

解答欄

ア	2	イ	1
ウ	$C dT$	エ	$T_{eq} - T_1$
オ	$T_{eq} - T_2$	カ	$C_1 T_1 + C_2 T_2$
キ	$C_1 + C_2$	ク	T_β
ケ	T_α	コ	$\frac{C}{T}$
サ	C_1	シ	$\frac{T_{eq}}{T_1}$
ス	C_2	セ	$\frac{T_{eq}}{T_2}$
ソ	状態	「サ, シ」と「ス, セ」は、セトで逆でも良い。	

ΔS_{all} が正 (>0) であることの解説

$$\Delta S_{all} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \dots \textcircled{1}$$

エントロピーの定義より

$$\Delta S = \frac{dQ}{T} \dots \textcircled{2}$$

1は dQ を得て、2は dQ を失うので

$$\Delta S_{all} = \frac{dQ}{T_1} - \frac{dQ}{T_2} = dQ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

\therefore $T_1 < T_2$ なら、 $\frac{1}{T_1} > \frac{1}{T_2}$ あり

$\Delta S_{all} > 0$ となる。

別解あり。

問1 (1)	(ア) He ⁺	(イ) ボーア(Bohr)半径	(ウ) フェルミ(Fermi)粒子
問1 (2)	$\frac{me^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	問1 (3)	一電子ハミルトニアン ^{の和の形}
問1 (4)	$-\frac{1}{2}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - \frac{3}{r_1} - \frac{3}{r_2} - \frac{3}{r_3} + \frac{1}{r_{12}} \left(= \frac{1}{r_{21}} \right) + \frac{1}{r_{23}} \left(= \frac{1}{r_{32}} \right) + \frac{1}{r_{31}} \left(= \frac{1}{r_{13}} \right)$		
問1 (5)	$-\frac{49}{8}$	問1 (6)	$\frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \chi_{1s}(1) & \chi_{2p}(1) & \chi_{3d}(1) \\ \chi_{1s}(2) & \chi_{2p}(2) & \chi_{3d}(2) \\ \chi_{1s}(3) & \chi_{2p}(3) & \chi_{3d}(3) \end{vmatrix}$ <p>その他の表現(例えば転置した行列式の形など)でも本質的に同じであれば正解とする</p>
問2 (1)	核磁気共鳴法 (NMR法) [そのほか適切なものがあれば可]	問2 (2)	りん(燐)光
問2 (3)	結合の強さ (力の定数)	問2 (4)	結合長 (核間距離) [慣性モーメントも可とする]
問3 (1)	A	問3 (2)	4
問3 (3)	2	問3 (4)	3

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⁺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⁺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) C₆H₄C₂O₄HK (2) Na₂CO₃ (3) NaH₂PO₄ (4) C₂H₅NH₃Cl (5) Na₂HAsO₄

(1) (d) (2) (b) (3) (d) (4) (a) (5) (e)

問2 0.0010 mol/Lの塩酸溶液を含む溶液中のCaC₂O₄のモル溶解度(mol/L)を有効数字2桁で答えよ。ただし、CaC₂O₄の溶解度積定数 K_{sp} は $2.7 \times 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ とし、 α_2 は 6.0×10^{-2} とする。ここで α_2 は、この溶液中でC₂O₄²⁻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 $K'_{sp} = \frac{K_{sp}}{\alpha_2}$, $\sqrt{2} = 1.4$, $\sqrt{3} = 1.7$, $\sqrt{5} = 2.2$

2.1×10⁻⁴ mol/L

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。


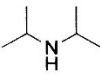
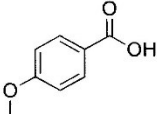




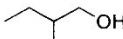
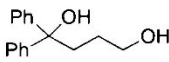
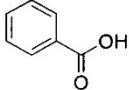

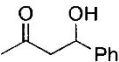

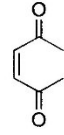
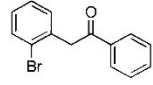
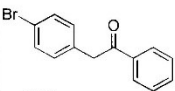
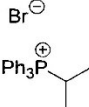

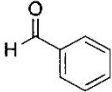
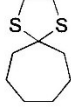

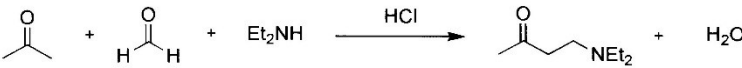
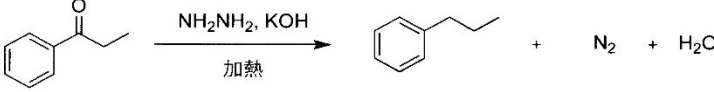
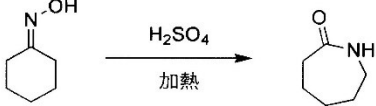
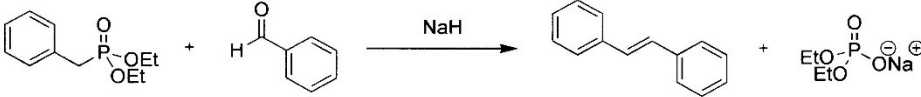
「ア」配位子によって形成された錯体が「イ」配位子によって形成された錯体と比べて安定化する効果を「ウ」という。「ウ」はエントロピーで説明できる。

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 多座 イ 単座 ウ キレート効果

エ 6 オ 7 カ 増大

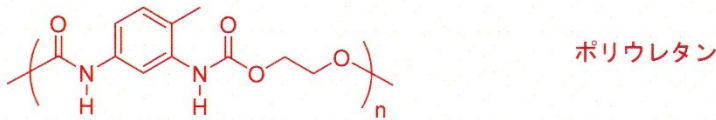
問 1	(1)	C, N, O の順に原子半径が小さくなるので、結合距離は小さくなり、本来であれば結合エンタルピーは大きくなる。しかし、この順番に最外殻電子の数が大きくなり結合原子同士の反発が大きくなる。その影響がより大きく作用して結合エンタルピーが次第に小さくなる。		
	(2)	Cl, Br, I の順に最外殻はより外側へと移り、原子半径は大きくなり、分子結合の距離が増大する。いずれも原子同士が十分に離れているため、結合距離に依存してその増大に伴い結合エンタルピーは減少する。F は最も結合距離が小さいが結合原子間の電気的反発の寄与が顕著に大きくなり、結合エンタルピーが減少し、傾向から逸脱する。		
問 2	(1)	ヘスの法則		
	(2)	a: 566	b: 295	c: -271
	(3)	$\frac{1}{2}H_2(\text{気}) + \frac{1}{2}F_2(\text{気}) = HF(\text{気}) + 271 \text{ kJ}$		
問 3	(1)	共鳴エネルギー または イオン性共鳴エネルギー		
	(2)	HF のように電気陰性度が異なる元素からなる結合は H ⁺ と F ⁻ からなる結合構造を含む。このイオン結合のエネルギーが共有結合エネルギーと近い値を取る場合は共鳴が起こり、共鳴エネルギーが加わることによって結合がより安定化する。		
問 4	(1)	酸解離反応の平衡定数を元に定義される数値で、酸の解離のし易さの指標である。値が小さいほど強い酸であることを示す。		
	(2)	ハロゲン化水素の系列の中で HI が最も強い酸だが、HCl や HBr と大きな違いはない。HF はこれらと比べて際立って弱い酸である。		
	(3)	問2のエネルギー図より、HF は結合エンタルピーと脱水反応熱が他の酸より大きいため酸解離に要するエネルギーが小さくなる。結合エンタルピーが大きいのは結合距離が小さいこととイオン結合の寄与が大きいためである。脱水反応熱が大きいのは水中で水素結合を行うためである。		

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

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 この重縮合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。

$\bar{P}_n = \text{反応前の官能基数 } [M]_0 / \text{反応後の官能基数 } [M]$ と表される。

反応度 p の時、 $[M] = [M]_0 - [M]_0 p = [M]_0(1-p)$ より、

$\bar{P}_n = [M]_0 / [M]_0(1-p) = 1 / (1-p)$ となる。

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。

ポリウレタンの繰り返し単位の分子量は、 $C_{11}H_{12}N_2O_4 = 236$ より、

合成するポリマーの重合度 $n = 11800 / 236 = 50$

ポリウレタンの繰り返し単位には2個のモノマーが存在するため、 $\bar{P}_n = 2n = 2 \times 50 = 100$ である。

$\bar{P}_n = 1 / (1-p) = 100$ より、反応度 $p = 0.99$ と求められる。

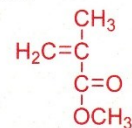
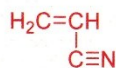
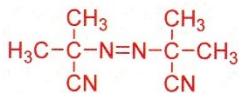
〔2〕開始剤に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を用い、アクリロニトリル (AN) およびメタクリル酸メチル (MMA) のラジカル重合を行った。

問4 次の化合物の構造式を記せ。

(1) AIBN

(2) AN

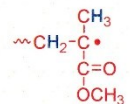
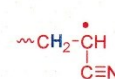
(3) MMA



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。

ANの生長ポリマーラジカルは、1置換(シアノ基)であるためラジカル周辺の立体障害は小さく、また引き抜かれる可能性があるβ位の水素は2個と少ないため、再結合停止が起こりやすい。

MMAの生長ポリマーラジカルは、2置換(メチル基とメチルエステル基)であるためラジカル周辺の立体障害が大きく、引き抜かれる可能性があるβ位の水素は5個と多いため、不均化停止が起こりやすい。



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。

共重合体組成式は $d[M_1]/d[M_2] = ([M_1]/[M_2]) \times \{(r_1[M_1] + [M_2]) / ([M_1] + r_2[M_2])\}$ と表される。

M_1 と M_2 は等モルであるため、 $[M_1] = [M_2] = 50$ とし、 $r_1 = 0.14, r_2 = 1.3$ を代入すると、

$$d[M_1]/d[M_2] = (50/50) \times \{(0.14 \times 50 + 50) / (50 + 1.3 \times 50)\} = 57/115 \approx 0.33/0.67$$

よって、共重合体の組成は、AN (M_1) = 33%、MMA (M_2) = 67% と求められる。

問1. ポリペプチドから得られるアミノ酸は (a.) を除きすべて光学活性である。光学活性の分子は不対称であり、キラル中心をもつ。標準アミノ酸のうち無極性側鎖をもつ (b.) と極性側鎖をもつ (c.) にはキラル中心が2つずつあり、それぞれ4種の立体異性体が存在する。

(1) 文章の空欄に当てはまるアミノ酸の名称をカタカナで答えよ。

(2) a-b-c の順にペプチド結合した構造式を記せ。

<p>問1 (1) 解答</p> <p>a. グリシン</p> <p>b. イソロイシン</p> <p>c. トレオニン (スレオニン)</p>	<p>問1 (2) 解答</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{HC}-\text{CH}_3 \qquad \qquad \text{HCOH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
--	--

問2. コラーゲンは分子量約 300 kDa のタンパク質で、1分子は左巻きヘリックスをつくる約 100 kDa のポリペプチド鎖 3本が互いにねじれ、右巻きのらせん構造を形成している。このポリペプチド鎖にはグリシン、プロリン、4-ヒドロキシプロリンの繰返しが多くみられる。

(1) タンパク質の三次元構造は通常4つの階層で表される。それぞれの階層について簡潔に説明せよ。

(2) 1本のポリペプチド鎖からなるタンパク X (分子量 150 kDa) とコラーゲンの混合溶液をドデシル硫酸ナトリウムで十分に変性させ、ポリアクリルアミドゲル電気泳動により分離させた。泳動の方向とバンドの位置について2つのタンパクはどのように分離されるかを陽極、陰極の用語を用いて答えよ。

(3) ポリペプチド鎖の合成後にアミノ酸側鎖が修飾されることがあり、4-ヒドロキシプロリンはその1つである。4-ヒドロキシプロリンの構造を示し、この修飾アミノ酸がペプチドの等電点 (pI) に与える影響について述べよ。

<p>問2 (1) 解答 解答例) ポリペプチド鎖のアミノ酸配列が一次構造、ポリペプチド主鎖の局所的な空間配置が二次構造、側鎖を含めたポリペプチド全体の三次元構造が三次構造、複数のポリペプチド鎖 (サブユニット) の空間配置が四次構造である。</p>	<p>問2 (3) 解答</p> <p>構造：</p> $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HN}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{COOH} \end{array}$ <p>pI への影響：ペプチドの pI に大きな影響を与えない</p>
<p>問2 (2) 解答 解答例) タンパクは陰極から陽極へ泳動され、150 kDa のタンパク X が陰極側に、SDS により変性し 100 kDa となったコラーゲンが陽極側にバンドとして分離される。</p>	

問3. トリプシンはヒドロラーゼに分類される消化酵素で特異性が高く、Arg と Lys の C 末端が Pro でない限りそこを加水分解する。

(1) ペプチド配列 IRLFKGHPKET はトリプシンにより十分に分解された際どのような断片が生じると考えられるか。断片の配列を示せ。

(2) 酵素は反応の型により6つに大分類されている。ヒドロラーゼ以外の分類を2つ挙げ、その反応の型を簡潔に述べよ。

<p>問3 (1) 解答</p> <p>IR / LFK / GHPK / ET の4断片</p>	<p>問3 (2) 解答 オキシドレダクターゼ (酸化還元反応)、トランスフェラーゼ (官能基の転移)、リアーゼ (基を離し二重結合を残す)、イソメラーゼ (異性化反応)、リガーゼ (ATP の加水分解を伴う結合生成) から2つ</p>
---	--

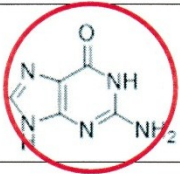
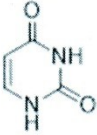
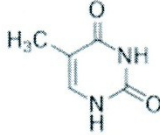
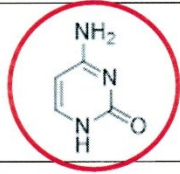
次の問1～問3について答えよ。指示がある場合を除き、解答は解答欄内に書くこと。

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 deoxyribonucleic acid	RNA ribonucleic acid
---------------------------	----------------------

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 グアニン	名称 ウラシル	名称 チミン	名称 シトシン

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 負（-, 陰イオン, 等）	理由 ホスホジエステル結合で繋がった糖 - リン酸骨格を持ち、中性付近でリン酸基が電離しているから。
------------------------	--

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。この様式を（お）的複製と呼ぶ。DNA（う）による^[a]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）において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。

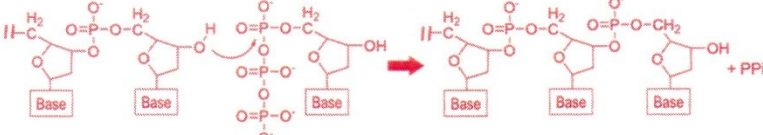
① 空欄（あ）～（け）に当てはまる適切な語句または数を記せ。

(あ) 複製起点 (OriC)	(い) 複製フォーク	(う) ポリメラーゼ	(え) 2	(お) 半保存
(か) リーディング	(き) ラギング	(く) 岡崎	(け) リガーゼ	

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

デオキシリボースの3'-OHがdNTPの三リン酸のα位に求核シロリン酸が解離することで3'の炭素と次のデオキシリボースの間に新規にホスホジエステル結合が形成される。



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。

(イントロンが除去されエキソンが連結する) スプライシング	5' 末端へのキャップ構造の付加	3' 末端へのポリ(A)尾部の付加
-------------------------------	------------------	-------------------

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 375	③説明 複数のトリプレットコドンが割り当てられているアミノ酸があるから。(コドンが重複しているから。重複コドンを持つアミノ酸があるから, 等)
-------------	--

令和8年度 三重大学大学院工学研究科入試問題
(応用化学専攻 博士前期課程入試)
化学 (出題意図)

出題意図

- 1 熱の移動による平衡状態への変化からエントロピーの概念に対する理解度を確認し、評価する。
- 2 原子や分子の電子状態を解明するために必要となる量子化学分野の基礎知識を確認するとともに、分子分光に関する基礎的知識を有しているかについても評価することを目的として出題した。
- 3 分析化学を理解するうえで必要な基本的計算方法、および基礎知識の理解度を評価する。
- 4 化学結合や酸強度について熱的なエネルギーの観点で理解し、周期性と関連付けて合理的に説明できるかを問う。
- 5 有機化合物の構造と反応性、および有機合成と有機反応機構の基礎力を総合的に問う。
- 6 高分子合成化学において特に重要な、逐次重合と連鎖反応に関する基礎的な知識と、それを用いた実践的な高分子の分子設計について問う。
- 7 アミノ酸の種類や構造、タンパク質の性質に関する知識を確認する。
- 8 核酸、複製、遺伝子発現に関する知識を確認する。