

2026年度三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 一般選抜

入学試験問題

化学

注意事項

1) 受験番号を全ての問題・解答用紙の受験番号欄に必ず記入して下さい。

記入漏れの場合は採点の対象になりません。

2) 問題は以下の4つの分野から、1~8の計8問あります。

分野1：物理化学 1, 2

分野2：無機・分析化学 3, 4

分野3：有機化学 5, 6

分野4：生物化学 7, 8

3つ以上の分野を選択し、合計4問解答して下さい。

その際、第一志望の研究室の分野から少なくとも1問選択してください。

5問以上は解答しないで下さい。

3) 選択していない問題には用紙全体に大きく斜線を引いてください。

## 分野 1 : 物理化学

1-1

以下の文章を読み、空欄に適切な語句、数式、記号および数字を入れて文章を完成させ、文末の下線部の説明問題について解答せよ。ただし、答えは文章中ではなく、すべて解答欄に記すこと。  
(ここでは、熱力学変数として、温度： $T$ 、熱量： $Q$ およびエントロピー： $S$ を使用する。)

熱容量  $C_1$  の物体 1 と熱容量  $C_2$  の物体 2 を断熱容器の中で接触させる場合のエントロピー変化について考える。物体 1 の温度は  $T_1$ 、物体 2 の温度は  $T_2$  であり、 $T_1 < T_2$  の関係にある。物体を接触後に十分に長い時間経過すると熱平衡となり、2つの物体の温度は  $T_{eq}$  となる。このときの物体 1 のエントロピー変化を  $\Delta S_1$ 、物体 2 のエントロピー変化を  $\Delta S_2$ 、および全体のエントロピー変化を  $\Delta S_{all}$  とする。

$T_1 < T_2$  であるから、物体  $\boxed{\text{ア(数字)}}$  から物体  $\boxed{\text{イ(数字)}}$  に熱量が移動する。  
熱容量  $C$  の物体に熱  $dQ$  が準静的に移動するときの温度上昇を  $dT$  とすると、

$$dQ = \boxed{\text{ウ(数式)}} \dots \text{①}$$

であり、物体 1 と物体 2 の温度が  $T_{eq}$  になるまでの熱量の出入りは等しいので、

$$C_1(\boxed{\text{エ(数式)}}) = -C_2(\boxed{\text{オ(数式)}}) \dots \text{②}$$

となる。

この式②を変形することで、平衡温度  $T_{eq}$  は以下のように書ける。

$$T_{eq} = \frac{\boxed{\text{カ(数式)}}}{\boxed{\text{キ(数式)}}} \dots \text{③}$$

ここで、熱容量  $C$  の物体に熱  $dQ$  が入り、温度  $T_a$  から  $T_b$  まで変化する際のエントロピー変化  $\Delta S$  は次式④で表される。

$$\Delta S = \int_{\boxed{\text{ケ(記号)}}}^{\boxed{\text{ク(記号)}}} \boxed{\text{コ(数式)}} dT \dots \text{④}$$

全体のエントロピー変化  $\Delta S_{all}$  は  $\Delta S_1$  と  $\Delta S_2$  の和で表されるから、

$$\Delta S_{all} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \boxed{\text{サ(記号)}} \ln(\boxed{\text{シ(数式)}}) + \boxed{\text{ス(記号)}} \ln(\boxed{\text{セ(数式)}}) \dots \text{⑤}$$

となる。

上述のエントロピー変化は経路によらない  $\boxed{\text{ソ(語句)}}$  関数、あるいは、 $\boxed{\text{ソ(語句)}}$  量である。

このとき、 $\Delta S_{all}$  が正 ( $>0$ ) であることを回答欄の枠内に記載出来る範囲で解説せよ。

分野 1 : 物理化学

1-2

解答欄

ア		イ	
ウ		エ	
オ		カ	
キ		ク	
ケ		コ	
サ		シ	
ス		セ	
ソ			

$\Delta S_{all}$  が正 ( $>0$ ) であることの解説

## 分野 1 : 物理化学

- 2-1 問1 つぎの文章を読み、以下の各設問に答えよ。電子のもつスピン角運動量は考えないものとする。水素型原子(水素類似原子)の電子の座標を $(x, y, z)$ とし、原子核(原子番号を $Z$ とする)は原点に固定するものとする。電子の質量を $m$ 、電気素量を $e$ 、真空の誘電率を $\epsilon_0$ 、プランク定数を $2\pi$ で割った数を $\hbar$ 、電子と原子核の距離を $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ とすると、水素型原子の電子のシュレーディンガー方程式のハミルトニアン $\hat{H}$ をSI単位系で表すと、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \left[ \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

と書くことができる。例えば、水素型原子のうち、 $Z=2$ の場合は、を意味している。式(1)を、原子単位によって無次元化すると、式(2)のように簡潔な形で書き表すことができる。

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (2)$$

このとき、式(2)中の微分演算子 $\nabla^2$ や $r$ は、長さの原子単位であるを単位として無次元化されている。式(2)をハミルトニアンとして、シュレーディンガー方程式を解くと、電子の全エネルギー $E$ は、自然数 $n$ を主量子数として、式(3)のように量子化されることがわかる。

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (3)$$

式(3)のエネルギーは、(A) エネルギーの原子単位(ハートレー)を単位として無次元化されている。一方、多電子原子のハミルトニアンは、水素型原子と異なり、電子間反発項を持つ。このため、多電子原子の波動関数を厳密に求めることは困難になる。(B) 近似波動関数として、ハートレーは一電子波動関数の積を考えた。例えば、(C) リチウム原子の $(1s)^1(2p)^1(3d)^1$ という励起電子状態を表す近似波動関数 $\psi$ は、 $\text{Li}^{2+}$ の規格化された原子軌道関数である $1s, 2p, 3d$ 原子軌道( $\chi_{1s}, \chi_{2p}, \chi_{3d}$ )を使うと、

$$\psi(1, 2, 3) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \chi_{1s}(1)\chi_{2p}(2)\chi_{3d}(3) \quad (4)$$

と表される。ここで、各関数内の数字は、3個の電子を番号付けした際の各電子の座標、 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ を意味している。しかし、電子は粒子であるため、「多電子波動関数は電子の交換に関して反対称でなければならない」という要請を式(4)は満足していない。そこで、スレーターは式(4)の多電子波動関数を改良し、(D) 行列式の形(スレーター行列式)で表すことによってこの問題を解決した。

- 本文中の - に入る最も適切な化学種や語句を答えよ。
- 下線部(A)に関して、式(1)中に現れる3つの定数、 $\hbar, m, e^2/(4\pi\epsilon_0)$ を組み合わせて得られるエネルギーの次元をもつ量を具体的に示せ。その量はエネルギーの原子単位に相当する。
- 下線部(B)に関して、多電子原子の波動関数が、厳密に一電子波動関数の積として表される場合、そのハミルトニアンは特徴的な形をしている。どのような形をしているか「一電子ハミルトニアン」という語句を用いて簡潔に答えよ。
- 下線部(C)に関して、リチウム原子の電子のハミルトニアンを、式(2)のように原子単位によって無次元化した形で答えよ。ただし、構成電子を $i = 1, 2, 3, \dots$ と番号付けし、電子 $i$ に関する微分演算子を $\nabla_i^2$ と書き、原子単位での原子核と電子 $i$ の距離を $r_i$ 、原子単位での電子 $i$ と電子 $j$ の間の距離を $r_{ij}$ と書くこと。
- 前問のハミルトニアン中の電子間反発項を無視するとき、式(4)で表される状態の全電子エネルギーを原子単位で求めよ。
- 下線部(D)に関して、式(4)で表される多電子波動関数を規格化されたスレーター行列式の形で答えよ。

問2 以下の各設問に答えよ。

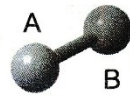
- ラジオ波の領域の波長の光を用いる分光法のうち代表的なものを一つ答えよ。
- 分子が、電子的に励起した状態から光子を放出して基底電子状態に緩和するとき、異なるスピン多重度の状態間の緩和に伴う発光現象を何と呼ぶか答えよ。
- 2原子分子の振動スペクトルが観測できたとき、その分子の結合に関して知ることのできる情報を簡潔に答えよ。
- 2原子分子の回転スペクトルが観測できたとき、その分子の結合に関して知ることのできる情報を簡潔に答えよ。

分野 1 : 物理化学

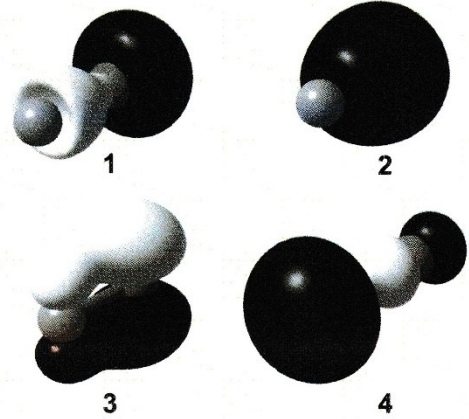
2-2

問3 右の図は、第2周期の異核2原子分子COの価電子が基底状態で占有する5個の分子軌道のうち4個をとり出し、それらの概形を示したものである。以下の各設問に答えよ。

- (1) 炭素原子は図中の原子AとBのどちらか答えよ。
- (2) 最高被占軌道(HOMO)は、炭素原子上に偏った分布をした $\sigma$ 軌道である。分子軌道1-4のうちHOMOはどれか番号で答えよ。
- (3) 分子軌道1-4のうち、2s原子軌道の寄与が最も大きいと考えられる分子軌道はどれか番号で答えよ。
- (4) 分子軌道1-4のうち、右図に示されていない残り1個の占有分子軌道と縮退している分子軌道はどれか番号で答えよ。



ここに示したCO分子の分子軌道1-4は、上図の原子の配置に分子を固定し、ある値についての等値面として描いてある。黒と白は、分子軌道(波動関数)の符号の違いを表している。



解答欄

問1 (1)	(ア)	(イ)	(ウ)
問1 (2)		問1 (3)	
問1 (4)			
問1 (5)	問1 (6)		
問2 (1)	問2 (2)	問2 (3)	問2 (4)
問3 (1)	問3 (2)	問3 (3)	問3 (4)

受 験 番 号	
---------	--

分野 2 : 無機・分析化学

3

すべての化学種の活量係数は 1 とする。また、温度は 25°C とする。

問 1 さまざまな溶液に対する H<sup>+</sup> のモル濃度の近似計算に、次の五つの数式が用いられる。

(a)  $\sqrt{K_a C_a}$     (b)  $\frac{K_w}{\sqrt{K_b C_b}}$     (c)  $\sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$     (d)  $\sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} C_a}{K_{a1} + C_a}}$     (e)  $\sqrt{\frac{K_{a2} K_{a3} C_a}{K_{a2} + C_a}}$

ただし、 $K_a, K_b$  は酸および塩基解離定数を、 $K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}$  は第一、第二および第三酸解離定数を、 $K_w$  は水のイオン積を、 $C_a, C_b$  は塩の全濃度をそれぞれ示す。次の 0.10 mol/L の塩溶液に対し、H<sup>+</sup> のモル濃度計算にもっとも適切な式は(a)~(e)のどれかを答えよ。

- (1) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>HK    (2) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>    (3) NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>    (4) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>Cl    (5) Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>

- (1)                      (2)                      (3)                      (4)                      (5)

問 2 0.0010 mol/L の塩酸溶液を含む溶液中の CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のモル溶解度 (mol/L) を有効数字 2 桁で答えよ。ただし、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の溶解度積定数  $K_{sp}$  は  $2.7 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$  とし、 $\alpha_2$  は  $6.0 \times 10^{-2}$  とする。ここで  $\alpha_2$  は、この溶液中で C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> として存在するシュウ酸化学種の分率である。必要ならば、次を用いよ。

条件溶解度積定数  $K'_{sp} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2}$ ,  $\sqrt{2} = 1.4$ ,  $\sqrt{3} = 1.7$ ,  $\sqrt{5} = 2.2$

問 3 次の文章の空欄 [ア] ~ [カ] にもっとも適切な語句あるいは数字を記せ。

[ア] 配位子によって形成された錯体が [イ] 配位子によって形成された錯体と比べて安定化する効果を [ウ] という。 [ウ] はエントロピーで説明できる。

水和数 6 の金属イオンを考えてみる。水溶液中で、水和した金属イオンがエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) と反応する場合、反応前の分子の個数は、この水和した金属イオンと EDTA の 2 個である。しかし、反応後には [エ] 個の水分子が放出されるため、合計 [オ] 個に [カ] している。これは乱雑さが [カ] して、エントロピーが [カ] していることになる。このようなことが [ウ] を生ずる要因である。

ア                                      イ                                      ウ

エ                                      オ                                      カ

分野2：無機・分析化学

4-1 以下の設問に答えよ。

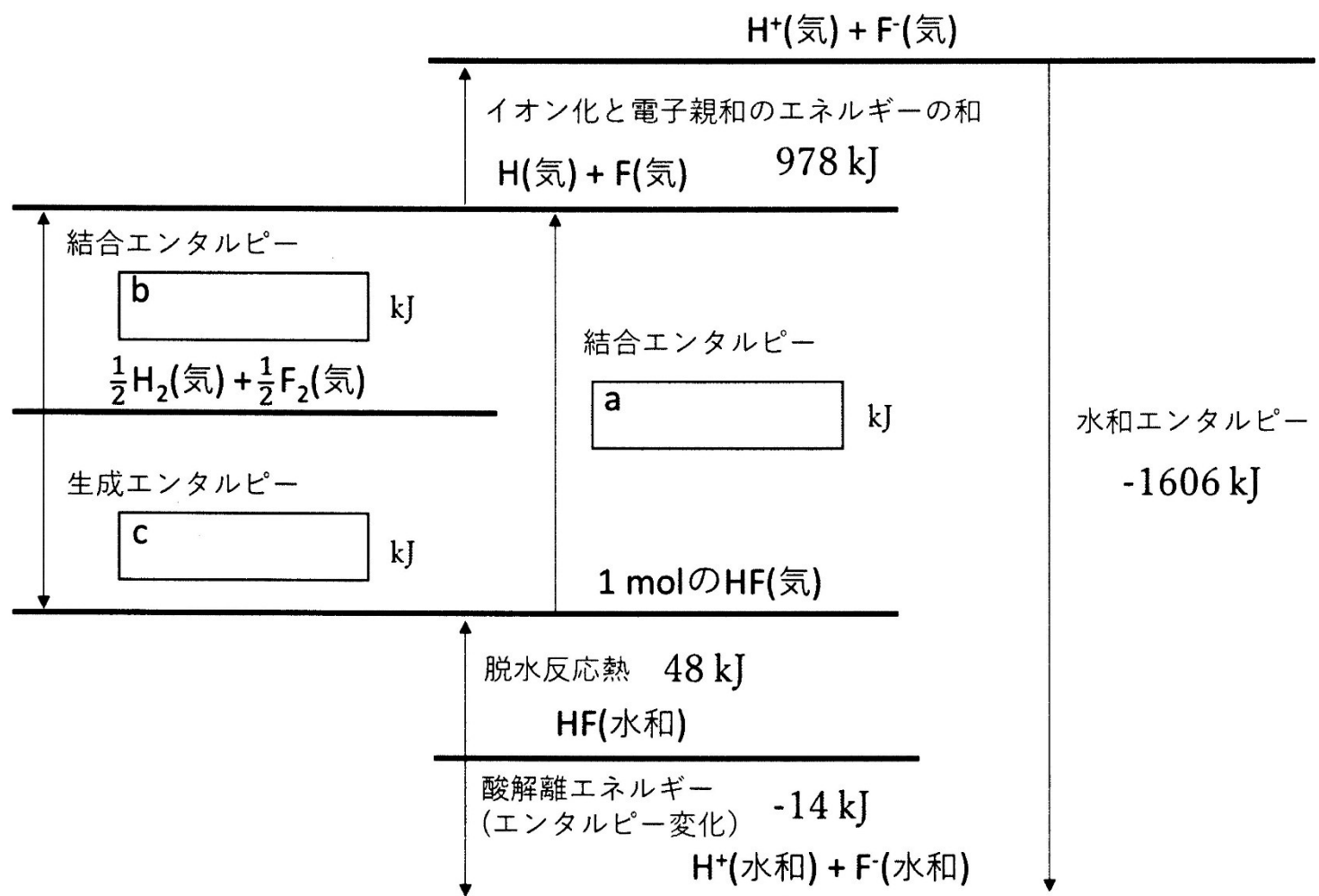
問1 下表は 298 Kにおける単結合の結合エンタルピー (kJ/mol) を示す。

H-H	C-C	N-N	O-O	F-F	Cl-Cl	Br-Br	I-I
436	348	161	146	154	239	193	149

- (1) C, N, O の結合エンタルピーがこの順に減少傾向を示す理由を述べよ。
- (2) Cl, Br, I の結合エンタルピーがこの順に減少傾向を示す理由ならびに F が傾向から逸脱する理由を述べよ。

問2 下図はフッ化水素(HF)の反応に関するボルン・ハーバーサイクルである。

- (1) 化学反応に伴うエンタルピーの変化が経路によらず常に一定であることを述べた法則名を答えよ。
- (2) 下図の空欄 a, b, c の数値を求めよ。必要なら問1の結合エンタルピーの値を使用せよ。なお、図中の矢印の長さは必ずしも実際のエネルギーの大きさを反映していない。
- (3) HF 分子が水素とフッ素から生成する反応の熱化学方程式を書け。ただし全て気体の化学種とする。



## 分野 2 : 無機・分析化学

4-2

問 3 (1) HF 分子を 100% 共有結合と仮定した場合の結合エンタルピーを Pauling の提案する幾何平均により計算すると 259 kJ/mol になる。この値と問 2 の(2)で求めた HF 分子の結合エンタルピーの値の差はなんと呼ばれるか。

(2) HF 分子における結合が  $H_2$ ,  $F_2$  のどちらの結合よりも安定化する理由を述べよ。

問 4 下表はハロゲン化水素の酸解離エネルギーと水に対する酸解離定数(pKa)を示す。

	HF	HCl	HBr	HI
酸解離エネルギー(kJ/mol)	-14	-60	-64	-58
pKa(H <sub>2</sub> O)	3.17	-8.0	-9.0	-10.0

(1) pKa とはどのような指標であるか簡単に説明せよ。

(2) 表中のデータから、ハロゲン化水素水溶液の酸強度の傾向を述べよ。

(3) HF が他のハロゲン化水素と異なる酸強度を示すのは、問 2 のエネルギー図におけるどのエネルギーが他と比べて大きいためと考えられるか。なぜ大きいのか理由を付して答えよ。

受験番号	
------	--

分野 2 : 無機・分析化学

4-3 解答欄

<b>問 1</b>	(1)			
	(2)			
<b>問 2</b>	(1)			
	(2)	a:	b:	c:
	(3)			
<b>問 3</b>	(1)			
	(2)			
<b>問 4</b>	(1)			
	(2)			
	(3)			

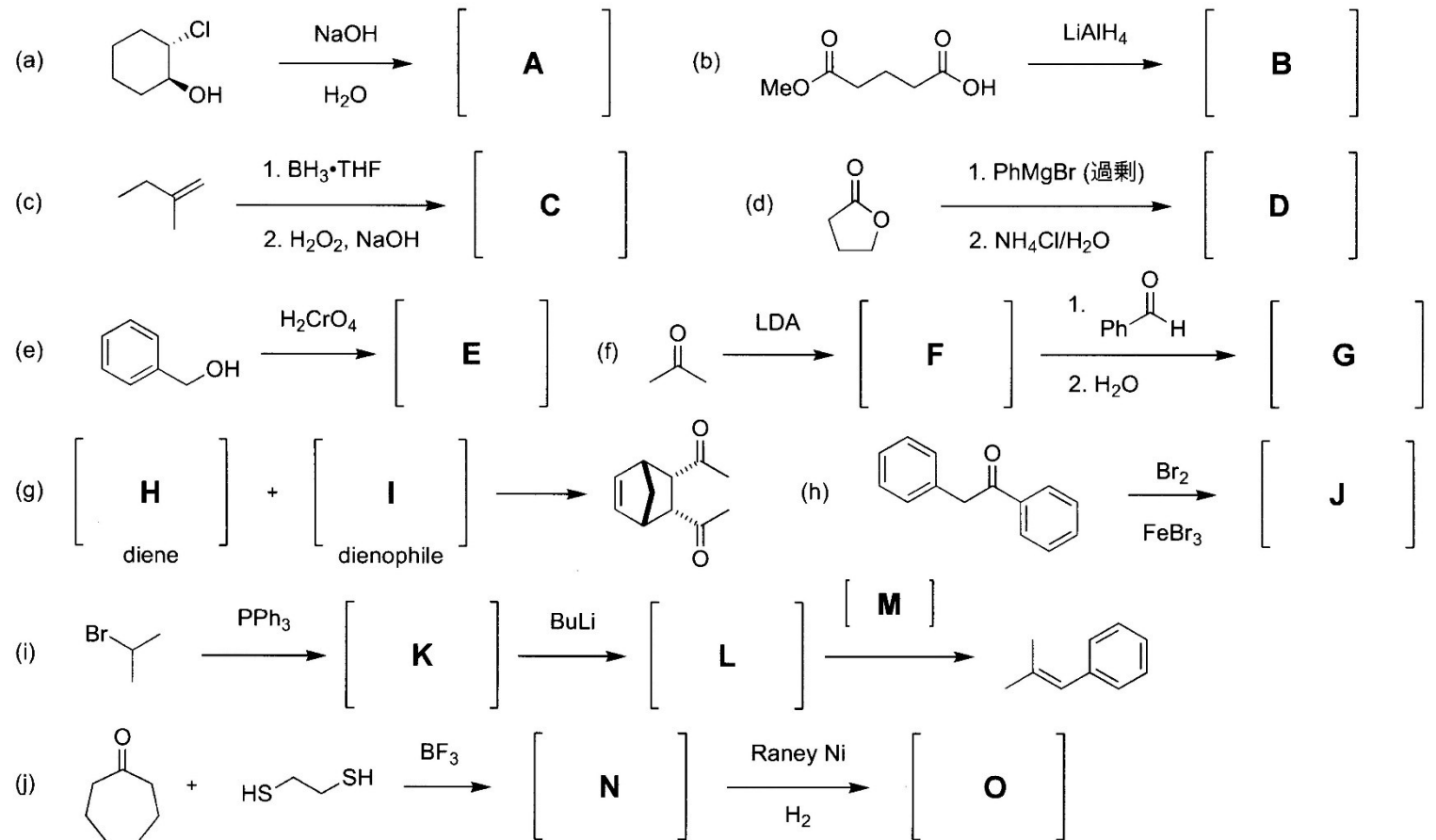
分野3：有機化学

5-1

問1 次の化合物の構造式を書け。

- (a) furan (b) diisopropylamine (c) 4-methoxybenzoic acid (d) formamide (e) hexanal

問2 次の各反応における生成物および反応中間体、反応試薬または出発物質として適切なものを1つ答えよ。



問3 次の各反応を、反応例を挙げて説明せよ。

- (a) Mannich 反応 (b) Wolff-Kishner 還元 (c) Beckmann 転位 (d) Horner-Wadsworth-Emmons 反応

問4 以下の記述の中で、正しいものをすべて選べ。

- (a) 過マンガン酸カリウムによる酸化では、二級アルコールをカルボン酸まで酸化することができる。  
 (b) ハロゲン化アリーの  $sp^2$  炭素は一般的には求核置換反応は起こらないが、オルト位やパラ位に強力な電子求引基があると、例外として求核置換反応が起こる。  
 (c) Diels-Alder 反応の Endo 付加と Exo 付加では、通常 Exo 付加の方が反応エネルギーが小さく進行しやすい。  
 (d) 環状のエステルをラクタム、環状のアミドをラクトンと呼ぶ。  
 (e) ピロール、フラン、チオフェンはいずれもヘテロ芳香族化合物である。  
 (f) チオールはアルコールよりも酸性度は低い。  
 (g) ハロホルム反応とは、メチルケトンと3分子のハロゲンからカルボン酸を合成する反応である。  
 (h) Grignard 反応剤は有機リチウム反応剤よりも反応性が幾分か高いという利点がある。  
 (i) Clemmensen 還元は、カルボニル化合物に対しヒドラゾンと強塩基とともに反応させる必要がある。  
 (j) カルボン酸からアミドを合成する有効な手法に DCC 縮合がある。  
 (k) 一級アミドをハロゲンと塩基で処理しイソシアン酸エステルを経由後、一炭素減炭されたアミンを得る反応を Curtius 転位と呼ぶ。

受験番号	
------	--

分野3：有機化学

5-2

問1	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
	A	B	C	D	E
問2	F	G	H	I	J
	K	L	M	N	O
問3	(a)				
	(b)				
	(c)				
	(d)				
問4					

## 分野3：有機化学

6

以下の文章を読み、問1～問6に答えよ。原子量は必要に応じて、C=12, H=1, N=14, O=16を用いよ。

〔1〕等モルの2,4-トルエンジイソシアナートとエチレングリコールとの重付加を行った。

問1 この重付加により生成するポリマーの構造式を記せ。また、生成するポリマーの一般名を答えよ。

問2 この重付加における数平均重合度 ( $\bar{P}_n$ ) と反応度 ( $p$ ) との関係を導け。

問3 数平均分子量が11,800以上のポリマーを合成するためには、反応度 ( $p$ ) をいくつ以上にする必要があるか求めよ。ただし、末端基は無視する。

〔2〕開始剤に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用い、アクリロニトリル (AN) およびメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合を行った。

問4 次の化合物の構造式を記せ。

(1) AIBN

(2) AN

(3) MMA

問5 各モノマーのラジカル単独重合における停止反応の違いについて説明せよ。

問6 AN ( $M_1$ ) と MMA ( $M_2$ ) とのラジカル共重合のモノマー反応性比は、 $r_1=0.14$ ,  $r_2=1.3$  である。等モルの  $M_1$  と  $M_2$  を用いて共重合を行った場合、重合初期に生成する共重合体の組成を有効数字2桁で求めよ。



分野4：生物化学

8

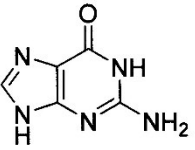
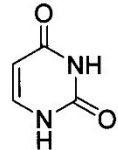
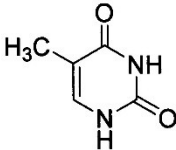
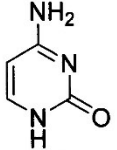
次の問1～問3について答えよ。指示がある場合を除き、解答は解答欄内に書くこと。

問1. DNAとRNAに関する小問①～③に答えよ。

① DNAとRNAはそれぞれ英語による名称が省略された表記である。それぞれの名称を省略せずに英語で書け。

DNA	RNA
-----	-----

② 以下に示す構造式はDNAやRNAに含まれる塩基である。それぞれの名称を記せ。DNAとRNAの両方に含まれる塩基の構造式を○で囲め。

			
名称	名称	名称	名称

③ 一般に細胞内でDNAやRNAは高分子イオンとして存在している。正負どちらの電荷を帯びたイオンか答えよ。また、その理由を簡潔に記せ。

電荷の区別	理由
-------	----

問2. 大腸菌のDNA複製に関する下記の文章を読み、小問①と②に答えよ。

大腸菌の染色体DNAの複製は(あ)という配列から両方向に進行し、複製反応が主に起こっている領域には(い)と呼ばれる分岐構造が見られる。(い)にはDNA合成を触媒するDNA(う)Ⅲと呼ばれる酵素が(え)個ある。DNA(う)は鋳型となる1本鎖のDNA鎖上に新規に1本鎖DNAを合成する。この様子を(お)的複製と呼ぶ。DNA(う)による<sup>[a]</sup>伸長反応は一方に決まっている。しかし一方に進行する(い)では2本の鋳型鎖は同時に複製に供されている。そのため新規鎖には(か)鎖と呼ばれる連続的に合成される鎖と(き)鎖と呼ばれる不連続に合成される鎖が生じる。後者の合成では(く)フラグメントと呼ばれる短いDNA断片が合成されたのち酵素であるDNA(う)ⅠとDNA(け)の働きでそれらの断片が連結される。

① 空欄(あ)～(け)に当てはまる適切な語句または数を記せ。

(あ)	(い)	(う)	(え)	(お)
(か)	(き)	(く)	(け)	

② 下線部[a]について1塩基伸長する反応を、構造式を用いて簡単に説明せよ。塩基構造は省略してよい。

説明
----

問3. 遺伝子発現に関連して、次の小問①～③に答えよ。

① 真核生物で成熟したmRNAが得られるまでに一次転写物が受けるプロセッシングを3つ記せ。

--	--	--

② 125アミノ酸からなるポリペプチドをコードする塩基配列の塩基数を答えよ。終始コドンは考えなくて良い。

③ 同一のアミノ酸配列をコードする塩基配列は複数存在する。その理由を簡潔に説明せよ。

②塩基数	③説明
------	-----