

受験番号：_____

令和 7 年度兵庫県立大学大学院工学研究科
(博士前期課程)
応用化学専攻入学試験問題

選択科目

(問題冊子)

解答は問ごとに解答用紙に記入すること。
解答スペースが足りない場合は用紙の裏面に記入せよ。

9 問中 6 問を選んで解答すること。

問題 1 高分子材料に関する下の問いに答えよ。答えは解答欄へ記入すること。

【1－1】

（1）次の高吸水性ゲルの記述について、空欄①～④に当てはまる語句を答えよ。

高吸水性ゲルは、高分子を三次元的に架橋することで形成され、高い吸水能力を持つ材料である。架橋点の（ ① ）によりゲルの「かたさ」や「やわらかさ」が変化し、用途に応じた特性が調整可能である。架橋点が共有結合で構成されているゲルを（ ② ）と呼び、水素結合やイオン性相互作用、また高分子鎖の絡み合いによって架橋点が形成されるゲルを（ ③ ）と呼ぶ。代表的な高吸水性ポリマーとして、（ ④ ）、ポリビニルアルコール、セルロースにカルボキシメチル基を導入したカルボキシメチルセルロースなどが挙げられ、衛生用品や医療、農業分野で広く利用されている。

（2）次のバイオマテリアルの記述について、空欄①～④に当てはまる語句を答えよ。

バイオマテリアルは、生体との相互作用を考慮して設計された高分子材料であり、医療や工業など多岐にわたる分野で活用されている。力学特性と成形加工に優れ、安価である（ ① ）は、ディスポーザブルシリンジなどの医療機器材料に使用される代表的な高分子材料として使われている。 $-O-(C=O)-O-$ 結合を有する（ ② ）は、透明性と耐衝撃性に優れているため、透析器のハウジングや入れ歯の材料として用いられている。アクリル樹脂であるポリメタクリル酸メチルは、硬質コンタクトレンズの眼科用材料として広く使用されている。生体の結合組織を構成するタンパク質である（ ③ ）は、酵素処理を経て人工皮膚に用いることができる天然高分子である。

（ ④ ）は多糖類で、結合組織や関節液の構成成分として存在し、変形性関節症を改善するための注入剤として使用されている。

【1－2】

（1）以下の文章の空欄①～⑥に当てはまる語句を答えよ。同じ言葉を複数回用いても良い。

高分子のリサイクルは、使用しなくなった高分子（廃高分子）の構造を保ったまま再成形して再利用する（ ① ）リサイクル、廃高分子を化学的に化学原料やモノマーに変換する（ ② ）リサイクル、廃高分子の燃焼熱を有効利用する（ ③ ）リサイクルの3つに大別され、①は同一製品の原料に使用する（ ④ ）リサイクル、一段格下げされた分野の製品原料に使用する（ ⑤ ）リサイクルに区別される。なお、ガス化、コークス炉原料化は我が国においては（ ⑥ ）リサイクルに分類される。

（2）リサイクルにおいて、資源採取から廃棄にいたるまでの製品（あるいはサービス、システム等）の全過程における環境 負荷を科学的、定量的、客観的に総合評価する手法をなんと呼ぶか。

（3）以下の文章について設問に答えよ。原子量は $H=1.0$, $C=12$, $O=16$ として計算せよ。

活性汚泥を含む水系培養液中でポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL: $(C_6H_{10}O_2)_p$)の粉末 1.00g を生分解させたところ、30 日間で 1.50g の酸素が消費された。なお、PCL を含まない参照培養液中における酸素消費量は 0.12g であった。

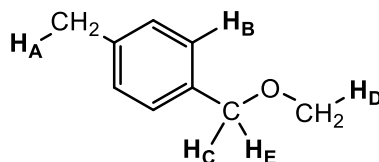
① PCL を分解するのに必要な理論酸素要求量は何 g か。有効数字 2 桁で答えよ。計算過程は示さなくて良い。

② このときの PCL の生分解度は何%か。計算過程は示さなくて良い。

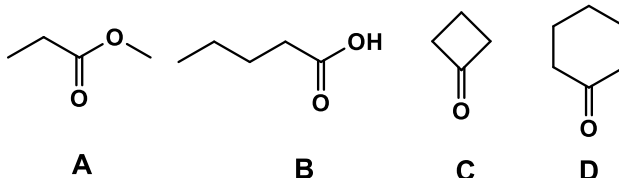
問題2 有機化合物の分光測定について以下の問1～5に答えよ。原子量は $C = 12$ 、 $H = 1$ 、 $O = 16$ を利用せよ。

【2-1】(a) 右の化合物の 1H NMR スペクトルを測定した。4つの太字の水素 $H_A \sim H_D$ の化学シフト値が大きい順に並べよ。 $H_A \sim H_D$ の水素原子表記と不等号で解答してよい。

(b) H_C と H_E の水素は、ホモトピック、エナンチオトピック、ジアステレオトピックのいずれの関係か。

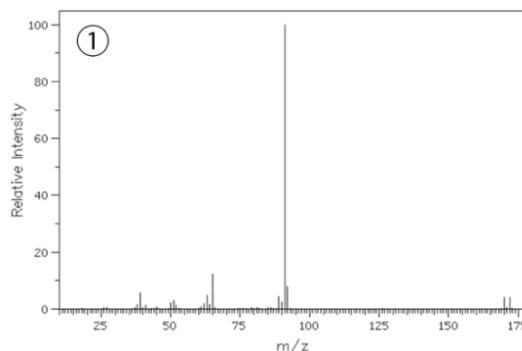


【2-2】4つの化合物（**A-D**）の赤外吸収（IR）スペクトルを液膜法で測定した。カルボニル基の伸縮振動の吸収波数が大きい順に化合物を並べよ。化合物 **B** は水素結合で二量体を形成している。



【2-3】化合物 **A** を濃度 2.0×10^{-4} mol/L の溶液として、1 cm の光路長のセルを用いて紫外可視分光光度計で測定したところ、ある波長で4%の光が透過した。この化合物のこの波長における吸光度とモル吸光係数を計算せよ。（ $\log 4$ を 0.60 として計算せよ）（有効数字2桁）

【2-4】図①は臭化ベンジル（ C_7H_7Br ）の質量スペクトルである。(a) $m/z = 91$ のピークに観測されたイオンの構造式を示せ。(b) $m/z = 170$ と $m/z = 172$ に約 1:1 の強度比でピークが見られるが、これはなぜか説明せよ。

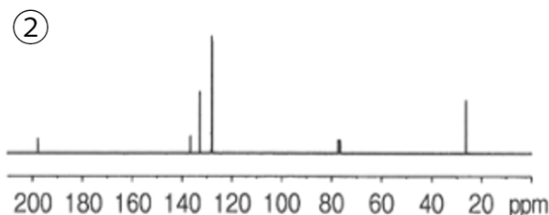


【2-5】(a) 分子式 $C_{10}H_{12}O$ の化合物 **A** と化合物 **B** の 1H NMR スペクトルを測定した。次のスペクトルデータから推定される構造式を示せ。

化合物 **A** : 1H NMR: δ (ppm) 2.14 (3H, s), 2.62 (2H, t, $J = 7.4$ Hz), 3.03 (2H, t, $J = 7.4$ Hz), 7.06-7.33 (5H).

化合物 **B** : 1H NMR: δ (ppm) 1.02 (3H, t, $J = 7.4$ Hz), 2.46 (2H, q, $J = 7.4$ Hz), 3.60 (2H, s), 7.11-7.36 (5H).

(b) 図②は分子式 C_8H_8O の化合物 **C** について、水素をデカップリングして得られた ^{13}C NMR スペクトルである。推定される構造式を示せ。また、測定に使用した溶媒は何と考えられるか。



化合物 **C** : ^{13}C NMR: δ (ppm) 26.4, 77.4, 77.0, 76.6, 128.0, 128.3, 132.9, 136.7, 197.9.

問題 3 答えは解答欄へ記入すること

【3－1】 次の各ポリマーを重合で合成するとき、モノマーとなる化合物の化学構造を示しなさい。

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| (1) ポリメタクリル酸エチル | (2) ポリエチレン |
| (3) ポリアクリロニトリル | (4) ポリ(α -メチルスチレン) |
| (5) ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) | (6) ポリプロピレン |

【3－2】 アニオン重合に関する以下の問いに答えよ。

- (1) n -ブチルリチウムを開始剤に使用したときの、スチレンのアニオン重合の開始過程がわかるように化学反応式を示しなさい。
- (2) ナトリウムとナフタレン（ナトリウムナフタレニド）を開始剤に使用したときの、スチレンのアニオン重合の開始過程がわかるように化学反応式を示しなさい。
- (3) α -シアノアクリル酸エチル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチルをアニオン重合性の高いものから、順にならべなさい。また、順番の理由を説明しなさい。
- (4) アニオン重合がラジカル重合に比べて 2 分子停止反応が起こりにくい理由を説明しなさい。
- (5) 重合がリビング重合であることを確認するための 3 つの方法を説明しなさい。

問題 4 以下の問に答えよ。

【4－1】 4 種類の塩基のうちアデニンの含量が 10%の二本鎖 DNA とアデニンの含量が 20%の二本鎖 DNA の同条件下の T_m 値はどちらが高いか？その理由も合わせて答えよ。

【4－2】 次の文章を読んで、空欄（A～E）に正しい語句を記入せよ。
真核生物は 3 種類の RNA ポリメラーゼを持ちそれぞれ異なる場所で異なるタイプの RNA を合成する。RNA ポリメラーゼ I は（A）で（B）を、RNA ポリメラーゼ II は（C）で（D）を、RNA ポリメラーゼ III は（C）で（E）を合成する。（B）、（D）、（E）のそれぞれがタンパク質の翻訳において重要な役割を担っている。

【4－3】 近年、生命科学と情報技術の融合により、インターネット上のツールを使用すれば、誰もが手軽にバイオインフォマティクスを利用できるようになっている。その一例として ExPASy Translate tool (<https://web.expasy.org/translate/>) などのタンパク質翻訳ツールがある。これらのサイトで RNA や DNA の核酸配列を入力すると「6 つのポリペプチド配列」が出力されるが、この理由を説明せよ。

問題 5 以下の問に答えよ。

【 5－1】

ゲル濾過クロマトグラフィーはタンパク質を精製する方法の一つである。このクロマトグラフィーの原理を説明せよ。

【 5－2】

SDS-PAGE (sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis) とはどのような技術なのか原理から説明せよ。

問題6 生物工学に関する下の問いに答えよ。答えは解答欄へ記入すること。

【6－1】 生物工学の歴史や方法論に関する問いに答えよ。

- (1) 近代細菌学の開祖の一人、フランスのルイ・パスツールは、フランスの主要な輸出品であったワインの腐敗現象を解明し、その対策として独自の滅菌法を開発した。この滅菌法を答えよ。
- (2) 寒天培地に微生物を植種するために使用する器具の名称を2つ答えよ。これらの器具は火焰に一旦くぐらせて滅菌して用いるのが一般的であったが、最近では滅菌済み使い捨て製品に代替されつつある。
- (3) 清酒製造では、1つの培養槽中で2種類の微生物が糖化・液化とアルコール発酵という2つの異なる発酵プロセスを同時に行う。この発酵様式を答えよ。
- (4) 微生物を用いた物質生産において固定化法が採用される場合が多いが、微生物の固定化法として、架橋法と包括法で使用される固定化材をそれぞれ1つ挙げよ。

【6－2】 グルコースの代謝に関わる下の問いに答えよ。

- (1) グルコースの代謝は、細胞の代謝を考える上で極めて重要であるが、広義の解糖系として、エムデン-マイヤーホフ経路（EM 経路）、エントナー-ドウドロフ経路（ED 経路）ともう一つ別の経路が知られている。この経路を答えよ。
- (2) (1)の EM 経路・ED 経路とは別の経路では、EM 経路の中間体を出発物質として、酸化段階及び非酸化段階を経て再び EM 経路の2つの中間体に合流する。これら2つの中間体を答えよ。
- (3) (1)の EM 経路・ED 経路とは別の経路の細胞における重要な役割を2つ挙げよ。

【6－3】 ある培養槽に微生物を少量植種し、好氣的回分培養を行った。培養スタート時点の菌数を a 個とし、これを t 時間[h]培養したところ、 n 回細胞分裂を繰り返して、細胞数が b 個に到達した。細胞の世代交代時間 G を a, b, t を用いて示せ。計算過程も記せ。ただし、 $\log_{10}2 = 0.301$ とし、必要であれば使用せよ。

問題 7 X線エネルギーと C, O, Ca の質量吸収係数との相関を下图に示す。図中, レントゲン撮影で用いる X 線の凡そのエネルギー位置を図示する。この図を用いて, レントゲン写真の撮影原理を説明しなさい。ただし, 説明文に「ランベルト-ベールの法則」の語句またはその数式を必ず用いること。

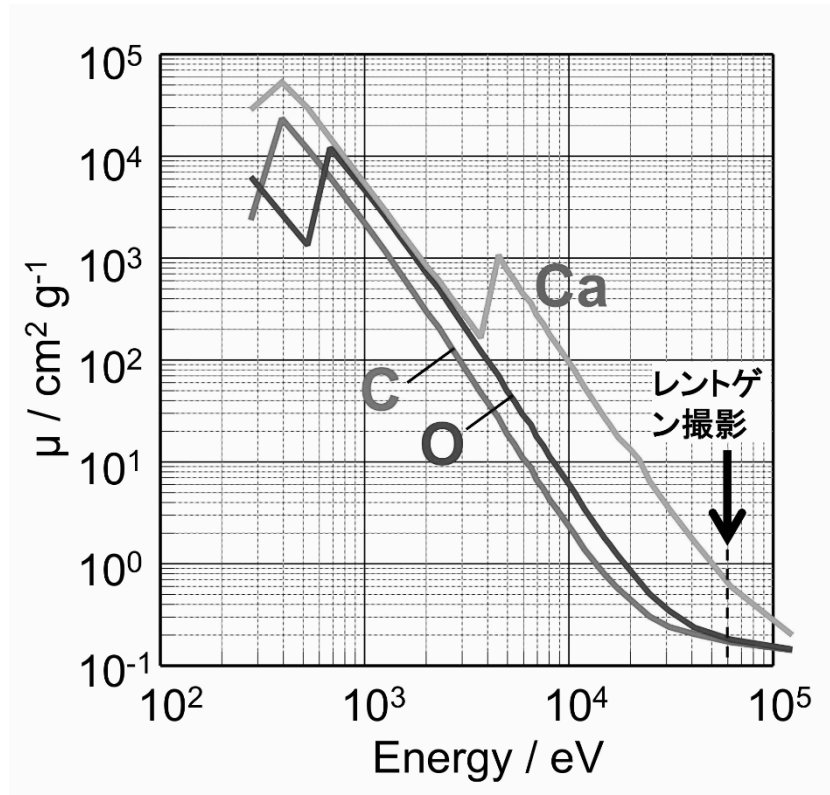


図 X線エネルギーと C, O, Ca の質量吸収係数 μ との相関。

問題用紙（選択科目： 問題 8）

問題 8 酸化物イオン伝導体膜によって隔てられた I、II の 2 室からなる酸素センサーについて以下の問いに答えよ。なお、I 室には酸素分圧が 0.21 atm の空気が入っている。また、気体定数 R は $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ファラデー定数 F は 96500 C mol^{-1} とし答えは解答欄へ記入すること。

【8－1】 酸素分子が酸化物イオンとなる還元反応の半反応式を書け。

【8－2】 ある温度 $T(\text{K})$ において酸化物イオン伝導体膜の両側に白金電極を張り付けたときに生じる I 室側を基準とした両極の電位差は、それぞれの酸素分圧（I 室は $P_{\text{O}_2}(\text{I})$ 、II 室は $P_{\text{O}_2}(\text{II})$ とせよ）を用いてどのように表すことができるか答えよ。なお、活量は分圧で置き換えられるものとし、【8－1】の反応の標準電位を E_0 として途中の考え方も記すこと。

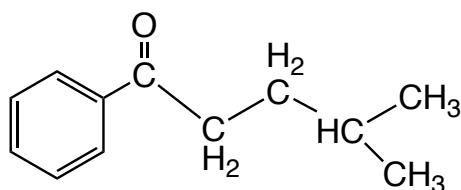
【8－3】 500 K において II 室に酸素濃度未知の気体を入れて I 室側を基準とした両極の電位差を測定したところ 49.6 mV が得られた。濃度未知の気体の酸素分圧を求めよ。

問題 9 答えは解答用紙へ記入すること。

【9-1】 次の文章は正しいか、間違っているか○か×で答えなさい。

- (1) 赤外線より紫外線の方が光子の振動数は低い。
- (2) 固体 NMR を測定した。測定後の試料は電磁波により分解しているので利用できない。
- (3) ベンゾフェノンのカルボニル基の n 軌道電子の $n\pi^*$ 遷移は許容遷移である。
- (4) アゾベンゼンに直線偏光を照射した際、分子がどの方向に向いていても、照射した光の吸収確率は同じである。
- (5) 光子が一つの分子を通過する時間は 1ns (ナノ秒) 程度である。
- (6) 励起 3 重項から光反応する化合物に、それが光吸収しない波長の光を用いて光反応させたい場合、その化合物にフェルスター機構でエネルギー移動できる化合物を混合すれば良い。
- (7) 蛍光は燐光より波長が長い。
- (8) 蛍光は燐光より寿命が長い。
- (9) 2,4-ヘキサジエンの熱または光によるペリ環化反応した時の生成物はどちらも同じ立体構造である。
- (10) 夕日が赤いのはレイリー散乱により赤色以外の光が空気に吸収されているためである。

【9-2】 下記化合物のベンゼン溶液に高圧水銀ランプを用いて紫外光を照射すると、原料の他に 3 種類の化合物が生成した。それらを化合物の生成反応機構とともに示せ。



受験番号：_____

解答用紙（選択科目：問題１）

【１－１】

(１)	①	②
	密度	化学ゲル
	③	④
	物理ゲル	ポリアクリル酸 ナトリウム

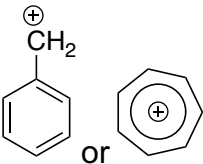
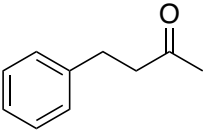
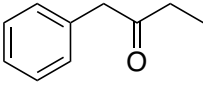
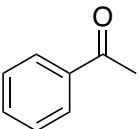
(２)	①	②
	ポリプロピレン	ポリカーボネート
	③	④
	コラーゲン	ヒアルロン酸

【１－２】

(１)	①	②	③
	マテリアル	ケミカル	サーマル
	④	⑤	⑥
	レベルマテリアル	ダウンマテリアル	ケミカル

(２)	ライフサイクルアセスメント
-----	---------------

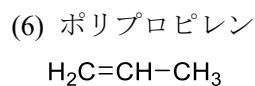
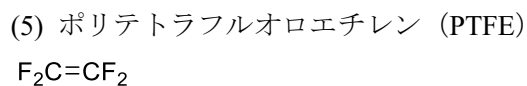
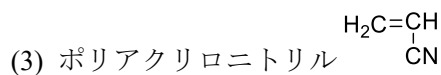
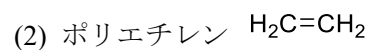
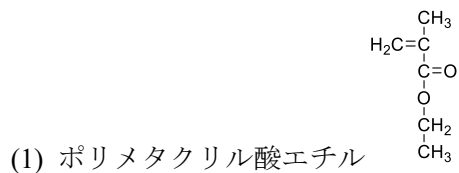
(３)	①	②
	<u>2.1</u> g	<u>66</u> %

【2－1】	(a) $H_B > H_C > H_D > H_A$	
	(b) エナンチオトピック	
【2－2】	$C > A > D > B$	
【2－3】	吸光度 $A = 1.4$ モル吸光係数 $= 7.0 \times 10^3$	
【2－4】	(a) 	(b) ^{79}Br と ^{81}Br の天然存在比が 約 1:1 であるため。
【2－5】	(a) 化合物 A 	化合物 B 
	(b) 化合物 C 	溶媒 重クロロホルム CDCl_3

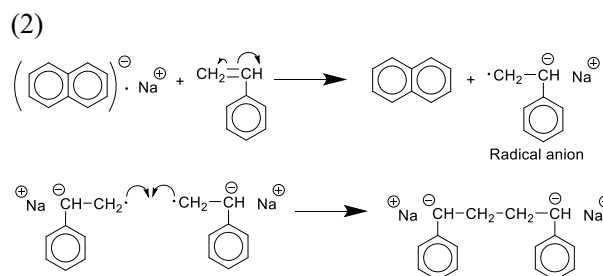
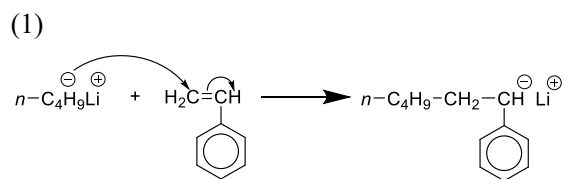
受験番号： _____

解答用紙（選択科目：問題3）

【3-1】



【3-2】



(3) α -シアノアクリル酸エチル > アクリロニトリル > MMA > スチレン

ビニル基 (C=C) に結合した置換基の電子吸引効果の大きいものほど、アニオン重合性が高くなる。

(4) 成長末端のアニオンの静電反発で、近づけないため

(5)

1. 分子量がコンバージョンに比例することを確認する
2. モノマーを完全に消費した後で、モノマーを添加して重合が再び始まるか調べる
3. 分子量分布がせまいことを確認する

受験番号： _____
解答用紙（選択科目：問題4）

【4－1】

解答例：

シャルガフの法則より、アデニン含量 10%の二本鎖 DNA とはアデニン・チミン塩基対の含量が 20%で、グアニン・シトシン塩基対の含量は 80%であることが分かる。同様に、アデニン含量 20%なら、グアニン・シトシン塩基対の含量は 60%である。アデニン・チミン塩基対よりグアニン・シトシン塩基対の方がスタッキングエネルギーが大きく、水素結合が 1 本多いため、グアニン・シトシン塩基対を多く含むアデニン含量 10%の DNA の方が T_m は高い。

【4－2】

記号	語句	記号	語句
A	核小体	D	mRNA（メッセンジャーRNA でも可）
B	rRNA（リボソーム RNA でも可）	E	tRNA（トランスファーRNA でも可）
C	核質		

【4－3】

解答例：

タンパク質への翻訳は 3 塩基を 1 アミノ酸に置き換える。従って核酸配列には 3 つの読み枠が存在する。その核酸配列に相補的な配列も考慮すると、 $3 \times 2 = 6$ 通りの読み枠があるため。

受験番号： _____

解答用紙（選択科目： 問題5）

【5－1】

固定相（ゲル）が多孔質のビーズから成るクロマトグラフィーであり、タンパク質などの分子をその大きさに分離する方法である。孔に出入りできる小さな分子は移動に時間が掛かり、孔に入れない分子は排除される。結果として、分子量が大きい順にカラムから溶出される。

【5－2】

タンパク質を分子量で分離する電気泳動法である。タンパク質を SDS で処理することにより変性させその分子量に比例したマイナス荷電をタンパク質に与える。電気泳動におけるタンパク質の移動度はタンパク質分子の半径に反比例するが、分子量とその半径はほぼ比例するため結果として、SDS で処理されたタンパク質の電気泳動中の移動度はポリアクリルアミドゲルのふるい効果だけに依存することになる。従って、分子量の小さい程移動度が速くなり、分子量の違いでタンパク質を分離できるようになる。

受験番号： _____
 解答用紙（選択科目：問題6）

【6－1】

番号	解 答	
(1)	低温殺菌法（パスツリゼーション）	
(2)	白金耳、コンラージ棒	
(3)	並行複（式）発酵	
(4)	架橋法	包括法
	グルタルアルデヒド、ビスマレイミドなど	ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、アルギン酸など

【6－2】

番号	解 答
(1)	ペントースリン酸経路
(2)	フルクトース-6-リン酸、グリセルアルデヒド-3-リン酸
(3)	☐ NADPH の供給 ☐ 核酸合成に必要なリボースの供給 ☐ C3 から C7 までの主要な炭素骨格物質の供給 でも可

【6－3】

解 答
計算過程 t 時間後の細胞数は $b = a \cdot 2^n$ と記述できる。 両片の対数をとると $\log_{10} b = n \log_{10} 2 + \log_{10} a$ 分裂回数 $n = (\log_{10} b - \log_{10} a) / \log_{10} 2 = (\log_{10} b - \log_{10} a) / 0.301$ 世代交代時間 $G = t/n$ なので、$G = 0.301t / (\log_{10} b - \log_{10} a)$ となる。 答え $G = 0.301t / (\log_{10} b - \log_{10} a)$ [h]

受験番号：

解答用紙（選択科目： 問題 7）

物質による X 線の吸収はランベルト-ベールの法則にしたがう。入射 X 線の強度を I_0 、物質の厚さを L 、密度を ρ 、質量吸収係数を μ とすると、透過 X 線強度 I は次式で表される。

$$I = I_0 \exp[-\mu \rho L]$$

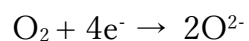
つまり μ が大きい物質は X 線を吸収しやすく、X 線は透過しにくい。

レントゲンで使う X 線のエネルギーにおいて骨に主要元素 Ca の μ は生体組織の主要元素 C, O よりも格段に大きいため、X 線は Ca の骨で強く吸収され、C や O のできる生体組織は通過する。この吸収と透過による X 線強度のコントラストがレントゲン写真となる。

受験番号： _____

解答用紙（共通科目： 問題 8）

【 8 - 1 】



【 8 - 2 】

各室の電位はネルンスト式より、 $E(\text{I}) = E^\circ + RT/4F \ln \frac{a_{\text{O}_2}(\text{I})}{a_{\text{O}^{2-}}^2}$ $E(\text{II}) = E^\circ + RT/4F \ln \frac{a_{\text{O}_2}(\text{II})}{a_{\text{O}^{2-}}^2}$ である。従って、気体の活量を分圧 P で置き換えると電位差 ΔE は $E^\circ + RT/4F \ln \frac{a_{\text{O}_2}(\text{I})}{a_{\text{O}^{2-}}^2} - (E^\circ + RT/4F \ln \frac{a_{\text{O}_2}(\text{II})}{a_{\text{O}^{2-}}^2}) = RT/4F \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{I})}{P_{\text{O}_2}(\text{II})}$ と表されることになる。

【 8 - 3 】

$$P_{\text{O}_2}(\text{II}) = 0.0021 \text{ atm}$$

受験番号：_____

令和7年度兵庫県立大学大学院工学研究科
(博士前期課程)
応用化学専攻入学試験問題

共通科目

(問題冊子)

解答は問ごとに解答用紙に記入すること。
解答スペースが足りない場合は用紙の裏面に記入せよ。

全6問をすべて解答すること。

問題1 1モルの気体Aは状態方程式①にしたがう完全気体、1モルの気体Bは状態方程式②にしたがうファンデルワールス気体とする。

$$pV = RT \quad \text{①}$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \text{②}$$

ここで、 p 、 V 、 T 、 R はそれぞれ気体の圧力、体積、絶対温度、気体定数であり、 a 、 b はファンデルワールスパラメーターである。また、定容熱容量、定圧熱容量、内圧、圧力係数をそれぞれ C_V 、 C_p 、 π_T 、 γ_p と表し、 $\gamma_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ と定義する。

【1-1】 気体AおよびBの γ_p を V 、 R 、 b の中から必要なものを用いて表せ。

【1-2】 気体の内部エネルギー U を T と V の関数とみなすと、オイラーの連鎖式から

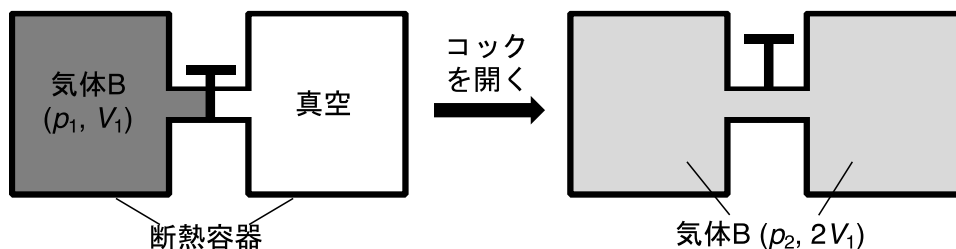
$$\boxed{\text{ア}} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial U}\right)_T = -1$$

と書ける。ここで、 $\boxed{\text{ア}}$ は $\boxed{\text{イ}}$ の定義であり、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ は $\boxed{\text{ウ}}$ の定義であるから、以下のように書ける。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\boxed{\text{ウ}}}{\boxed{\text{イ}}} \quad \text{③}$$

$\boxed{\text{ア}}$ にあてはまる適切な偏微分式を答えよ。また、 C_V 、 C_p 、 π_T 、 γ_p の中から、 $\boxed{\text{イ}}$ および $\boxed{\text{ウ}}$ にあてはまる適切なものを選べ。

【1-3】 下図に示すような気体Bの断熱自由膨張 $((p_1, V_1) \rightarrow (p_2, 2V_1))$ を考える。この過程における気体になされた仕事 w は $\boxed{\text{エ}}$ であり、内部エネルギー変化 ΔU は $\boxed{\text{オ}}$ である。 $\boxed{\text{エ}}$ および $\boxed{\text{オ}}$ にあてはまる適切な式あるいは数値を答えよ。



(次ページに続く)

【1－4】 内部エネルギーの無限小変化 dU を、 p 、 V 、 S 、 T およびそれぞれの無限小変化 dp 、 dV 、 dS 、 dT の中から必要なものを用いて表せ。ここで、 S はエントロピーを表す。

【1－5】 【1－4】の式を用い、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \gamma_p - p$ を示せ。以下のマクスウェルの関係式の中から必要なものを用いてもよい。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

【1－6】 式①から③と【1－1】および【1－5】より、 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ は、気体 A では

、気体 B では $\cdot \frac{1}{V^2}$ と求められる。

(a) および にあてはまる適切な式あるいは数値を答えよ。

(b) 気体 B が、【1－3】の場合のように断熱自由膨張するとき、その温度は上がるか、下がるか、不変かを答えよ。

(c) (b) で答えたような温度変化をする理由を、「ポテンシャルエネルギー」、「運動エネルギー」という語句を用いて、分子論的に説明せよ。

問題用紙（共通科目： 問題2）

問題2 ベンゼン (C_6H_6) の π 電子は半径 r が 0.140 nm の円周上を動く自由電子と考えることができる。このような電子の波動関数は、回転角 φ と定数 m_l を用いて

$$\Psi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l\varphi}$$

とあらわされるが、このうちの許される波動関数は、 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ のもののみとなる。また、エネルギー E は慣性モーメント I (電子の質量を m として、 mr^2) を用いて $E=m_l^2\hbar^2/2I$ となる。以下の問いに答えよ。

【2-1】 m_l が上記の値に制限されるのは、波動関数 Ψ がどのような条件を満足する必要があるためか述べよ。

【2-2】 ベンゼンの π 電子数を答えよ。

【2-3】 ベンゼンの最高被占軌道は何重に縮重しているか答えよ。

【2-4】 この分子の最高被占軌道と最高空軌道間の遷移を引き起こす電磁波の波長を計算せよ。ただし、電子の質量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ とし、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ を用いよ。ただし、 $\hbar = h/2\pi$ である。

【2-5】 この考え方は、さらに大きな環状の共役 π 電子系を有する分子であるコロネン ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) にも適用できることが知られている。グラファイトから層を1枚取り出した構造のグラフェンも同様に、共役 π 電子系を有する巨大環状分子と考えることができるとして、そのバンドギャップを推定せよ。

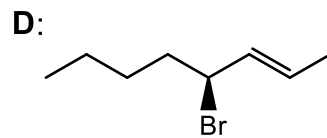
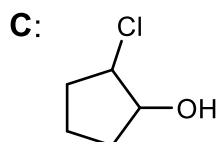
問題用紙(共通科目：問題3)

問題3 下の問いに答えよ。答えは解答欄へ記入すること。化合物の分子構造は、結合・線式を使用して書いて良い。IUPAC 名は日本語で解答しても良い。

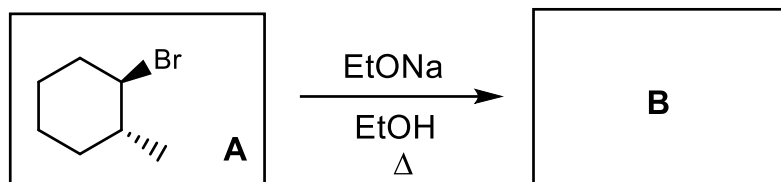
【3-1】 IUPAC 名を示した化合物 **A**, **B** の構造を立体化学がわかるように書け。化合物 **C**, **D** の IUPAC 名を書け。化合物 **C** は立体化学を示さなくても良い。

A: (*R*)-2-Pentanol

B: (*E*)-3-Methyl-hex-2-ene



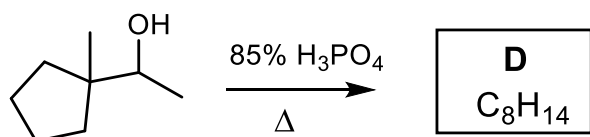
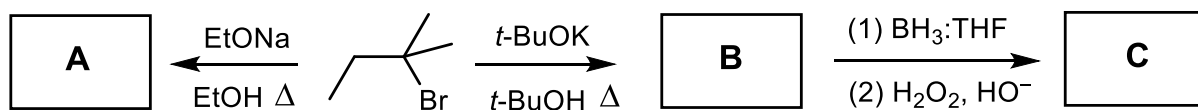
【3-2】 a) 化合物 **A** の IUPAC 名を立体化学 (*R* or *S*) がわかるように書け。b) この化合物の臭素原子がアキシアル位にくる時のイス形安定配座を書け。c) この化合物を用いた E2 反応において、得られる主生成物 **B** の構造を書け。d) なぜ **B** が得られるのか説明せよ。



【3-3】 1-Propyne から 1-Phenyl-2-butyne を合成する方法を示せ。試薬は何を利用しても良い。

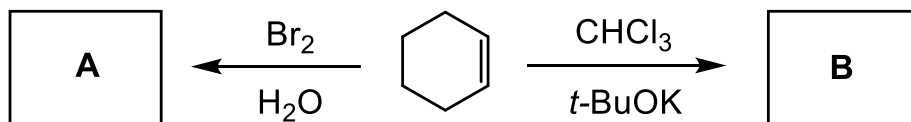


【3-4】 下の反応スキームで主生成物として得られる化合物 **A-D** の分子構造を書け。



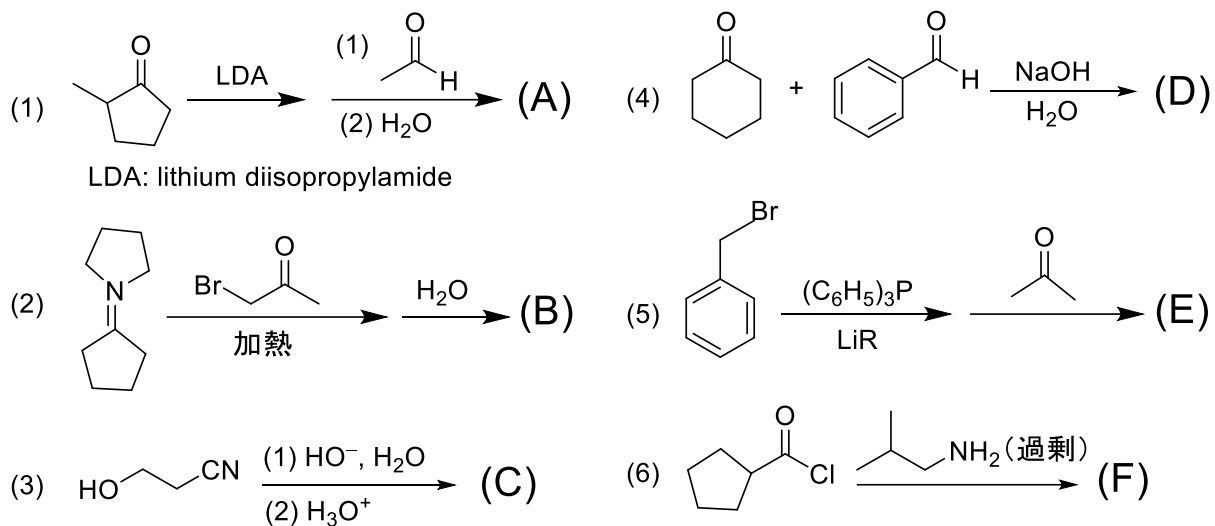
Δ は加熱を意味する。

【3-5】 下のアルケンの反応で主生成物として得られる化合物 **A** と **B** の構造を立体化学がわかるように書け。エナンチオマーが得られる場合はどちらかの構造を書けば良い。

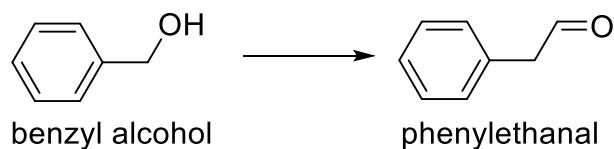


問題4 次の設問1-3に答えなさい。解答はすべて解答欄に書くこと。

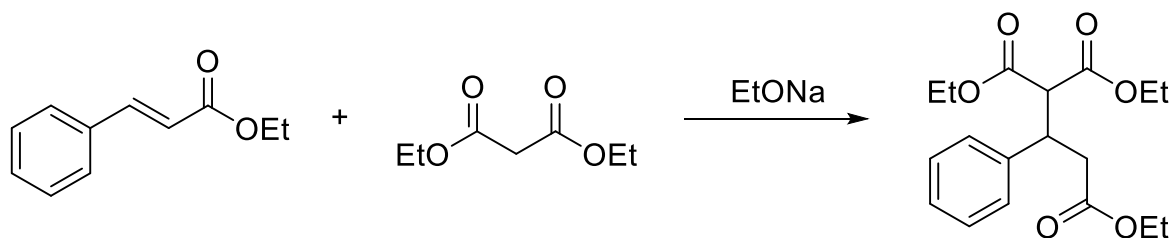
4-1. 下記反応の生成物(A)~(F)の構造式を示せ。



4-2. Benzyl alcohol から phenylethanal を合成するための反応経路を示せ。



4-3. 次の反応の反応機構を示せ。



問題5 次の無機化学の問題に答えよ。

【5－1】以下の記述(a)から(f)は、第二周期の元素 X、Y、Z に関するものである。ここで、X、Y、Z は便宜上の記号であり、元素記号ではない。

- (a) X の単体の結晶構造は、X 原子が 12 個の頂点を占める正二十面体からなる。
- (b) Y は多様な酸化物をつくり、Y の酸化数は+1 から+5 まで変化する。
- (c) Z の単体を液体のアンモニアに溶解させると青色を呈する。
- (d) X と水素との化合物は、電子不足化合物となる。
- (e) 単離可能な Y と水素との化合物は 3 種類ある。
- (f) Z の単体は Y の単体と反応して Z_3Y を形成する。

- (1) X、Y、Z に相当する元素記号を答えよ。
- (2) ルイス酸としての性質を示す X の化合物の例を一つ示せ。
- (3) 記述(b)について、Y の酸化物の中で、比較的反応性が低く、麻酔作用があるため医学分野で利用されているものがある。その酸化物における Y の酸化数を答えよ。
- (4) 記述(c)について、溶液が青色を呈する理由を簡潔に説明せよ。
- (5) 記述(e)について、3 つの化合物の名称を全て答えよ。また、その中から弱酸性であるものを 1 つ選べ。

【5－2】以下の記述を読み、記述が全て正しい場合には解答欄に「正しい」と記入し、誤っている場合には例を参考にして、どのように修正すれば正しい記述になるか示せ。なお、修正できる箇所は下線部 1 つに限られるとする。

（設問例）フッ素は 18 族 の元素であり、ハロゲン の一種である。

（解答例）18 族 → 17 族

- (1) 水素 は 2 種類の液相を有し、その一方は、粘性が 0 になる 超流動 とよばれる性質を示す。
- (2) アルカリ金属（Li、Na、K、Rb、Cs）の中で水との反応性が最も高いのは、Na である。
- (3) 同周期のアルカリ金属と比較して、アルカリ土類金属は 軟らかく、その第一イオン化エネルギーは 大きい。
- (4) H_2O 、 NH_3 、 BF_3 、 SO_4^{2-} の中で、中心原子まわりの結合角（例えば、 NH_3 の場合は H-N-H の角度）が最も大きいのは、 BF_3 である。
- (5) 黒リンは、ダイヤモンド や 二硫化モリブデン と同様に、層状構造 を有する。
- (6) F と Cl を比較すると、第一電子親和力は $F < Cl$ 、電気陰性度は $F > Cl$ である。

問題6 次の問1～5に答えなさい。

【6－1】 ① $[\text{CoF}_6]^{3-}$ イオンの英語名と日本語名を示せ。② $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の鏡像異性体の立体構造を2つとも図示せよ。(en: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)

【6－2】 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の3d軌道のエネルギー準位の分裂(t_{2g} と e_g)および電子配置を図示し、結晶場安定化エネルギー(Δ_o と P 表示)を求めよ。(Fe: $[\text{Ar}]3d^64s^2$)

【6－3】 ヤーン・テラー効果を考慮して、高スピン $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ の3d電子の配置および立体構造を図示せよ。(Cr: $[\text{Ar}]3d^54s^1$)

【6－4】 配位子場理論に基づいて、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の配位子場安定化エネルギーは $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ よりも小さい原因を2つ挙げよ。

【6－5】 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}(\text{aq})$ と NH_3 の逐次生成定数は、 $\log K_{f1} = 4.15$, $\log K_{f2} = 3.50$, $\log K_{f3} = 2.89$, $\log K_{f4} = 2.13$, $\log K_{f5} = -0.52$ である。 K_{f5} が非常に小さい理由を述べよ。

受験番号： _____

解答用紙（共通科目： 問題 1）

【 1 - 1 】

気体 A	気体 B
$\frac{R}{V}$	$\frac{R}{V-b}$

【 1 - 2 】

ア	イ	ウ
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$	C_V	π_T

【 1 - 3 】

エ	オ
0	0

【 1 - 4 】

$dU = TdS - pdV$

【 1 - 5 】

【 1 - 4 】 の式を T が一定のもと dV で除すと $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$ マクスウェルの関係式より $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma_p$ であるから $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \gamma_p - p$

【 1 - 6 】

(a) カ	(a) キ	(b)
0	$-\frac{a}{C_V}$	下がる
(c) 気体が断熱自由膨張する際、【 1 - 3 】 より U 一定である。 膨張 ($dV > 0$) にしたがって、平均分子間距離が大きくなり、分子間に働くファンデルワールス引力に逆らってポテンシャルエネルギーが増加する。その際、U 一定のため、ポテンシャルエネルギーの増加分だけ運動エネルギーが減少する、すなわち温度が下がる ($dT < 0$) 。		

受験番号：_____

解答用紙（共通科目：問題2）

【2-1】

波動関数は有限、一価、連続である必要がある。円周上の運動の場合、1周した際に元の値に戻る、すなわち周期境界条件を満たす必要がある。

【2-2】

6 個

【2-3】

2 重

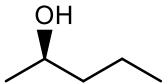
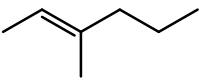
【2-4】

$\lambda = 214 \text{ nm}$

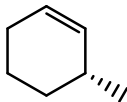
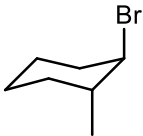
【2-5】

最高被占有軌道と最低空軌道のエネルギーの差は半径に依存して小さくなる。したがって、半径の大きなグラフェンではバンドギャップは0に近づくと推定される。

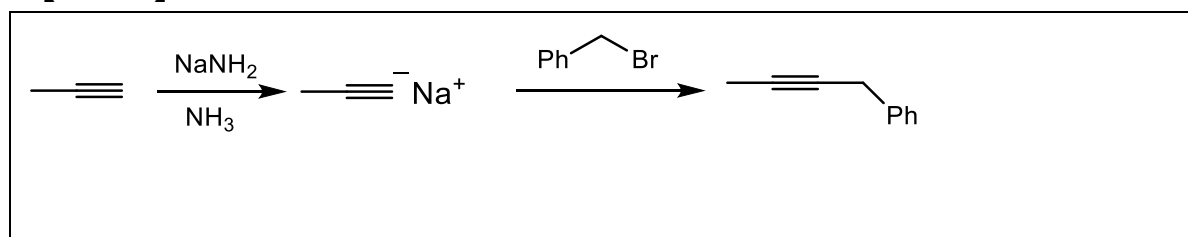
【 3 - 1 】

A: 	B: 	C: 2-chlorocyclopentan-1-ol D: (S,E)-4-bromooct-2-ene
--	--	--

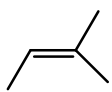
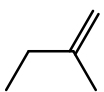
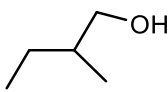
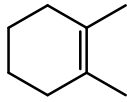
【 3 - 2 】

a) 化合物 A : (1R,2R)-1-bromo-2-methylcyclohexane	c) 化合物 B : 	d) 臭素がアキシャル位にくるイス型配座において、E2 脱離に必要なアンチペリプラナーの水素は一つしか存在しておらず、その水素が脱離した化合物が得られる。
b) 		

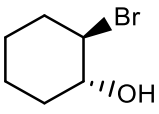
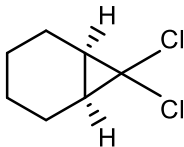
【 3 - 3 】



【 3 - 4 】

A: 	B: 	C: 	D: 
--	--	---	--

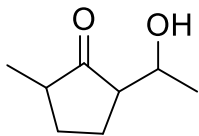
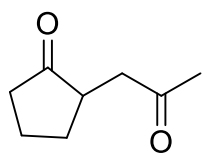
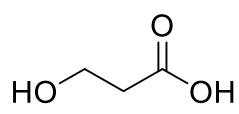
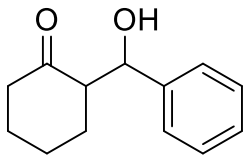
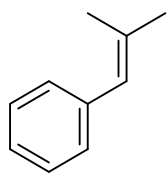
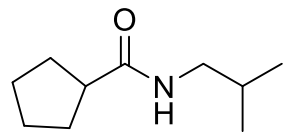
【 3 - 5 】

A: 	B: 
--	---

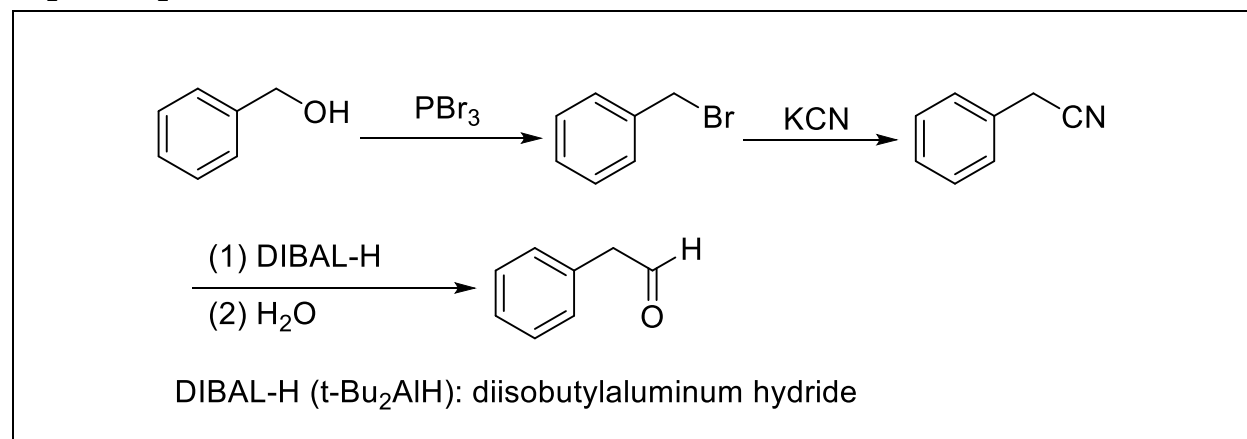
受験番号： _____

解答用紙（共通科目： 問題 4）

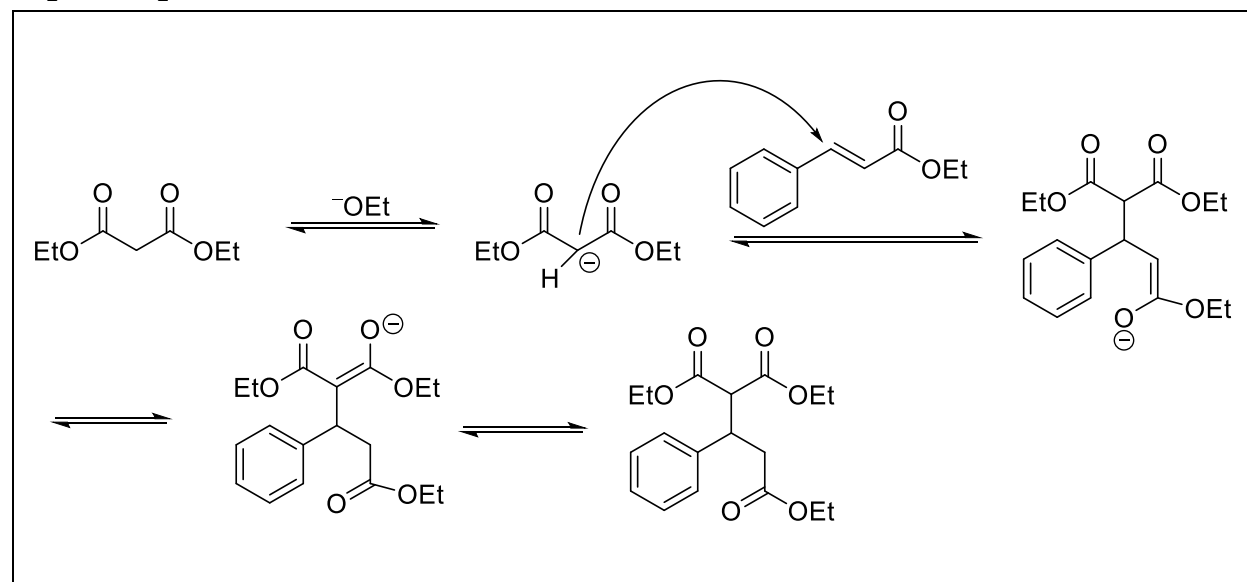
【 4 - 1 】

(A) 	(B) 	(C) 
(D) 	(E) 	(F) 

【 4 - 2 】



【 4 - 3 】



受験番号： _____

解答用紙（共通科目： 問題5）

【5－1】

(1) X	B	Y	N	Z	Li
(2)	BF ₃		(3)	+1	
(4) 溶媒和電子が形成するため。					
(5) 3つの化合物の名称 アンモニア、ヒドラジン、アジ化水素				弱酸性のもの アジ化水素	

【5－2】

(1)	水素 → ヘリウム
(2)	Na → Cs
(3)	軟らかく → 硬く
(4)	正しい
(5)	ダイヤモンド → グラファイト
(6)	正しい

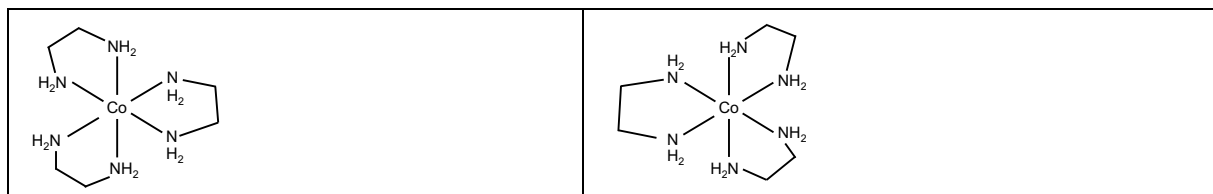
受験番号： _____

解答用紙（共通科目： 問題6）

【6-1】①

英： Hexafluorido cobaltate(III) ion 日： 六フッ化コバルト(III)酸イオン

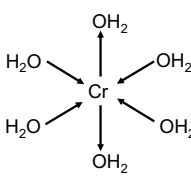
②



【6-2】

$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
e_g $\uparrow \uparrow$ t_{2g} $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	e_g — — t_{2g} $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$
CFSL: $4 \times (-4Dq) + 2 \times 6Dq = -4Dq$	CFSL: $5 \times (-4Dq) + 2P = -20Dq + 2P$

【6-3】

電子の配置	立体構造
e_g — — $\uparrow$ t_{2g} — — — $\uparrow \uparrow$	

【6-4】

原因は2点あります。1) NH_3 が中程度の強さの配位子であり、一方、 CN^- は非常に強い配位子である為、後者にd軌道のエネルギー分裂がより大きい。2) NH_3 は π 効果をほとんど持たない、一方、 CN^- は強い π 供与体配位子である。その為、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ に π バックドネーションによりd軌道のエネルギー分裂を大きくします。

【6-5】

配位子が H_2O から NH_3 に置換されると6配位からアンミン錯体でより安定な4配位に変化し、それ以上の配位が極めて起こりにくくなる。

受験番号：_____

令和 7 年度兵庫県立大学大学院工学研究科
(博士前期課程)
応用化学専攻入学試験問題

小論文

(問題冊子)

解答は解答用紙に記入すること。

解答スペースが足りない場合は用紙の裏面に記入せよ。

問題用紙（小論文）

問題 現在の研究テーマの概要を述べたあと、自分の興味や個性をもとに、その研究を大学院に進学してどのように発展させてゆきたいかを述べよ。

小論文「出題の意図」

自身が現在取り組んでいる研究テーマの概要を述べさせることで、研究の背景・内容や意義について、現時点での進捗を整理しつつ、適切な日本語で説明する能力を評価した。次に、自分の興味や個性を踏まえ、大学院進学後にどのように研究を発展させたいかを述べさせることで、研究に対する主体性や将来のビジョンを示すことを期待した。これらにより、受験者の研究計画の明確さ、発展性、論理的思考力を測るとともに、大学院での研究活動に対する意欲や適性を総合的に判断した。