアイリングプロットがある。この方法を式とグラフを用いて説明しなさい。

化学一問題用紙3

[III] 以下の問いに答えなさい。

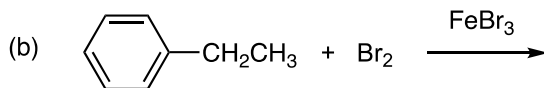
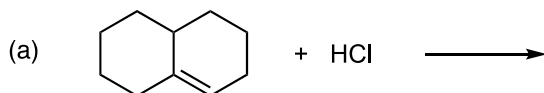
問1. 次の化合物を酸性度の高いものの順に記号で並べなさい。



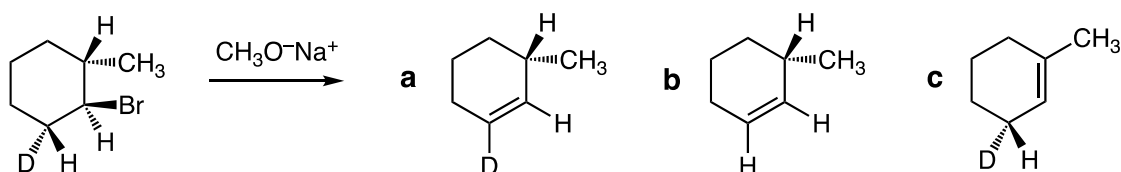
問2. 下記の化合物は有機合成の溶媒として用いられる。プロトン性溶媒, 非プロトン性極性溶媒 (より高い比誘電率を示すもの), 無極性溶媒として分類される溶媒を記号で二種ずつ選びなさい。

- (a) 水, (b) アセトン, (c) メタノール, (d) ベンゼン, (e) クロロホルム,
(f) テトラヒドロフラン, (g) ヘキサン, (h) アセトニトリル, (i) ジメチルスルホキシド,
(j) ジクロロメタン

問3. 次の反応(a)および(b)で得られる主生成物を答えなさい。



問4. 次の重水素化された化合物が, E2 機構による脱臭化水素反応によって与える生成物を **a~c** から選びなさい。またその生成物が主として得られる理由を説明しなさい。

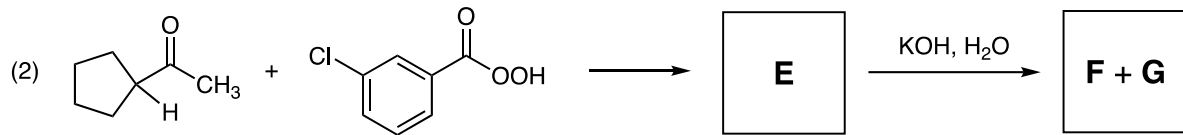
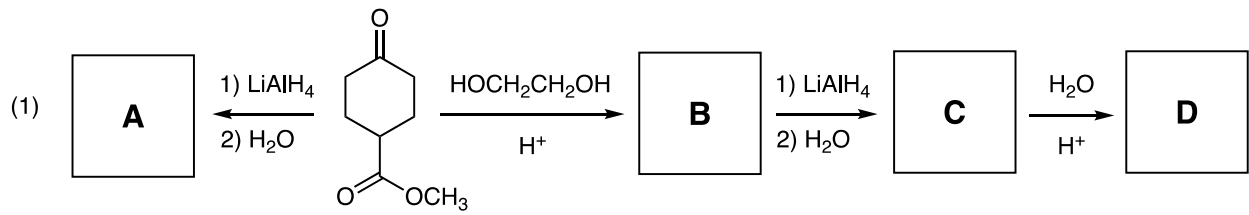


問5. 次のデータおよび各種スペクトルから化合物の構造を推定しなさい。

- 融点: 134~135 °C, 元素分析値 (%): C, 67.02; H, 7.31; N, 7.82
- IR スペクトル (cm^{-1}): 3290, 3050, 2950, 1660, 1590, 1500
- ^1H NMR スペクトル (ppm): $\delta = 1.38$ (3H, 三重線), 2.12 (3H, 一重線), 4.00 (2H, 四重線), 6.83 (2H, 二重線), 7.41 (2H, 二重線), 7.91 (1H, 幅広い一重線)
- MS スペクトル: m/z 179 (M^+)

化学一問題用紙4

問6. 下の反応スキーム(1)と(2)において、化合物 A~G の構造式を答えなさい。



化学一問題用紙5

[IV]-a ある物質の質量の5回の測定値は、1071, 1045, 1053, 1049, 1047 (単位は mg) であった。以下の問いに答えなさい。

問1. 信頼水準95%での Q 検定を用いて、測定値 1071 mg を異常値として棄却してよいかの判定を過程も示しながら行いなさい。なお、測定回数5の場合、この信頼水準での Q の臨界値は0.710である。

問2. 問1の判定に基づいて、導出の過程も示しながら測定結果を平均値±標準偏差として答えなさい。

[IV]-b 金属イオン M と配位子 L の水溶液を混ぜ合わせた際にできる錯体 ML_n の組成を連続変化法により調べる。 M と L の初濃度をそれぞれ a, b とし、生成する錯体 ML_n の平衡濃度を x とする。この方法では、 $a + b = c$ (一定) となる条件で a を連続的に変化させて、 x を吸光度測定などにより調べる。 n は $dx/da = 0$ となるときの a と b の比 b/a と等しくなる。以下の問いに答えなさい。

問1. 生成する錯体 ML_n の全生成定数を β とする。副反応が起こらないとき、 a, b, x, n, β の間の関係を正しく表す式を以下の4つの選択肢①-④から選びなさい。

① $x = \frac{\beta}{(a-x)(b-x)^n}$ ② $x = \beta(a-nx)(b-x)$

③ $x = \beta(a-x)(b-nx)^n$ ④ $x = \beta(a-x)(b-x)^n$

問2. 右図は $c = 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の条件で a/c を 0.0 から 1.0 まで 0.1 ずつ変化させて ML_n の吸収極大波長での吸光度を調べた結果である。測定では光路長 l が 1.00 cm のセルを用いた。

この実験結果より $dx/da = 0$ である時の吸光度 A は 0.447 であった。この吸光度の値と図から決定される n の値を用いて錯体 ML_n の全生成定数 β を求めなさい。ただし、測定波長では錯体 ML_n のみが吸収を示し、そのモル吸光係数 ϵ は $1.79 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ とする。

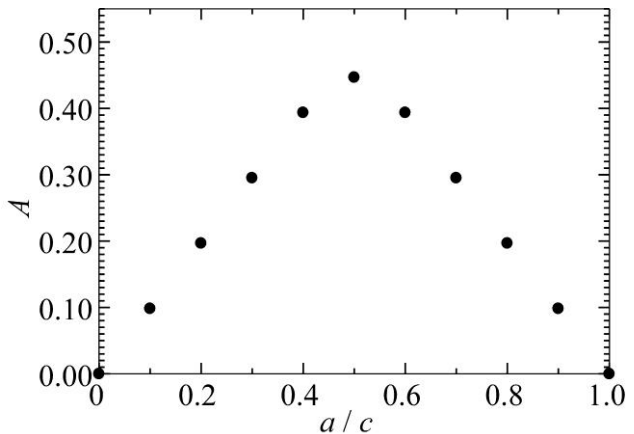


図. 混合比(a/c)と吸光度の関係

問3. 問1で選択した式の a による微分を用いて、 n が $dx/da = 0$ となるときの a と b の比 b/a と等しくなることを証明しなさい。

化学一問題用紙6

[V]-a 以下の問いに答えなさい。

問1. リチウム分子 (Li_2) とセシウム分子 (Cs_2) とでは、ボルン・オッペンハイマー近似を適用した場合に、より近似が成り立つのはどちらと考えられるか。理由も含めて答えなさい。

問2. 分子の振動運動のポテンシャル $V(x)$ が、調和振動子 (バネモデル) のポテンシャルで近似できる条件を説明しなさい。さらに $V(x)$ とバネ定数 k の関係を示しなさい。ただし、 x は平衡長からのズレを表す。

[V]-b 半径 L の円の内側に閉じ込められた粒子 (質量 m_0) のシュレディンガー方程式は、平面極座標 (r, θ) を用いて(1)式で表される。ただし、円の内側のポテンシャルは零としている。以下の問いに答えなさい。ただし、 $\hbar = h/2\pi$ であり、 h はプランク定数である。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \Psi(r, \theta) = E \Psi(r, \theta) \quad (1)$$

問1. 波動関数 $\Psi(r, \theta)$ を r と θ を使って変数分離して、 r と θ に対してそれぞれ独立な微分方程式を求めなさい。

問2. 波動関数 $\Psi(r, \theta)$ の境界条件を書きなさい。

問3. 粒子の動径方向が $r = r_0$ (ただし、 $0 < r_0 < L$) の一定値に束縛されている場合、波動関数の一つとして $\Psi_m(r_0, \theta) = A e^{im\theta}$ ($m = \dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots$) が挙げられる。この粒子の持つエネルギーを求めなさい。導出の過程も分かるように書きなさい。

化学一問題用紙 7

[VI]-a 解糖に関する次の文章を読み、以下の問いに答えなさい。ただし、アデノシン三リン酸(ATP)の加水分解反応の生化学的標準状態におけるギブズエネルギー変化 ΔG° を $-30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、気体定数 R を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

解糖の第三段階では、ATP と基質であるフルクトース 6-リン酸 (F6P) がホスホフルクトキナーゼ (PFK) に結合し、フルクトース 1,6-ビスリン酸 (FBP) とアデノシン二リン酸 (ADP) が生成する。

- 問 1. F6P のリン酸化によって FBP が生成する際の ΔG° が $+13.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ の場合、解糖の第三段階の反応全体の ΔG° を計算しなさい。
- 問 2. 37°C の心筋においては 問 1 の反応のギブズエネルギー変化 ΔG は $-25.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。細胞内の ATP 濃度が ADP 濃度より 5 倍高い場合、FBP と F6P の濃度比 ($[\text{FBP}]/[\text{F6P}]$) を求めなさい。計算の過程も示すこと。
- 問 3. ATP が高濃度になると PFK の活性部位以外の部位に ATP が結合してリン酸化活性が変化する。このような現象を一般に何と呼ぶか答えなさい。
- 問 4. 単離精製した PFK の水溶液中における濃度を求める実験手法を 1 つ挙げて説明しなさい。

[VI]-b 酵素に関する以下の問いに答えなさい。気体定数 R を $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- 問 1. 37°C 、 $\text{pH } 7.0$ において、速度定数が $4.2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ である反応がある。酵素 A を加えたところ、速度定数が $6.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ に増加した。酵素 A は、活性化エネルギーをどれだけ低下させたか求めなさい。根拠となる計算式も示すこと。
- 問 2. 酵素 A がセリンプロテアーゼで、その触媒三残基 (catalytic triad) がセリン、ヒスチジン、アスパラギン酸である場合、これらの残基は問 1 の活性化エネルギーの低下にどう寄与しているか説明しなさい。ただし、イオン間相互作用の平均的エネルギー値を 86 kJ mol^{-1} とする。
- 問 3. 37°C で pH を 6.0 に低下させると、酵素 A の立体構造は保持されていたにもかかわらず、反応速度がほぼ半分に減少した。この理由を述べなさい。
- 問 4. 酵素 A を徐々に加熱し 70°C とした後 37°C に戻した溶液を加えて反応速度を計測したところ、速度定数は $7.8 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ となった。この結果について説明し、その要因を 1 例あげて述べなさい。
-