

2026年度

静岡大学大学院総合科学技術研究科

修士課程 理学専攻 化学コース

入学試験問題

専門（化学）

【注意事項】

- 1) 大問〔C-1〕～〔C-5〕のうち、2問を選んで解答せよ。
配点比率は各大問につき50%である。
- 2) 各大問につき解答用紙を3枚使用せよ。解答欄が不足した場合は裏面を使用してもよい。提出に際しては、解答の有無に関わらず、大問ごとに3枚ずつまとめて提出せよ。
- 3) 解答に先立って、すべての解答用紙に受験番号および問題番号を記入せよ。
- 4) 計算には、電卓（配布されたものに限る）を使用してよい。
配布された電卓の取り扱い説明書が必要であれば申し出ること。
- 5) 解答の有無に関わらず、配布されたすべての解答用紙および下書き用紙を提出せよ。

[C-1]

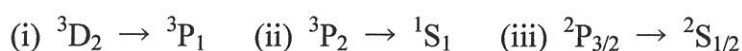
A. 次の問いに答えよ.

- a. 次に示す二つの演算子について, 交換子 $[\hat{a}, \hat{b}]$ を求めよ. 計算過程も併せて示せ.

$$\hat{a} = \frac{d}{dx} \quad \hat{b} = x^2$$

- b. 波動関数 ψ_i と ψ_j が互いに直交していることを表す式を記せ. 必要であれば体積素片は $d\tau$ と表せ.

- c. 多電子原子の一般的な発光スペクトルにおいて, 次の遷移のうちで禁制のものをすべて選べ. また, 禁制遷移と判断した理由も簡潔に述べよ.



- d. 二つの規格化された原子軌道関数 ϕ_a と ϕ_b で次のように表される分子軌道関数 ψ があるとする.

$$\psi = \phi_a + \lambda \phi_b$$

ここで, λ は任意の定数である. ϕ_a と ϕ_b の重なり積分を S としたとき, ψ を規格化して得られる分子軌道関数 Ψ を λ と S を用いて記せ. 解答する際には計算過程も示すこと.

- e. 金属 A に波長を変えながら光を照射したとき, 金属表面から電子が放出され始める光の波長が 414 nm であった. この波長における光子 1 個のエネルギーは 3.00 eV である. ある波長 λ の光を金属 A に照射して放出される電子を検出したところ, 1.50 eV の運動エネルギーが観測された. この波長 λ を nm 単位で求めよ. 計算過程を簡潔に示し, 有効数字 3 桁で答えよ.

次ページに続く

B. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

H_3^+ は最も単純な分子イオンの一つであり、その最安定構造は正三角形型であることが知られている。 H_3^+ を構成する三つの水素原子の規格化された 1s 軌道を ϕ_j ($j = 1, 2, 3$) とすると、 H_3^+ の分子軌道 ψ は、各 1s 軌道に対応する係数 c_j ($j = 1, 2, 3$) を用いれば、LCAO-MO 法による近似で次のように表される。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

ここで、 H_3^+ のハミルトニアンを $\hat{H}$ としたとき、次のような積分 α と β を定義する。

$$\alpha = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_j d\tau$$

$$\beta = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau < 0 \quad (i \neq j)$$

また、 H_3^+ の分子軌道エネルギーを E とする。

- a. 正三角形型の H_3^+ の永年行列式を、ヒュッケル近似を用いて記せ。
- b. 設問 a の永年行列式を用いて、正三角形型の H_3^+ の分子軌道エネルギーが $E = \alpha - \beta, \alpha + 2\beta$ であることを示せ。
- c. 正三角形型の H_3^+ の最もエネルギーが低い分子軌道に対応する波動関数 ψ の係数 c_1, c_2, c_3 を求めよ。計算過程も併せて示すこと。ただし、波動関数 ψ は規格化されているとする。
- d. 正三角形型の H_3^+ の方が直線型の H_3^+ よりもエネルギー的に安定であることを、全電子エネルギー(二つの電子のエネルギーの和)にもとづいて示せ。ただし、直線型における積分 α と β の値は正三角形型のものと同じであるとみなしてよい。

次ページに続く

C. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

熱力学第二法則には様々な表現があるが、その一つであるクラウジウスの不等式は次のように表現される。注目する系が外界と相互作用しながら一つのサイクルを行うとき、その途中で温度 T_i ($i = 1, 2, \dots, n$) の熱源から吸収した熱を q_i とおくと、必ず次の式が成立する。

$$\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1)$$

クラウジウスの不等式は熱力学第二法則の他の表現と等価である。すなわち、熱力学第二法則の他の表現である_(あ)クラウジウスの原理や_(い)カルノーの原理などを式(1)から導くこともでき、逆にこれらの原理の任意の一つからクラウジウスの不等式を導くこともできる。また、熱力学第二法則のさらに別の表現として、任意の熱力学的過程において成り立つ次の式を導くこともできる。

$$\frac{d'q}{T_{\text{ex}}} \leq dS \quad (2)$$

ここで、 $d'q$ は無限小過程において系が吸収する熱、 T_{ex} は外界の温度、 S は系のエントロピーである。この式から、様々な条件において自然界で起こりうる変化の方向を規定する条件が導かれる。

- a. 下線部（あ）に関連して、ある熱力学サイクルにおいて、系が温度 T_h および T_c (ただし $T_h > T_c$) の2個の熱源とのみ相互作用し、かつ系と外界の間の相互作用は熱の移動のみであり仕事は無いとする。このとき、熱の移動は高温から低温への向きのみが可能であり、逆は実現不可能である。このことを、クラウジウスの不等式から出発して証明せよ。

次ページに続く

- b. 下線部 (い) に関連して、高温 T_h の熱源から熱 $Q_h (> 0)$ を受け取り、低温 T_c の熱源に熱 Q_c を放出し、外界に $W = Q_h - Q_c$ の仕事をする熱機関を考える。この熱機関の効率 $\eta = W/Q_h$ の上限は次の式(3)で与えられる。この式(3)を、クラウジウスの不等式から出発して証明せよ。

$$\eta \leq 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad (3)$$

- c. 温度 600°C の水蒸気を熱源とし、温度 15°C の海水を冷却に用いる発電機を考える。水蒸気から $1.00 \times 10^7 \text{ kJ}$ の熱を受け取ったとき、得られる電気エネルギーの、熱力学第二法則から与えられる理論上の最大値を求めよ。設問 b の結果を用いてよい。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

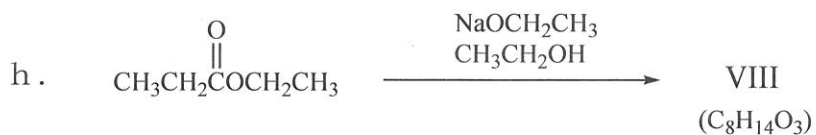
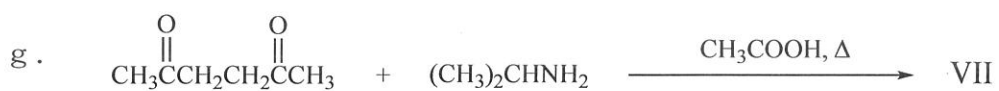
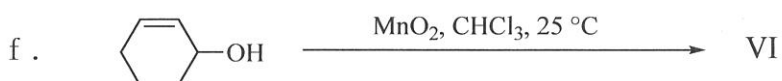
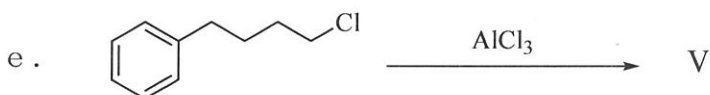
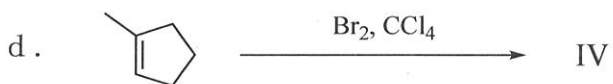
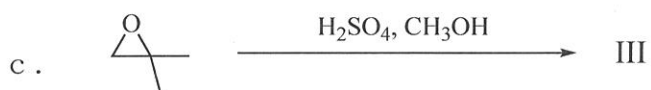
- d. 自然界で起こる変化に関する下の主張(i)～(iii)の空欄に当てはまる適切な記号または語句を記し、また、それらの主張を数式を用いて証明せよ。証明には式(2)および熱力学第一法則 $dU = d'w + d'q$ を用いてよい。ここで、 U は内部エネルギー、 $d'w$ は無限小過程において系が外界から受ける仕事である。仕事は体積変化によるもののみを考え、外界の圧力 P_{ex} と系の体積 V を用いて $d'w = -P_{\text{ex}}dV$ とする。

なお、空欄 (ア) (ウ) (オ) には、 S , T , U , $H (= U + PV)$, $A (= U - TS)$, $G (= H - TS)$ のいずれか、空欄 (イ) (エ) (カ) には、「増加」または「減少」のいずれかが入るものとする。

- (i) 断熱変化では、 (ア) が (イ) する方向に変化が起こる。
 (ii) 温度および体積が一定のときは、 (ウ) が (エ) する方向に変化が起こる。ただし、温度一定とは $T = T_{\text{ex}}$ かつ $dT = 0$ とする。
 (iii) 温度および圧力が一定のときは、 (オ) が (カ) する方向に変化が起こる。ただし、圧力一定とは $P = P_{\text{ex}}$ かつ $dP = 0$ とする。

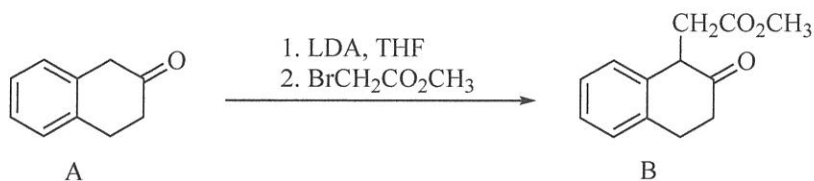
[C-2]

A. 次の反応 a ~ h の主生成物 I ~ VIII の構造式を記せ. ただし, I, II および IV に関しては立体化学がわかるように示せ.



次ページに続く

B. 次の反応について、下の問いに答えよ。

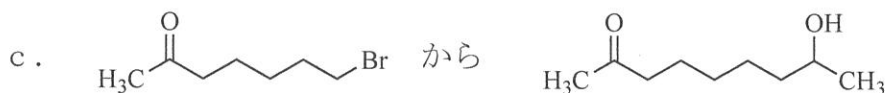
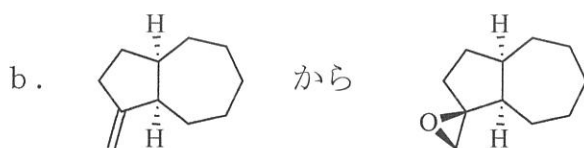
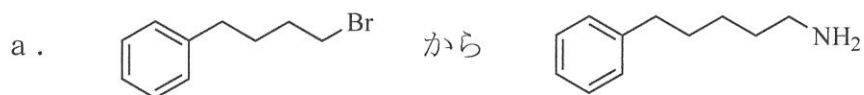


- a. この反応を用いて化合物 B を得ることは難しい。その理由を述べよ。
- b. 上の反応の代わりに、化合物 A から化合物 B を効率的に合成する方法を、反応式を用いて示せ。

C. 2-メチルブタンの光照射下でのモノハロゲン化について、次の問いに答えよ。

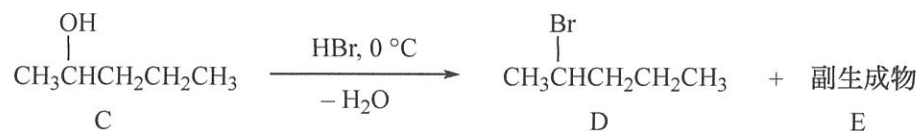
- a. 塩素 (Cl_2) との反応における生成物をすべて示せ。また、その生成比（整数比）を予想せよ。ただし、この反応での第三級水素、第二級水素および第一級水素の反応性の比を 5:4:1 とする。
- b. フッ素 (F_2) との反応における主生成物を示せ。
- c. 臭素 (Br_2) との反応における主生成物を示せ。

D. 次の化合物から効率よく選択的に目的化合物を合成する方法を、反応式を用いて示せ。



次ページに続く

E. 次の反応について、下の問いに答えよ.



- a. 化合物 D が生成する反応機構を記せ.
- b. 副生成物 E のマススペクトルでは、強度比 1:1 の二つの分子イオンピークが観測された. また, ^1H NMR スペクトルでは、次のようなピークが観測された. 副生成物 E の構造式を記せ.

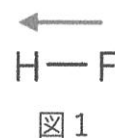
$$\delta = 1.04 \text{ (t, 6H)}, 1.84 \text{ (五重線, 4H)}, 3.94 \text{ (五重線, 1H) ppm}$$

- c. 化合物 D は、アルコール C の代わりに同じ炭素数のアルケンを用いても合成することができる. 選択的に合成するために最適なアルケンを記せ. また、その理由も述べよ.

[C-3]

A. 次の問いに答えよ.

- a. NH_3 および NF_3 のそれぞれについて立体構造がわかる図を描き, 図 1 の HF 分子の例にならって分子の双極子モーメントの方向を矢印で記せ.



- b. NH_4^+ が水溶液中で H_3O^+ と NH_3 を生成する反応の平衡定数を K_a , NH_3 が水溶液中で NH_4^+ と OH^- を生成する反応の平衡定数を K_b , 水のイオン積を K_w としたとき, $\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$ となることを示せ.
- c. 臭化物イオンと水素結合を形成することが可能なものを次の溶媒 ①～⑤の中からすべて選べ.
- ① メタノール ② テトラヒドロフラン ③ *N,N*-ジメチルホルムアミド
④ 水 ⑤ ジエチルエーテル

B. 次の化合物に関する下の問いに答えよ.



- a. この化合物は塩でありながら, 室温以下に融点をもつ. 一方, 同じく塩の一種である食塩 (NaCl) の融点は 801°C という, 室温を大きく超える温度にある. ここであげた二つの塩について, その融点に大きな差が生じる理由を簡潔に説明せよ.
- b. この化合物のように, 室温以下に融点をもつ分子性の塩の総称を答えよ.

次ページに続く

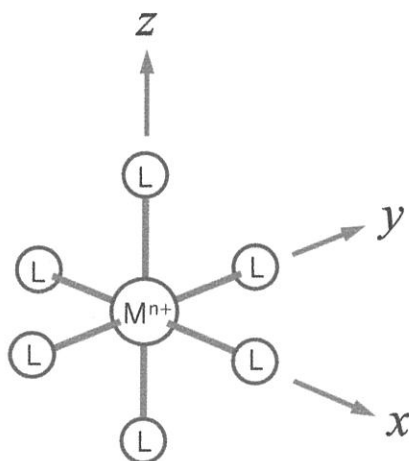
c. この化合物の特徴として、正しいものを次の ①～④の中からすべて選べ.

- ① 揮発性が高い ② 難燃性である ③ 電気化学的な安定性に乏しい
 ④ 同種のアニオンを有する多くの金属塩を、高い濃度で溶解させることができる

C. 次の問いに答えよ.

a. $[\text{CoF}_6]^{3-}$ と $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ のそれぞれについて予想される有効磁気モーメントを、ボーア磁子 (μ_B) を単位として、有効数字3桁で求めよ.

b. 次の図に示すような、正八面体構造をとる金属錯体の z 軸上にある二つの配位子 (L) が金属中心に近づいた場合、金属イオン (M^{n+}) の5個の d 軌道のエネルギー準位はそれぞれどのように変化していくか. 簡潔に説明せよ.



c. Co(III) 錯体は一般に八面体構造をとるのに対して、 Zn(II) 錯体は八面体構造だけでなく、四面体構造を容易に形成する. Zn(II) 錯体が Co(III) 錯体に比べて、複数の構造を容易にとる理由を簡潔に説明せよ.

次ページに続く

d. 次のそれぞれの錯体の組み合わせで、どちらの錯体がより安定と予想されるか。理由とともに記せ。

- ① $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ (en = エチレンジアミン)
- ② $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- ③ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ と $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$
- ④ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (フェロセン) と $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ (フェロセニウムイオン) (C_5H_5 = シクロペンタジエニル)

D. $[\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5]$ は、三中心二電子相互作用を有する $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_4]$ を中間体として生成し、これに一酸化炭素が反応して $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_5]$ を生じる。次の問いに答えよ。

- a. $[\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5]$ の構造を立体配置がわかるように記せ。
- b. $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_4]$ にみられる三中心二電子相互作用は、この錯体のどの部分に形成されているか、簡潔に説明せよ。
- c. $[\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5]$ から中間体 $[\text{Mn}(\text{COCH}_3)(\text{CO})_4]$ が生じる際の反応について、次の ①～⑤の中から当てはまるものを一つ選べ。
 - ① 酸化的付加反応 ② 還元的脱離反応 ③ 移動挿入反応
 - ④ メタセシス反応 ⑤ β 脱離反応

[C-4]

A. 次の文章を読み、下の問いに答えよ.

実験 1 平滑でリン酸基のない両端をもった 3.0 kbp の直鎖状の DNA 断片を、制限酵素 X または制限酵素 Y で切断した. また, 制限酵素 X で切断したものを, さらに制限酵素 Y で切断した. これらの試料を, アガロースゲル電気泳動で解析したところ, 図 1 のような結果が得られた. ただし, 制限酵素 X と制限酵素 Y は, いずれも付着末端を生じさせる.

実験 2 実験 1 で用いた 3.0 kbp の DNA 断片を制限酵素 X で切断し, これを DNA リガーゼでさらに処理し, 3.0 kbp の直鎖状の DNA 断片を得た. これを試料 Z とし, 試料 Z を制限酵素 X で切断したものをアガロースゲル電気泳動で解析したところ, 図 2 のような結果が得られた.

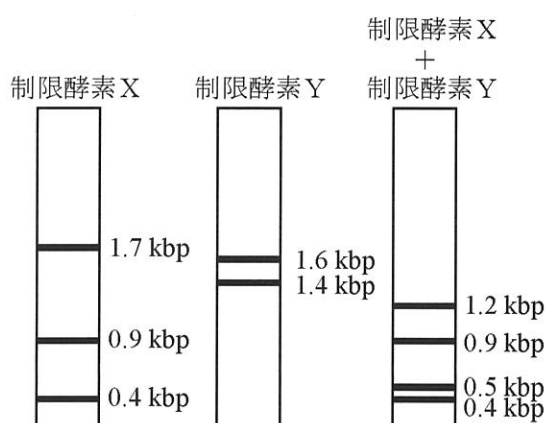


図 1 実験 1 の結果

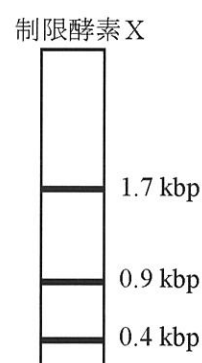


図 2 実験 2 の結果

- a. 図 1 の結果をもとに, この直鎖状の DNA の制限酵素地図を描き, 制限酵素 X と制限酵素 Y のそれぞれの切断箇所の相対的な位置関係, および切断箇所の間の距離を塩基対数 (kbp) で示せ.

次ページに続く

- b. 試料Zを制限酵素Yで切断したものをアガロースゲル電気泳動にかけると、どのような結果が得られるか。得られると予想される DNA 断片すべてについて、それらの大きさを塩基対数 (kbp) で記せ。
- c. DNA リガーゼは、DNA 複製に必須である。その理由を簡潔に記せ。

B. 次の文章を読み、下の問いに答えよ。

大腸菌は栄養源としてグルコースを優先的に利用するが、グルコースが存在しないときはラクトースを利用する。(1)ラクトースを代謝するために必要な β -ガラクトシダーゼは、ラクトースが存在しないときは合成されず、(2)ラクトースが存在すると合成されるようになる。

- a. 下線部(1)について、ラクトースが存在しないとき、 β -ガラクトシダーゼは合成されないように制御されている。その機構を簡潔に記せ。
- b. 下線部(2)について、ラクトースが存在すると、 β -ガラクトシダーゼが合成されるようになる。その機構を簡潔に記せ。
- c. 大腸菌をグルコースまたはラクトースのどちらかを含む培地で培養したとき、大腸菌の増殖は図3のようであった。一方、グルコースとラクトースを両方含む培地で培養したときは、図4のようであった。このとき、一時的に増殖が停止して、再開した機構を簡潔に説明せよ。

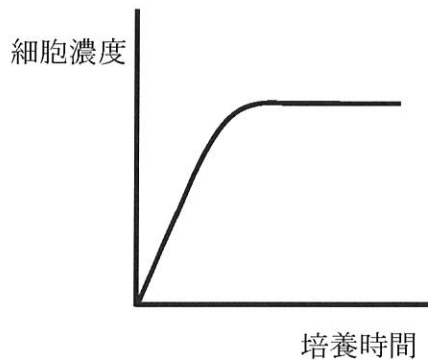


図 3 グルコースまたはラクトースを含む培地での増殖曲線

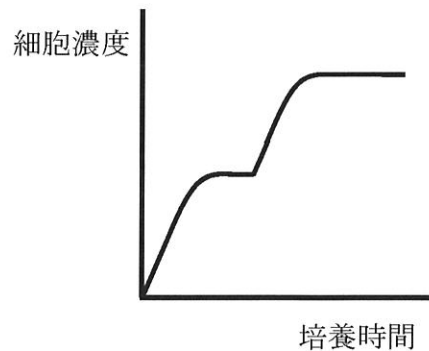


図 4 グルコースとラクトースを両方含む培地での増殖曲線

C. 次の文章は、真核細胞の遺伝子の転写を制御する DNA 領域やタンパク質について記述したものである。下の問いに答えよ。

遺伝子の転写開始は、さまざまなタンパク質によって制御されている。図 5 は、真核細胞の遺伝子 E のプロモーターとエンハンサーを含む DNA 領域を示しており、この領域に転写を制御するタンパク質が結合する。(1)プロモーター内の (ア) の領域は、アデニンとチミンに富む配列を含み、この領域に基本転写因子が結合することで転写が開始する。また、(イ) の領域には、遺伝子 E に特異的な転写因子が結合し、この転写因子に結合する (2)ヒストンアセチルトランスフェラーゼによって転写が活性化する。(3)遺伝子 E のエンハンサーには、基本転写因子以外の転写因子が結合し、このタンパク質も転写を活性化する。

また、転写を持続させるためには、転写開始後に DNA の構造を制御するタンパク質がはたらくことが重要である。遺伝子 E の転写が進行すると、DNA 中のスーパーコイル度が増加して転写は抑制される。このとき、(4)酵素 F が DNA の一本鎖を切断して、スーパーコイルを解消することによって抑制が解除され、転写が持続する。

次ページに続く

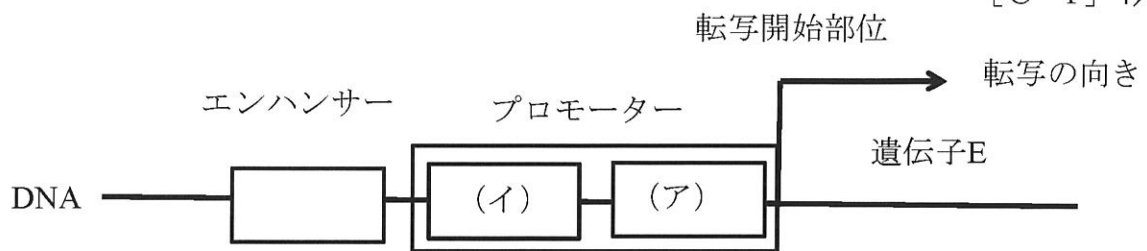


図5 遺伝子Eの転写を活性化する各DNA領域

a. 下線部(1)について、次の問いに答えよ。

(i) (ア)の領域内のアデニンとチミンに富む配列の名称を記せ。

(ii) 基本転写因子の中で、特にアデニンとチミンに富む配列に結合する因子は何か。その名称を記せ。

(iii) 基本転写因子が転写を開始する機構を簡潔に記せ。

b. 下線部(2)について、次の問いに答えよ。

(i) ヒストンアセチルトランスフェラーゼは、ある化合物をアセチル基供与体として用いて、ヒストンをアセチル化する。ある化合物とは何か、その名称を記せ。

(ii) ヒストンアセチルトランスフェラーゼによってアセチル化されたリシン残基の側鎖の構造式を記せ。

(iii) ヒストンがアセチル化されることによって転写が活性化される機構を記せ。

次ページに続く

c. 下線部(3)のように、プロモーターとは異なりエンハンサーには基本転写因子は結合しない。それに加えて、一般的にエンハンサーはプロモーターとは異なった特徴を二つ有する。その特徴をそれぞれ記せ。

d. 下線部(4)について、次の問いに答えよ。

(i) 酵素 F の名称を記せ。

(ii) 酵素 F が DNA の一本鎖を切断するとき、酵素 F の特定のチロシン残基と切断された一本鎖 DNA 末端の 5'部位が結合する。このチロシン残基の側鎖と、末端のヌクレオチドが結合した部分構造の構造式を記せ。ただし、このヌクレオチドの塩基部分はチミンとする。

(iii) 転写によってスーパーコイル度が増加する理由を記せ。

[C-5]

A. 次の問いに答えよ。ただし、アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。

a. 単核種元素を一つあげ、元素記号で記せ。

b. 同重体の関係にある核種を一組記せ。

c. 放射壊変系列に属する ^{214}Bi と ^{215}Bi のそれぞれについて、系列名と最終的な安定核種を記せ。

d. 中性子の検出に関して、熱中性子の検出に有効な核種と高速中性子の検出に有効な核種をそれぞれ一つ記せ。

e. 1.00 g の ^{90}Sr (半減期 29 年) の放射能 [Bq] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

f. 内容積 22.4 L の密封容器に 0.20 mol の気体状のトリチウム (半減期 12.3 年) を封入したところ、容器内の圧力は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ となった。密封容器内の物質の出入りはなく、気体の温度は封入時と同じとして、24.6 年後の容器内の圧力 [Pa] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、気体は理想気体として扱えるものとし、トリチウムはすべて気体の化学形 ($^3\text{H}_2$) であるものとする。

g. ^{99}Mo (半減期 66 時間) と $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (半減期 6.0 時間) が放射平衡状態にある。このときの $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の質量が 1.00 μg であった場合、 ^{99}Mo の質量 [g] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

h. ^{85}Kr (半減期 11 年) が 1 年あたり 1.00 TBq ずつ継続的に環境中に放出されるとする。放出開始後 100 年経過した時点における、環境中の ^{85}Kr の放射能 [TBq] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

次ページに続く

B. 上空大気中で宇宙線により生じる中性子と空気中の ^{14}N との核反応により、 ^{14}C が生成する。 ^{14}C の半減期を 5730 年 (1.8×10^{11} 秒) として、次の問いに答えよ。ただし、アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ とする。

a. 中性子と ^{14}N から ^{14}C が生成する核反応を表す式を記せ。

b. 宇宙線強度が変わらなければ、生成と壊変が平衡状態に達するため、地球大気中の ^{14}C の量は一定に保たれる。そのときの炭素の比放射能を 0.23 Bq g^{-1} として、炭素同位体原子数比 ($^{14}\text{C} / (^{12}\text{C} + ^{13}\text{C})$) を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

c. 炭素を含む試料を測定すると、 $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 原子数比が 0.0107、 $^{14}\text{C} / ^{13}\text{C}$ 原子数比が 7.00×10^{-12} であった。この試料は何年前のものと推定できるか。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。なお、設問 b の結果を用いてよい。

d. 宇宙線により生じる ^{14}C と異なり、安定同位体より中性子が少ない ^{11}C は、加速器を用いて ^{14}N からの核反応で製造される。この核反応を表す式を記せ。

e. ^{11}C の半減期を 20 分 (1.2×10^3 秒) として、 1.5 TBq の ^{11}C の 10 時間後の放射能 [Bq] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。

f. ^{11}C の壊変に伴って放出される陽電子は周囲の陰電子と結合して消滅する。このとき放出される消滅放射線のエネルギー [MeV] を有効数字 2 桁で記せ。

g. 2.5 MBq の ^{14}C で標識された炭酸ナトリウム水溶液 150 mL (濃度: 0.40 mol L^{-1}) に塩酸を滴下すると気体が発生した。このとき発生した気体 (0°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) の放射能濃度 [Bq cm^{-3}] を求めよ。計算過程を簡潔に示し、有効数字 2 桁で答えよ。ただし、気体は理想気体として扱えるものとする。