

2026年度千葉大学大学院融合理工学府博士前期課程

選抜試験学力検査問題

(先進理化学専攻 化学コース)

令和7年8月7日

【 専 門 科 目 】

検査時間 180分

<注意事項>

1. この冊子は、表紙を除いて全部で10ページあります。
2. 監督者から解答を始めるように合図があるまでは、この冊子を開かないこと。
3. 解答用紙は8枚あります。すべての解答用紙の上部に受験番号を正確に記入すること。
ただし、氏名は記入しないこと。
4. 化学－1～化学－4 の4題すべてに解答し、8枚すべての解答用紙を提出すること。
5. 実施上注意する点については、監督者から指示があるので、それに従うこと。

化学-1

次の設問（問1～5）に答えよ。

問1 中心力ポテンシャル $V(r)$ の場合の Schrödinger 方程式は以下のように書ける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r)$$

水素原子では中心力ポテンシャルは $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ のように書ける。

ここで m_e は電子の質量, e は電気素量, ϵ_0 は真空の誘電率である。この Schrödinger 方程式は $\psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ という変数分離型の解をもつ。水素原子の 1s 軌道は方位量子数

$l=0$, 磁気量子数 $m=0$ の状態で, 動径関数は $R_{10}(r) = 2r_0^{-\frac{3}{2}}e^{-\frac{r}{r_0}}$, 球面調和関数は

$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ である。ここで r_0 は Bohr 半径である。

(1) 電子が半径 r と $r+dr$ の2つの球面の間にある確率を $P(r)dr$ とする。

$$P(r)dr = r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |\psi(r, \theta, \varphi)|^2 \text{ と表せる。}$$

このとき, 水素原子の 1s 軌道の $P(r)$ を計算し, r と $R_{10}(r)$ を用いて表せ。

(2) 水素原子の 1s 軌道で $P(r)$ が最大になる距離を計算し, 計算過程を示して答えよ。

問2 x, y, z 方向の長さが L の 3 次元の箱の中に閉じ込められた, 互いに相互作用のない質量 m の N 個の粒子の運動を考える。箱の壁 ($x, y, z = 0, L$) と外側においてポテンシャルエネルギー $V = \infty$, $0 < x, y, z < L$ において $V = 0$ である。これら N 個の粒子は温度 T のもとで熱平衡状態にあり, 自由粒子として運動しているとする。粒子の内部自由度については考えない。波数空間 (k 空間) では, 波数 k_x, k_y, k_z の最小単位は $\Delta k_x = \Delta k_y = \Delta k_z = \frac{\pi}{L}$ である。 L が大きく k_x, k_y, k_z は連続変数として扱えるとする。

(1) k 空間における一状態あたりの体積を求めよ。

(2) k 空間において, 原点を中心とし波数ベクトルの大きさが k_1 以下の球の体積は $\frac{4\pi k_1^3}{3}$ と書ける。波数ベクトルの成分が正の範囲に含まれ, かつ, 波数ベクトルの大きさが k_1 以下の一粒子状態の総数を L, π, k_1 を用いて示せ。

(3) 粒子のエネルギーが $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ として, 一粒子状態密度 $g(E)$ (単位エネルギーあたりの状態数) を $L, \pi, E, m, \hbar$ を用いて示せ。

(4) 一粒子分配関数 $z_1 = \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E} dE$ を計算し, z_1 を $L, \pi, m, \hbar, \beta$ を用いてしめせ。ここ

で $\beta = \frac{1}{k_B T}$, k_B は Boltzmann 定数。 $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{a^{n+1}}$, $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ を用いてよい。

問3 (i) 式の完全気体の反応について、以下の問いに答えよ。ここで、反応の初期には A しか存在しないものとし、標準状態の圧力 P_0 は 1.0 bar とする。



- (1) 各成分のモル分率 (x_A , x_B , x_C) について、解離度 α を用いて示せ。
- (2) 圧平衡定数 K_P について、平衡状態での α と全圧 P および P_0 を用いて示せ。
- (3) この反応について、平衡状態での α の測定を行ったところ、圧力が 1.0 bar で温度が 500 K のとき、 α は 0.0010% であった。圧力を一定に保ったまま温度を 1000 K にすると、 α は 0.010% になった。この系の標準反応エンタルピー ΔH° を有効数字 2 桁で求めよ。ここでは、 ΔH° は 500 K と 1000 K では温度に依らないものとする。必要であれば、 $\ln(10) = 2.30$ を用いて良い。

問4 1 気圧下で、0 °C の氷を 100 °C の水蒸気にするときの 1 mol 当たりのエントロピー変化 ΔS を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、氷のモル融解熱は 0 °C で 6.01 kJ mol⁻¹、水のモル蒸発熱は 100 °C で 40.7 kJ mol⁻¹ であり、0 °C から 100 °C の温度範囲での水の定圧熱容量は一定とする。必要であれば、1 cal = 4.18 J, $\ln(373/273) = 0.312$ を用いて良い。

問5 直線形三原子分子 XYX と XYZ (X, Y, Z はそれぞれ異なる原子) について以下の問いに答えよ。

- (1) XYX と XYZ の並進、回転、振動の各自由度をそれぞれ答えよ。
- (2) XYX と XYZ の対称伸縮、非対称伸縮、変角振動に由来する赤外スペクトルとラマンスペクトルそれぞれについて、各振動モードの観測の可否を簡単な理由と共に答えよ。
- (3) XYX と XYZ の純粋な回転遷移に由来するマイクロ波スペクトルとラマンスペクトルそれぞれについて、その観測の可否を簡単な理由と共に答えよ。

化学-2

次の設問（問1～6）に答えよ。

問1 NaOH水溶液に、 Al^{3+} は $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ として溶けるが、 La^{3+} は難溶性の $\text{La}(\text{OH})_3$ を生じてほとんど溶けない。このような違いが生じる理由を、金属イオンの酸化数、イオン半径、配位数の観点から説明せよ。

問2 NとClの電気陰性度はほぼ同じであるが、 Cl_2 が強力な酸化剤で、常温で種々の金属や有機物と容易に反応するのに対し、 N_2 は常温ではほとんどの物質と反応しない。その理由を説明せよ。

問3 以下の問い(1)・(2)に答えよ。ただし、 NH_3 の塩基解離定数は $K_b = 2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 、 AgCl の溶解度積は $K_{sp} = 2 \times 10^{-10} (\text{mol/L})^2$ 、水のイオン積は $K_w = 1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2$ とする。また、 Ag^+ は NH_3 と1:1および1:2の錯体を生成し、その全生成定数はそれぞれ $\beta_1 = 2 \times 10^3 \text{ L/mol}$ 、 $\beta_2 = 1 \times 10^7 (\text{L/mol})^2$ とする。活量係数はすべて1とする。必要であれば、 $\sqrt{2} = 1.4$ 、 $\sqrt{3} = 1.7$ 、 $\sqrt{5} = 2.2$ を用いて良い。

- (1) 0.1 mol/L の NH_3 水溶液の水素イオン濃度は何 mol/L か。計算過程を示し、有効数字1桁で答えよ。
- (2) 0.1 mol/L の NH_3 水溶液への AgCl の溶解度は何 mol/L か。計算過程を示し、有効数字1桁で答えよ。なお、溶液中の NH_3 全体のうち、 Ag^+ と錯化している NH_3 の割合は無視できるほど小さいものとする。

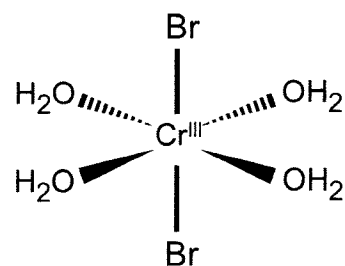
問4 次の(1)・(2)の操作でどのような沈殿反応が起こるか。その化学反応式をかけ。

- (1) Ca^{2+} と Ag^+ を含む混合水溶液に フッ化ナトリウム水溶液を加える。
- (2) Cd^{2+} と Zn^{2+} を含む塩酸酸性の混合水溶液に 硫化水素を通じる。

問5 錯体の構造に関する以下の問いに答えよ。

- (1) $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ のすべての幾何異性体について例にならって立体構造を図示し、それらの錯体の名称を答えよ。
- (2) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (en: エチレンジアミン)には、2つの鏡像異性体が存在する。鏡像異性体の関係がわかるように、それらの構造を図示せよ。

例



trans-テトラアquadibromクロム(III)イオン

問6 鉱物に関する次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

ア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の鉱物)は、イ 方最密充填構造をとった O^{2-} の格子の ウ 面体すきまに Al^{3+} が入り込んだものである。ア は無色透明であるが、①一部の Al^{3+} が a と置換して生じる赤色の結晶はルビーと呼ばれる。同様に、一部の Al^{3+} が b と置換して生じる青色の結晶はサファイアと呼ばれる。

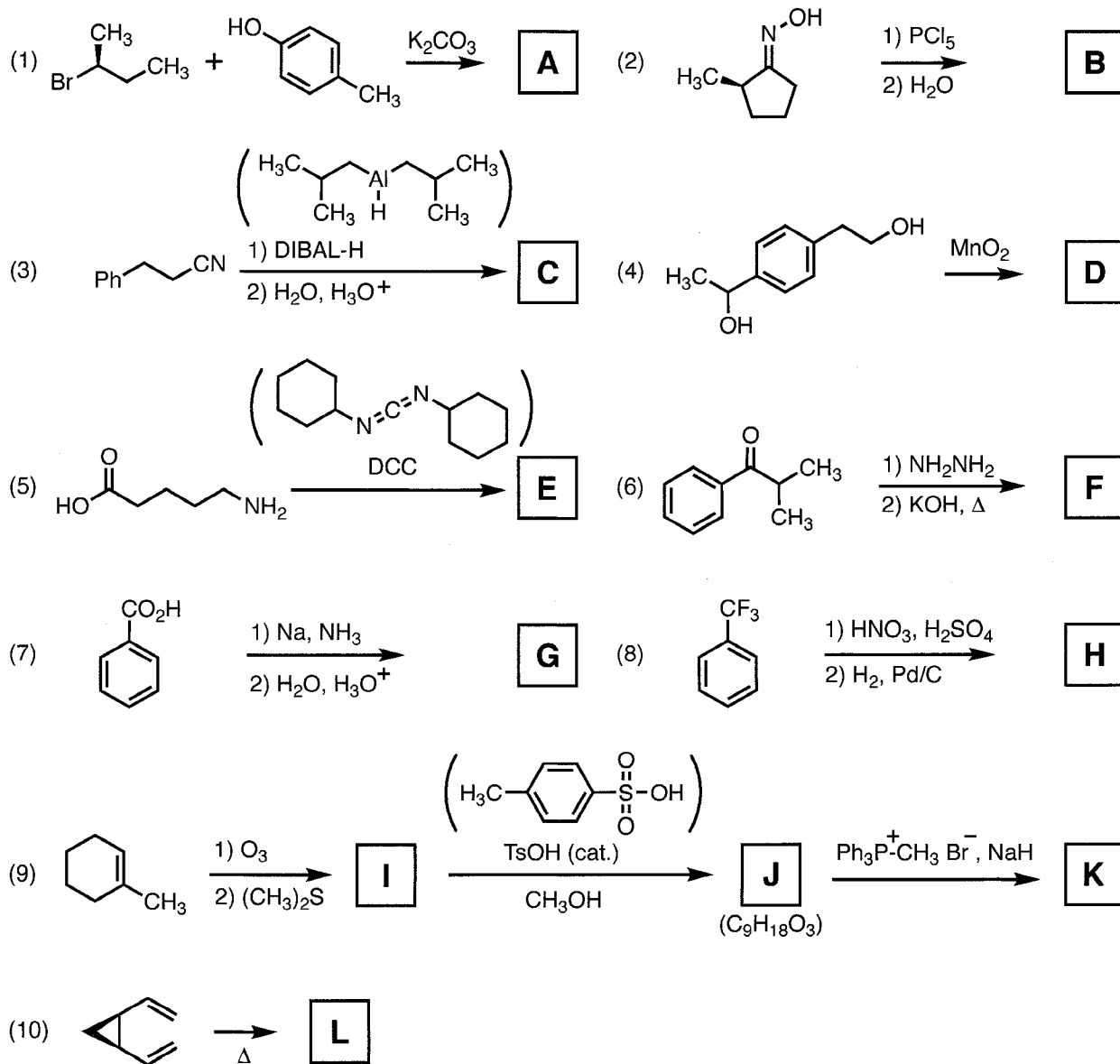
②スピネルはエ 方最密充填構造をとった O^{2-} の格子の四面体すきまに c が、八面体すきまに d がそれぞれ入り込んだものである。③磁鉄鉱もまたスピネル型構造をとる。

- (1) ア に入る鉱物名 および イ ~ エ に入る適切な語句をそれぞれ答えよ。
- (2) a ~ d に入る適切なイオン式をそれぞれ答えよ。また下線部②のスピネルの化学式を答えよ。
- (3) 下線部①のような置換を何と呼ぶか答えよ。
- (4) (3) のような置換の結果得られる物質を一般的に何と呼ぶか答えよ。
- (5) スピネルのように複数の金属イオンを含む酸化物を何と呼ぶか答えよ。
- (6) 下線部③の磁鉄鉱の化学式を答えよ。また、磁鉄鉱に含まれる金属イオンで、常温・常圧で四面体すきまと八面体すきまに入るものをそれぞれイオン式で答えよ。
- (7) ア の特徴的な性質を3つあげ、その性質を用いた応用例をそれぞれ記せ。

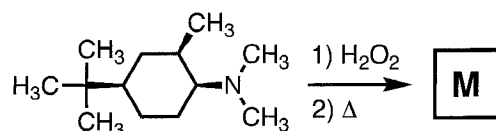
化学－ 3

次の設問（問 1 ～ 6）に答えよ。必要に応じて，立体化学がわかるように示せ。

問 1 (1)～(10) の各反応における主生成物 **A**～**L** の構造式をかけ。なお，略語で示した試薬の構造は括弧内に示してある。



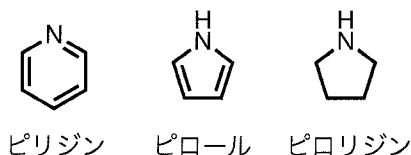
問 2 以下の反応について，(1)・(2) の問いに答えよ。



(1) 原料の最安定配座をいす型配座でかけ。

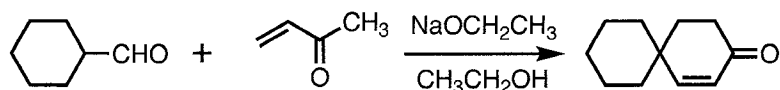
(2) 主生成物 **M** の構造をかけ (いす型配座でかく必要はない)。

問3 以下に示すピリジン、ピロール、ピロリジンについて、(1)～(3)の問いに答えよ。

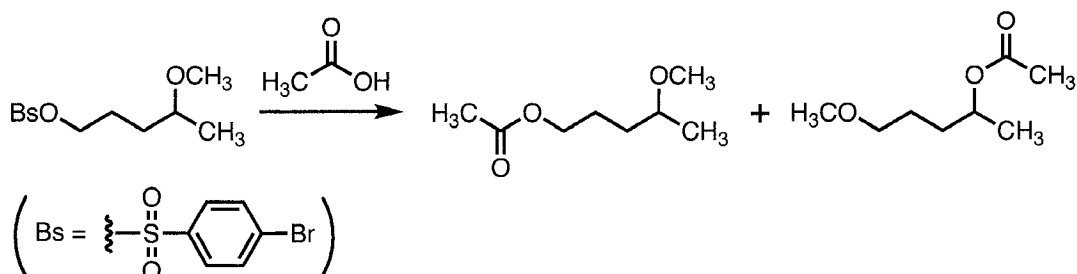


- (1) 塩基性の強い順に不等号で並べよ。
- (2) 塩基性が最も強い化合物と2番目に強い化合物の塩基性に、なぜ差が生じるか説明せよ。
- (3) 塩基性が2番目に強い化合物と最も弱い化合物の塩基性に、なぜ差が生じるか説明せよ。

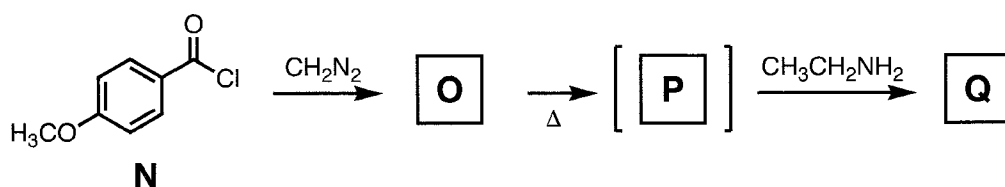
問4 以下の反応について、反応機構を巻矢印表記法でかけ。



問5 以下の反応で2種類の化合物が生成する反応機構を、それぞれ巻矢印表記法でかけ。



問6 以下の反応と機器分析データについて、(1)～(3)の問いに答えよ。



[化合物 **Q** の機器分析データ]

IR: 3360, 1630, 1248 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) 1.07 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 3.25 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.52 (s, 2H)
3.83 (s, 3H), 5.41 (brs, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H)
7.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H).

- (1) 化合物 **O**, **P** の構造式をかけ。
- (2) 化合物 **Q** の構造式をかき、機器分析データ (IR, ¹H-NMR) の下線部の値をすべて帰属せよ。
- (3) 原料 **N** から **Q** が生成する反応機構を巻矢印表記法でかけ。

化学ー 4

次の文章を読み、設問（問1～10）に答えよ。

ゲノム情報や遺伝子情報が明らかとなっていない新種の原核生物（微生物）Aは多糖Pを分解する糖質分解酵素Xを菌体外に分泌する。今回、糖質分解酵素Xについて以下の実験を行った。なお、糖質分解酵素Xが多糖Pを分解する最適な酵素反応条件は確立されている。

【実験1】 微生物Aを3日間培養した培地から菌体を除去し、培養上清とした。培養上清に対し、①硫酸アンモニウムを20%飽和濃度で溶解後、遠心分離を行って上清と沈殿に分画し、沈殿をリン酸緩衝液で溶解した。遠心分離した上清については、同様の操作を、40%、60%、80%の飽和硫酸アンモニウム濃度で繰り返し行った。②リン酸緩衝液で沈殿を溶解した溶液は、含まれる硫酸アンモニウムなどを除去するために、セルロース膜チューブに入れ漏れないように密閉して大量のリン酸緩衝液中で一晩、攪拌を行った。翌日に回収しようとする、③20%の沈殿画分のセルロース膜チューブだけ破れていた。20%の沈殿画分以外の画分を取り出して多糖Pに対する酵素活性測定を行ったところ、40%、60%の画分では、酵素活性が確認できた。

問1 下線部①について、このように高濃度の塩類存在下でタンパク質を沈殿させる実験操作の名称と原理について簡潔に説明せよ。

問2 下線部②について、この実験操作の名称を答えよ。

問3 下線部③について、なぜ20%の画分のセルロース膜チューブは破れてしまったのか、考察せよ。ただし、人為的な操作ミスや器具類の不具合によるチューブの破損はないものとする。

【実験2】 実験1で酵素活性の確認できた40%、60%の画分をまとめ、④イオン交換カラムクロマトグラフィー、続いてゲルろ過カラムクロマトグラフィーを用いて精製を行った。⑤各カラムクロマトグラフィーのタンパク質の溶出状況はUV検出器により吸光度測定して観察した。その結果、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーのタンパク質の溶出状況のピークと、多糖Pに対して酵素

活性を有する画分が一致しており、糖質分解酵素 X を精製できたと判断した。
今回の⑥精製過程の結果を表 1 にまとめた。

表 1 精製過程の結果まとめ

操作	全タンパク質量 (mg)	酵素活性 (unit)
培養上清	3,000	600,000
硫酸アンモニウムによる沈殿	750	450,000
イオン交換カラムクロマトグラフィー	20	120,000
ゲルろ過カラムクロマトグラフィー	5	110,000

問 4 下線部④について、イオン交換カラムクロマトグラフィーの分画の原理について説明せよ。

問 5 下線部⑤について、次の (1) ・ (2) に答えよ。

(1) 吸光度測定の変長について、最も適切なものを解答用紙の選択肢から選り、丸で囲みなさい。

(2) (1) の変長に対し、標準アミノ酸のうち、モル吸光係数の高い上位 3 つを答えよ。

問 6 下線部⑥について、次の (1) ・ (2) に答えよ。

(1) 表 1 において、酵素活性を全タンパク質量で割った値 (unit/mg) を何と呼ぶか答えよ。

(2) 表 1 において、(1) の値の向上に最も寄与した操作はどれか、「操作」名で答えよ。

【実験 3】 精製した糖質分解酵素 X の⑦N 末端および内部のアミノ酸配列を、プロテインシーケンサーにより決定した。⑧決定したアミノ酸配列情報をもとに PCR を行って部分断片を取得して DNA シーケンスを行った。最終的に糖質分解酵素 X をコードする遺伝子配列、およびアミノ酸配列の決定に成功した。

問 7 下線部⑦について、次の (1) ・ (2) に答えよ。

(1) プロテインシーケンサー内で行われるタンパク質を標識・切断する反応名を答えよ。

(2) 内部のアミノ酸配列を決定する場合は、糖質分解酵素 X に対して前処理を行ってから解析する必要がある。どのような操作が必要か答えよ。

問8 下線部⑧について、次の（１）・（２）に答えよ。

（１）プロテインシーケンサーにより、それぞれ 6 残基が配列決定できた。以下が決定したアミノ酸の一字表記の配列である。

N 末端アミノ酸配列：MYNKEI

内部のアミノ酸配列：WQHCFD

糖質分解酵素 X をコードする遺伝子の部分断片を PCR で取得するとき
に用いるプライマーを、表 2 の遺伝暗号表を参考にして設計し、そのうち
1 セットのみを解答用紙に記載せよ。ただし設計するプライマーの塩
基数は 18 塩基、核酸の表記は A, T, G, C のみとする。

（２）真核生物の場合、目的のタンパク質をコードする遺伝子を PCR により
取得するために用いる鋳型は、ゲノム DNA ではなく cDNA が適切で
ある。この理由について述べよ。

表 2 遺伝暗号表

1 番目の 塩基	2 番目の塩基				3 番目の 塩基
	U	C	A	G	
U	F	S	Y	C	U
	F	S	Y	C	C
	L	S	Stop	Stop	A
	L	S	Stop	W	G
C	L	P	H	R	U
	L	P	H	R	C
	L	P	Q	R	A
	L	P	Q	R	G
A	I	T	N	S	U
	I	T	N	S	C
	I	T	K	R	A
	M	T	K	R	G
G	V	A	D	G	U
	V	A	D	G	C
	V	A	E	G	A
	V	A	E	G	G

【実験4】 決定した糖質分解酵素 X のアミノ酸配列について「a」検索を行ったところ、多糖 S を分解する糖質分解酵素 Y と「a」が高かった。さらに糖質分解酵素 Y について文献などで調べると、大腸菌を用いた異種発現に成功しており、⑨糖質分解酵素 Y の酵素触媒部位も明らかとなっていた。糖質分解酵素 Y の酵素触媒部位のアミノ酸配列は糖質分解酵素 X と比較すると、3カ所でアミノ酸が異なっていた。

多糖に対する分解活性について、今回精製した糖質分解酵素 X の結果、および文献から糖質分解酵素 Y に関するデータを引用してまとめ、表3に示した。

表3 酵素の性質のまとめ

	多糖P	多糖Q	多糖R	多糖S
微生物Aから精製した酵素X	分解する	分解しない	分解しない	分解しない
精製した酵素Y	分解しない	分解しない	分解しない	分解する
大腸菌発現・精製した酵素Y	分解しない	分解しない	分解しない	分解する

問9 次の(1)～(3)に答えよ。

- (1) 「a」に当てはまる最も適切な語句を答えよ。
- (2) 下線部⑨について、酵素の触媒部位を何と呼ぶか答えよ。
- (3) 表3で示されているように、酵素が「かぎとかぎ穴」の関係のように決まった物質のみに作用する性質を何と呼ぶか答えよ。

問10 糖質分解酵素 X が多糖 P のみに分解活性を示す理由を明らかにするために、糖質分解酵素 Y と比較しながら実験を進めたい。研究の進め方について、分子生物学・生化学的な実験手法、および構造生物学的な実験手法の両方を取り入れて実験方針を提案せよ。