

筆答専門試験科目（午前）
生命理工学系

2020 大修

時間 9 : 3 0 ~ 1 2 : 0 0

注 意 事 項

1. 次の8 題から 4 題を選択して解答せよ。解答する問題は 4 題を超えてはならない。
(5 題以上解答した場合はすべての答案をゼロ点とする。)
2. 解答は 1 題ごとに答案用紙 1 枚を用い記入せよ。裏面は使用しないこと。
3. 各答案用紙には、1 枚ごとに必ず問題番号及び受験番号を記入せよ。
4. 問題番号は各答案用紙の左上に大きくわかりやすいように記入すること。
5. 定規、コンパス、電卓の持ち込みは不可とする。
6. 通信機能や計算機能を持つ機器を使用してはならない。
7. 試験問題は試験終了後持ち帰ってよい。

① 以下のⅠおよびⅡの間に答えよ。

Ⅰ. ある原生生物の繊毛から、繊毛運動を駆動するモータータンパク質であるダイニンを精製するために、以下のような実験を行った。まず繊毛を単離・精製し、界面活性剤処理で細胞膜を除いたのち、ダイニンを含む抽出物を得た。このサンプルをショ糖密度勾配遠心にかけ、ATP加水分解活性を指標にして、ダイニンが含まれる14S画分を得た。さらにこの14S画分に含まれる複数のダイニンアイソフォームを分画するため、陰イオン交換カラムクロマトグラフィーにかけた。KCl濃度勾配で溶出した結果、図1のようなクロマトグラムが得られた。ピークa～ピークeにはそれぞれ異なるダイニンアイソフォームが主として含まれていた。ここではこれらをダイニンA～ダイニンEと呼ぶ。

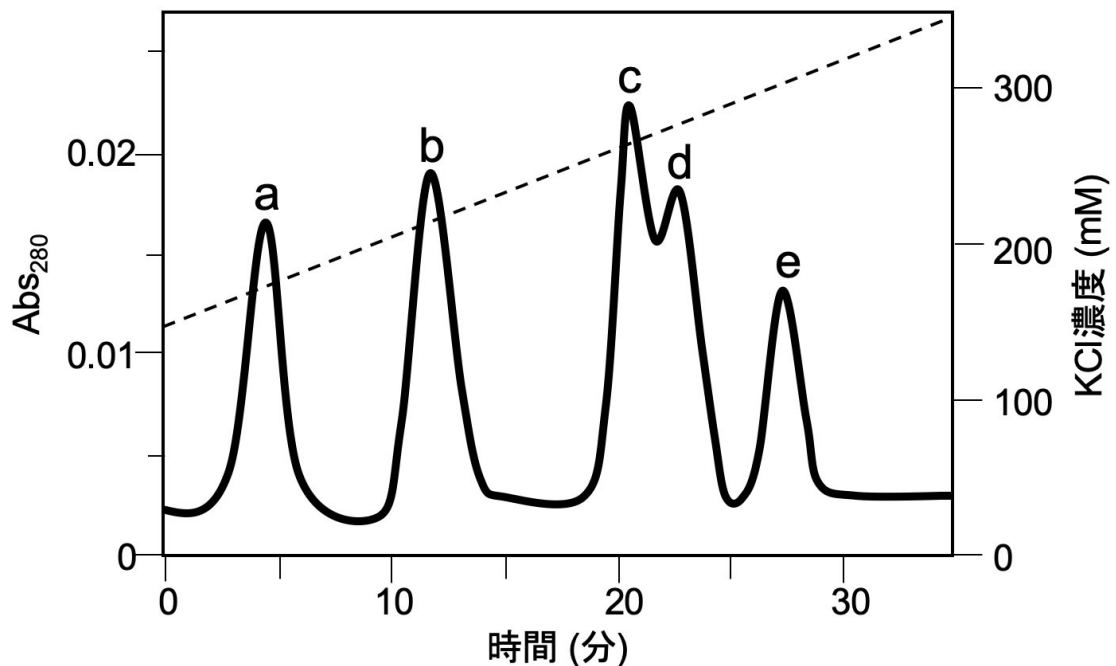


図1 14S画分を陰イオン交換カラムクロマトグラフィーで分離した結果
(実線は280 nmの吸光度(Abs₂₈₀)、点線はKCl濃度に対応)

- 1) アミノ酸配列が既知の精製タンパク質の濃度は Abs₂₈₀ 値から算出することができる。その根拠をアミノ酸の化学構造に基づいて1~2行で説明せよ。

(次ページへ続く)

- 2) 生物試料由来の抽出物中のタンパク質濃度を Abs_{280} 値に基づいて算出する際には夾雑物に注意しなければならない。 280 nm に顕著な吸収をもつ夾雑分子を1つ記せ（タンパク質とアミノ酸を除く）。
- 3) 下線部について、陰イオン交換カラムクロマトグラフィーについて述べた次の文章の { ア } ~ { ウ } の中の2つの語句から適切なものを選んで記せ。また、(①) の中に入る適切な語句を記せ。

アミノ酸の中には荷電アミノ酸と呼ばれるものがある。たとえば、アルギニンは中性溶液中で {ア：正・負} に荷電し、 {イ：酸性・塩基性} アミノ酸と呼ばれる。アミノ酸の荷電状態は溶液の pH に応じて変化する。あるタンパク質の表面に存在するアミノ酸の荷電状態の総和がゼロになる pH を、そのタンパク質の (①) と呼ぶ。(①) よりも {ウ：高い・低い} pH の溶液中のタンパク質は表面が負に帯電しており、陰イオン交換体と静電的に結合する。このときの結合の強さの違いに基づいてタンパク質を分画する手法が陰イオン交換クロマトグラフィーである。

- 4) 図1のピーク d を分取したところ、ダイニン D に加えてダイニン C も混在していた。この画分からダイニン C を除いてダイニン D を精製する手法を考える。
- (i) その手法として、ゲルろ過カラムクロマトグラフィーは適さないと考えられる。それはなぜか、2~3行程度で説明せよ。
- (ii) どのような方法を用いれば分離できると考えられるか。1行程度で説明せよ。

(次ページへ続く)

II. モータータンパク質であるミオシンは、細胞骨格であるアクチンフィラメント（F アクチン）上を ATP 加水分解エネルギーによって動く。この運動は (a) 生体で生じるさまざまな運動に寄与しており、骨格筋の収縮はその代表例である。 F アクチンは筋原線維を構成する「細いフィラメント」の、ミオシンは「太いフィラメント」の、それぞれ主成分である（図2）。F アクチン上のミオシン相互作用部位は、金属イオンである（ A ）非存在下では細いフィラメントの他の構成タンパク質（ ア ）によって隠されており、ATP 存在下であっても筋収縮は抑制されている。活動電位が筋細胞膜に達すると、筋小胞体から（ A ）が放出されて、細いフィラメントのさらに他の構成タンパク質である（ イ ）の構造変化が誘導される。これが（ ア ）の構造変化を誘導し、F アクチン上のミオシン相互作用部位が露出する。すると細いフィラメントと太いフィラメントの間に ATP 依存的に滑り運動が生じ、筋収縮が生じる。このような収縮が起きる筋組織の最小単位を（ ウ ）と呼ぶ（図2）。

筋収縮における（ A ）のように、金属イオンは多様な生命現象において重要な役割を果たしている。例えば、ATP 加水分解酵素は主として（ B ）に配位した ATP を基質としている。また、活動電位は、細胞膜を挟んで外側と内側の（ C ）と（ D ）の濃度差によって生じる静止膜電位が脱分極することによって生じる。この濃度差は、(b) ATP 加水分解エネルギーによって（ C ）を細胞外に汲み出し、（ D ）を細胞内に汲み入れるイオンポンプのはたらきによって生じる。

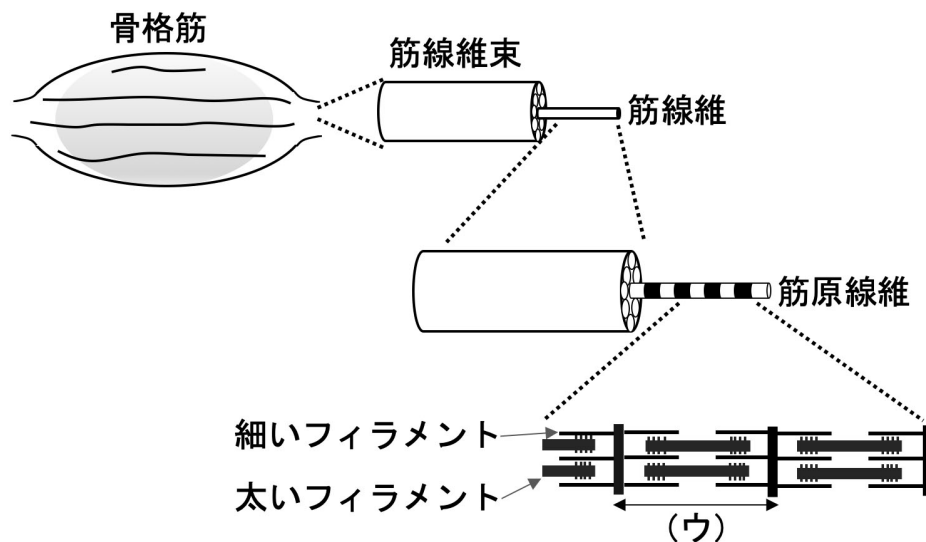


図2 骨格筋内部構造の模式図

(次ページへ続く)

- 1) (ア) ~ (ウ) に入る適切な語を、以下の語群から選択し、記せ。

[語群]

暗帯 明帯 Z 盤 インターメア サルコメア
 α -アクチニン キネシン タイチン トロポニン トロポミオシン

- 2) (A) ~ (D) には異なる金属イオンが入る。それぞれ元素記号と価数がわかるように例にならって記せ。(例: Li^+)

- 3) 下線部(a)について、以下の選択肢のうち、F アクチンとミオシンの滑り運動によって生じる現象を 3 つ選んで記せ。

- (ア) 真核細胞内の小胞輸送
- (イ) 動物細胞の細胞質分裂時の収縮環の収縮
- (ウ) 哺乳類精子の運動
- (エ) 植物細胞の原形質流動
- (オ) 真核細胞の分裂期における染色体の分配
- (カ) 大腸菌の遊泳

- 4) 下線部(b)に関連した次の輸送形式の名称を記せ。

- (i) 膜タンパク質が、ATP の加水分解エネルギーによって、膜内外の濃度勾配に逆らって行う物質輸送形式。
- (ii) (i)のような輸送形式の中で、下線部(b)のように、ある物質を細胞内へ、別の物質を細胞外へ、と相互に逆向きに輸送する形式。

② 以下のⅠおよびⅡの間に答えよ。

Ⅰ. リボソームは、(a) タンパク質と RNA で構成された複合体であり、タンパク質の合成に働く。ヒトの細胞では、(b) 60S サブユニットと 40S サブユニットから、80S リボソームが構成される。リボソームは、細胞核中の脂質膜で囲われていない構造である (ア) で形成される。(イ) で合成されたリボソームタンパク質が (ウ) を通って細胞核に入り、(ア) で RNA ポリメラーゼ I により転写されたリボソーム RNA (rRNA) 前駆体に結合する。ヒトでは、45S の rRNA 前駆体がプロセッシングを受けて、28S、5.8S、18S の rRNA となる。28S rRNA と 5.8S rRNA は 60S サブユニット、18S rRNA は 40S サブユニットの構成成分であるが、60S サブユニットには (c) RNA ポリメラーゼ III により転写される 5S rRNA も含まれる。(ア) で形成された各リボソームサブユニットは、その機能を果たすため (ウ) を通過し (イ) に運ばれる。翻訳中の 80S リボソームは、網状のオルガネラである (エ) 上に存在することもある。

- 1) 文章中の (ア) ～ (エ) に入る細胞内の区画または構造を答えよ。
- 2) 下線部 (a) に関する次の文章の (A) ～ (C) に当てはまる最適な語句を答えよ。

タンパク質と RNA で構成された複合体は、リボヌクレオタンパク質と呼ばれており、リボソームの他に (A) や (B) などが真核生物の細胞内に存在する。(A) は、染色体末端の伸長に働く酵素であり、その RNA 成分は DNA 合成の (C) となる。(B) は、mRNA 前駆体からイントロンの切り出しを行う。
- 3) 下線部 (b) に関して、60S サブユニットと 40S サブユニットが結合したものが 100S にならない理由を述べよ (1～2 行程度)。
- 4) 下線部 (c) に関して、5S rRNA 以外に RNA ポリメラーゼ III により転写される RNA を 1 つ挙げ、その機能を 1～2 行程度で記せ。さらに、その RNA の構造的特徴 (真核生物の典型的な mRNA とは異なる点) を 1 つ記せ。

(次ページへ続く)

Ⅱ. ヒト培養細胞から見つかったタンパク質 X が特定の RNA と結合して複合体を形成していると考えられた。この可能性を検証するための実験手法を考える。

- 1) どのような手法を用いれば細胞内でタンパク質 X と結合する RNA を同定することができるかを述べよ (2~3 行程度)。
- 2) 精製したタンパク質 X と同定された RNA を用いて、それらの複合体形成の会合定数 (結合定数) を求めたい。そのための計測法について 1 つ例を挙げて説明せよ (2~3 行程度)。
- 3) タンパク質 X と同定された RNA の結合がヒト培養細胞内でどのような機能を持つのかを調べたい。そのための実験手法を考え、「変異体」、「発現」という言葉を用いて記述せよ (3~4 行程度)。

③ 次の文章を読み、以下の I～V の問に答えよ。

地球上には多種多様な生物が生息している。現存生物は様々な類似点を持ち、全ての生物が共通の祖先から(a)進化したと考えられている。(b)系統樹は、生物の類縁関係を表すのによく用いられる。また、生物の類縁関係だけでなく、遺伝子やタンパク質の類縁関係を表すのにも有効な手法である。現存生物は、核構造の有無で、真核生物と(c)原核生物に分けられる。原核生物は、更に2つのグループ、すなわち、細菌（真正細菌）とアーキア（古細菌）に分類される。

一般に、細菌とアーキアの染色体は環状だが、(d)真核生物の核内の染色体は線状である。真核生物の核内の染色体には、(e)染色体を安定に維持・複製・分配するために必要な様々な DNA 領域が存在する。

I. 下線部 (a) に関して、次の記述 1～5 のうち正しいものを1つまたは2つ選び、番号で答えよ。

1. ヒトとチンパンジーのオーソログ（種分岐によって共通の祖先遺伝子から生じた相同な遺伝子）の塩基配列をゲノム全体で比較した場合、エキソン領域もイントロン領域も 90%以上同一である。
2. CpG アイランドは、CpG 配列の出現頻度がゲノムの他の領域よりも高く、グアニンのメチル化を介して転写調節に関与する。
3. 異なる生物種間で遺伝子の並び方が同じ DNA 領域をシンテニー領域と呼ぶ。
4. ヒトゲノム中のトランスポゾン由来の配列のコピー数は2万～3万である。
5. 任意交配する大きさ N の一定集団（二倍体生物）で生じた新たな中立変異が固定される確率は約 $1/(4N)$ である。

（次ページへ続く）

II. 下線部 (b) に関して、下記の問に答えよ。

- 1) 図 1 は、4 種の生物 (A～D) の類縁関係を示す無根系統樹である。この無根系統樹は 4 種の類縁関係を示すが、これらの生物種がどの順番で進化したのかは示さない。進化の順番を知るためには有根系統樹を作成する必要がある。この無根系統樹から導き出せる可能性のある有根系統樹を全て図示せよ。なお、枝の長さを正確に描く必要はない。

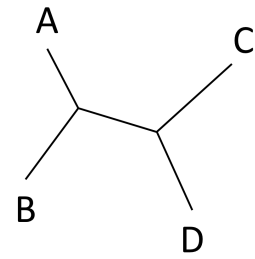


図 1

- 2) 図 2 は、仮想タンパク質 (①～⑤) のアミノ酸配列 (1 文字表記) のアラインメントである。コンセンサス配列と異なるアミノ酸を下線で示している。このアラインメントをもとに導き出せる最も可能性の高い無根系統樹を図示せよ。なお、枝の長さを正確に描く必要はない。

- | | |
|---|---|
| ① | <u>F</u> A <u>A</u> P <u>A</u> NNNGY <u>W</u> T <u>A</u> D <u>S</u> C <u>S</u> M <u>R</u> K <u>G</u> T <u>C</u> K <u>V</u> |
| ② | A <u>S</u> A <u>A</u> A <u>K</u> <u>Y</u> <u>Y</u> G <u>Y</u> T <u>T</u> A <u>D</u> A <u>L</u> <u>S</u> T <u>R</u> <u>Q</u> <u>I</u> T <u>H</u> K <u>K</u> |
| ③ | <u>F</u> A <u>A</u> P <u>A</u> K <u>N</u> N <u>Q</u> <u>Y</u> <u>W</u> T <u>A</u> D <u>S</u> C <u>S</u> M <u>R</u> <u>Q</u> <u>G</u> <u>E</u> <u>C</u> K <u>V</u> |
| ④ | A <u>S</u> A <u>A</u> <u>S</u> <u>K</u> <u>Y</u> <u>Y</u> G <u>Y</u> T <u>T</u> E <u>D</u> A <u>C</u> <u>S</u> T <u>R</u> <u>Q</u> <u>G</u> T <u>H</u> K <u>K</u> |
| ⑤ | A <u>A</u> <u>S</u> A <u>A</u> K <u>N</u> N <u>G</u> <u>E</u> T <u>T</u> A <u>D</u> A <u>C</u> <u>T</u> M <u>R</u> <u>Q</u> <u>G</u> T <u>C</u> <u>Y</u> <u>K</u> |

図 2

III. 下線部 (c) に関して、環境中の原核生物の多くは培養が困難である。ある土壌サンプルに存在する様々な原核生物種の系統分類を培養を介さずに明らかにしたいと考えた。そのための実験手法を 3～5 行程度で説明せよ。なお、顕微鏡は用いないものとする。

IV. 下線部 (d) に関して、高等真核生物の核内の染色体上に存在する遺伝子の多くはエキソン・イントロン構造をとる。イントロンが存在する利点を 2 つ挙げ、それぞれ、2～3 行程度で説明せよ。

(次ページへ続く)

V. 下線部 (e) に関して、下記の文章の (ア) ～ (カ) に当てはまる言葉を語群から選択し記せ。

真核生物の核内のおおのの染色体には、染色体を複製するために必要な、複数の (ア) が存在する。染色体 DNA の複製は、(ア) から開始され両側に進む。この DNA 複製が進行している領域は複製フォークと呼ばれる構造をとる。1 つの複製フォークでは、2 本の新規 DNA 鎖が合成されるが、DNA 合成が (イ) 方向に進むため、それぞれの新規 DNA 鎖は合成のされ方が非対称である。DNA が連続的に合成される鎖を (ウ)、不連続的に合成される鎖を (エ) と呼ぶ。DNA ポリメラーゼは、DNA 合成を開始するためにプライマーを必要とする。そのプライマーを合成するための専用の酵素は (オ) と呼ばれ、プライマー (カ) の合成を行う。

[語群]

2'→3'、3'→2'、2'→5'、5'→2'、3'→5'、5'→3'、DNA、RNA、逆転写酵素、DNAトポイソメラーゼ、DNAプライマーゼ、DNAリガーゼ、クリック鎖、ラギング鎖、リーディング鎖、ループ鎖、ワトソン鎖、転写開始点、複製起点、翻訳開始点

④ 以下の I および II の間に答えよ。

I. カエルの視覚情報は、眼球内の網膜から脳の視蓋（しがい）につながった網膜神経節細胞（RGC）の軸索によって伝達されている。網膜前部に由来する RGC の軸索は視蓋後部に投射し、網膜後部に由来する軸索は視蓋前部に投射する（図 1 左下）。

カエルの眼球から伸びる RGC の軸索を図 1 下段の黒矢印の位置で切断し、眼球を 180 度回転させて再び眼窩（がんか）に戻す手術をおこなうと、切断箇所から先の軸索は分解され消失する。その後、(a) RGC 軸索は再び伸びはじめ、視蓋に再投射する。この軸索の再投射の様子から、視蓋には位置標識となる物質が存在し、RGC 軸索はこの標識を認識することによって、自らの投射するべき場所を識別していると考えられる。

(b) 両眼を手術したカエルは、1 ヶ月後には視力を回復するが、異常な行動を示すようになる。

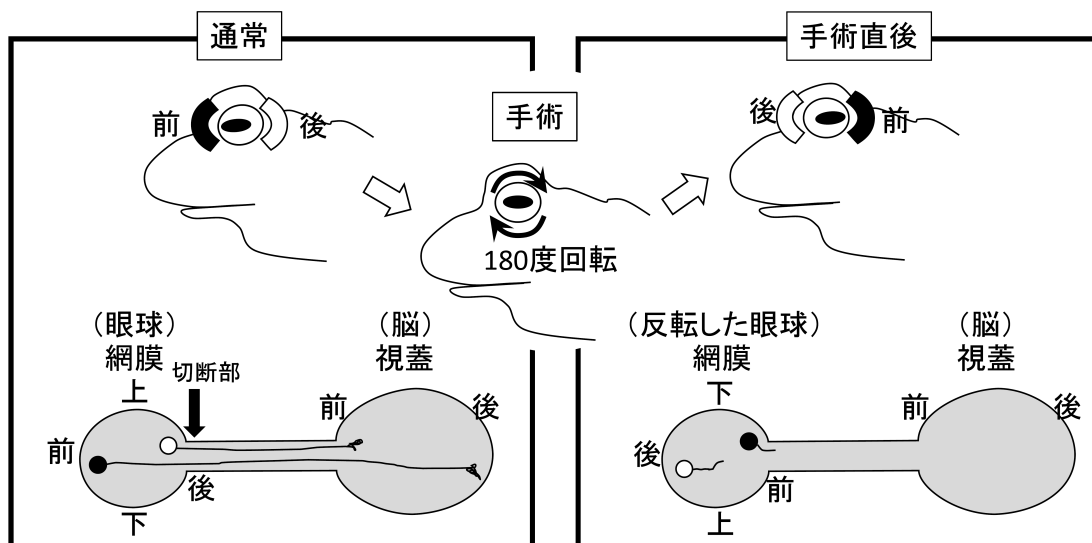


図 1 ●は網膜前部の RGC、○は網膜後部の RGC の細胞体をそれぞれ表している。RGC は網膜上に無数に存在するが、そのうち代表的な 2 細胞を例示している。

(次ページへ続く)

以下の 1) ～ 2) の間に答えよ。

- 1) 下線部 (a) のとき、RGC 軸索はどのように再投射するか。以下の (①) と (②) にあてはまる語句を「前」または「後」からそれぞれ選んで記せ。ただし、●○の記号は図 1 に従う。

網膜前部由来の RGC (●) の軸索 → 視蓋の (①) 部

網膜後部由来の RGC (○) の軸索 → 視蓋の (②) 部

- 2) 下線部 (b) の異常な行動とはどのような行動かを 1～2 行で説明せよ。ただし、餌であるハエがカエルの視界に入ったときの、カエルの行動を例にして説明せよ。

Ⅱ. 前述のカエルの実験から存在が予想された物質（これを以降、物質 X と呼ぶ）を同定するために、カエルと同様の軸索投射様式を持つニワトリにおいて、次の実験 A と実験 B をおこなった。

実験 A) 発生途中のニワトリ胚の視蓋前部と視蓋後部から切り取った視蓋膜を縞状に隙間なく並べた（図 2）。網膜後部由来の組織片を縞状部に隣接させ培養したところ、RGC の軸索が視蓋後部を避け、視蓋前部上に収斂して伸びた（図 2 上）。網膜前部由来の組織片で同様の操作をおこなったところ、縞状の視蓋膜上を自由に伸長した（図 2 下）。

次に、プロテアーゼまたは PI-PLC（ホスファチジルイノシトール特異的ホスホリパーゼ C）により処理した視蓋後部の視蓋膜を用いて、同様に培養をおこなった。その結果、(c) いずれの酵素処理後にも、網膜後部由来の軸索は、縞状の視蓋膜上を自由に伸長した。

実験 B) 発生途中のニワトリの視蓋の前部と後部から視蓋膜を切り出して試料を調製し、二次元ゲル電気泳動にかけた。視蓋後部由来のゲルのみに観察されたスポットを物質 X の候補と考え、(d) そのゲル片を切り取って、含まれる物質を同定した。

(次ページへ続く)

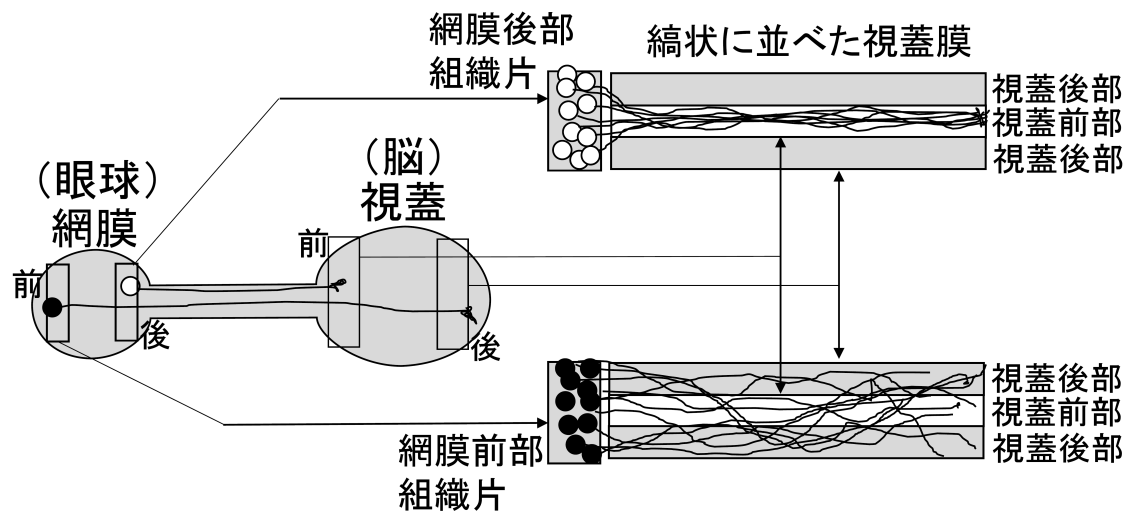


図2 ●は網膜前部の RGC、○は網膜後部の RGC の細胞体をそれぞれ表している。

以下の 1) ～ 4) の間に答えよ。

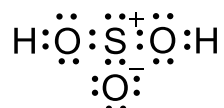
- 1) 下線部 (c) の結果から予想される物質 X の構造にかかわる特徴を 1 行程度で答えよ。
- 2) 実験 A の結果から、物質 X は網膜後部由来の RGC 軸索に対してどのように作用すると考えられるか。「反発させる」または「誘引する」のどちらか正しいものを記せ。
- 3) 下線部 (d) について、物質 X の候補を同定するための方法として、現在一般的におこなわれている方法の名称を記せ。
- 4) 下線部 (d) について、物質 X の候補が同定されたのち、それが本当に RGC 軸索の投射を制御していることを示すには、細胞や生体を使ってどのような実験を行う必要があるか、2～3 行で説明せよ。

⑤ 以下の I～III の間に答えよ。

I. 以下の 1) および 2) の間に答えよ。

1) 名称と括弧内の分子式で表された以下の i)、ii)の化合物を、例にならい全ての原子が 8 電子則を満たした Lewis 構造式で描け。形式電荷を有するものは形式電荷も構造式中に描け。

例 亜硫酸 (H_2SO_3)

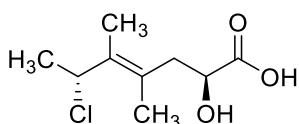


i) ホルムアミド (CH_3NO)

ii) 硝酸 (HNO_3)

2) 以下の i)、ii)の化合物の化学構造式を描け。化学構造式は、例にならい立体異性体をもつものについては立体化学が分かるように描け。

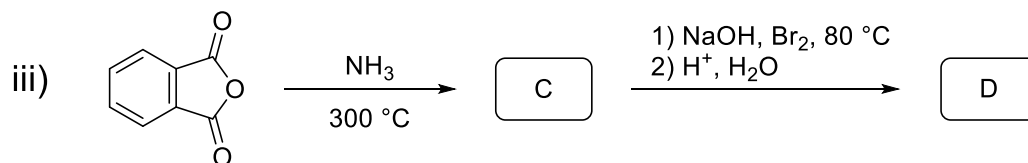
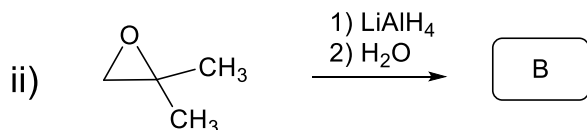
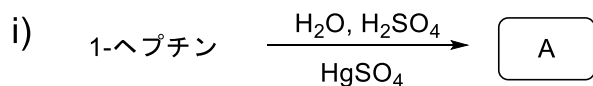
例



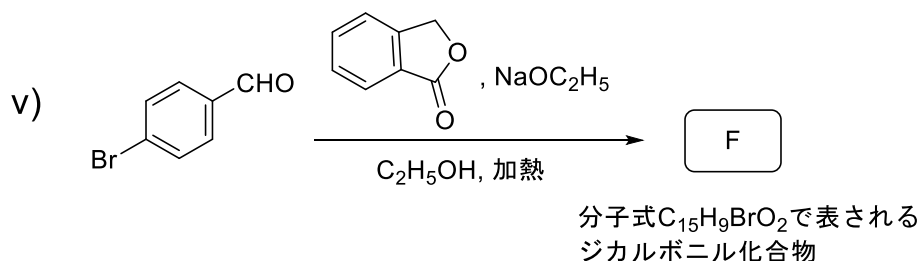
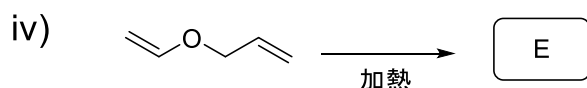
i) 4-(1-メチルエチル)ヘプタン

ii) (*E*)-3-メトキシ-2-メチル-2-ブテン-1-オール

II. 次の合成経路 i)～v)のそれぞれの反応で、主生成物として得られる化合物 A～F の化学構造式を描け。

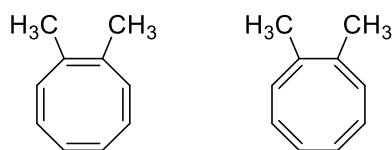


(次ページへ続く)

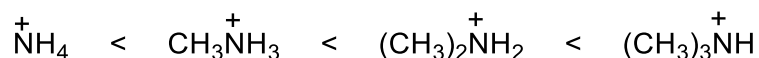


III. 次の記述 1~5 の中から正しいものを 1 つまたは 2 つ選び、番号で答えよ。

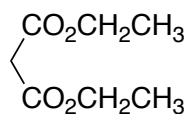
1. $C_4H_8Cl_2$ で表される化合物のうち光学活性な化合物は 6 個ある。
2. (1*S*,2*S*)-1-クロロ-2-メチルシクロヘキサンは、E2 反応により 1-メチルシクロヘキセンを主生成物として与える。
3. 下に示すジメチルシクロオクタテトラエンの 2 つの構造式は、二重結合が共役した同じ分子を表す。



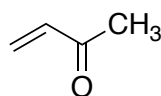
4. アルキル置換が増えるにつれてアミン窒素の電子密度が増すため、その共役酸であるアンモニウムイオンの水中での pK_a 値は、下に示すように規則的に増大する。



5. エタノール中でのマロン酸ジエチルのメチルビニルケトンへの Michael 付加反応は、塩基として使われるナトリウムエトキシドを触媒量用いた場合でも収率良く進行する。



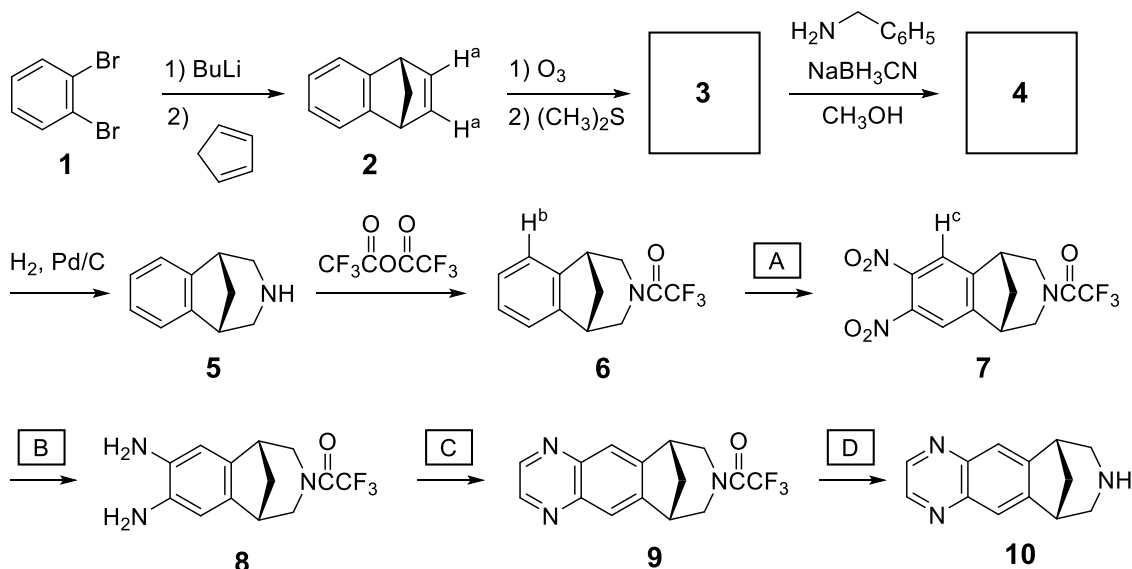
マロン酸ジエチル



メチルビニルケトン

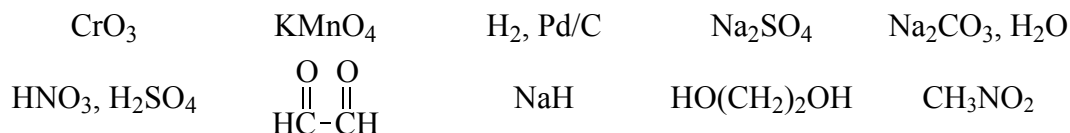
⑥ 以下の I～III の間に答えよ。

I. 下記合成スキームは、ニコチン受容体の部分作動薬 **10** の合成経路を示したものである。以下の 1) ～ 6) の間に答えよ。



1) 上の合成スキームにおいて空欄 A～D に最も適した反応剤を、以下の選択肢から選び、それぞれ記せ。

[選択肢]



2) 化合物 **1** から化合物 **2** に至る一連の反応の反応機構を描け。

3) 化合物 **2** の ¹H NMR スペクトル (重クロロホルム中、室温で測定) における水素 H^a の化学シフト δ (ppm) は、テトラメチルシランを標準物質 (0 ppm) とした場合、以下のどの範囲で観測されるか選び、記せ。

1～3 3～5 5～7 7～9 9～11 11～13

4) 化合物 **3** および化合物 **4** の化学構造式を立体化学がわかるように描け。

5) 化合物 **7** の 2 つのニトロ基は位置選択的に導入される。その選択性が生じる理由について 1～2 行程度で記せ。

6) 化合物 **6** の水素 H^b と化合物 **7** の水素 H^c それぞれの ¹H NMR スペクトルにおける化学シフト δ (ppm) はどちらが大きいのか、1～2 行程度の理由と共に答えよ。

(次ページへ続く)

II. 次の文章を読み、以下の 1) および 2) の間に答えよ。

エテンの [A] 塩基であるエテニルアニオン (ビニルアニオン) は [B] 混成軌道、エチンの [A] 塩基であるエチニルアニオン (アセチリドアニオン) は [C] 混成軌道をもつ。[B] 混成軌道の s 性は [D] %、[C] 混成軌道の s 性は [E] %である。s 性が大きい混成軌道に入っている電子ほど、原子核からの平均距離が短くなり静電的に [F] であるため、エテンの [G] 値 44 に比べエチンの [G] 値は 25 と小さくなる。アルキンのこのような性質を利用し、プロピンに強 [H] を作用させるとプロピニルアニオンが容易に生成した。これにアセトアルデヒドを反応させるとアルコキシド (RO^-) が生成し、さらにプロトン化するとアルコール (ROH) が生成した。 ROH の [G] 値はプロピンの [G] 値より [I] なるため、反応が容易に進行した。

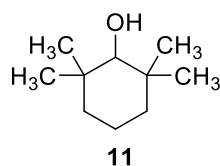
1) [A] ~ [I] に入る語として最も適しているものを以下の語群から選べ。同じ語を複数回使用して構わない。

[語群]

ΔG^0 ΔH^0 K_d K_a K_b $\text{p}K_a$ $\text{p}K_b$ pH sd sd^2 sd^3 sp sp^2 sp^3
大きく 小さく 安定 不安定 連続 不連続 共役 共鳴 酸 塩基 酸化剤
強 弱 20 25 33 40 50 60 67 75

2) 問題文中のアルコール (ROH) の化学構造式を描け。

III. 下記化合物 **11** に濃硫酸を作用させると 6 員環をもつ複数のアルケンと 5 員環をもつ複数のアルケンの混合物が得られた。このうち 5 員環をもつアルケン 3 種類 (構造異性体) の化学構造式を描け。



⑦ 熱量測定に関する I～V の間に答えよ。

断熱ボンベ熱量計は、燃焼反応の内部エネルギー変化を求める際に使われる。熱量計全体は周囲（外界）に対して断熱的であり、熱量計内にある一定容積の容器であるボンベで反応が行われる。

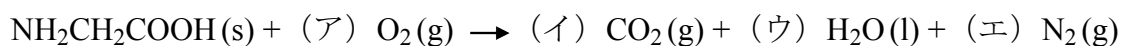
なお、熱量測定は 25 °Cで行う。燃焼反応の内部エネルギー変化とエンタルピー変化は、25 °C近辺では温度によらず一定とする。また、固体(s)や液体(l)の体積は気体(g)の体積に比べて無視でき、燃焼に関与する気体はすべて完全気体として振る舞うものとする。有効数字は2桁として計算せよ。

I. 熱量計のヒーターに、 $1.0 \times 10 \text{ V}$ 、 7.0 A の電流を $5.0 \times 10^2 \text{ s}$ 流したところ、熱量計の温度が 5.0 K 上昇した。

- 1) 発生した熱 q を、J もしくは kJ 単位で答えよ。
- 2) この熱量計の熱量計定数（熱容量） C を求めよ。

II. この熱量計を使い $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ のグリシンを燃焼させたところ、熱量計の温度が 1.4 K 上昇した。1 mol 当たりのグリシンの燃焼反応の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。

III. グリシンの燃焼の反応式は次式で表される。



この反応式に気体状態(g)で現れる化学種について、その量論係数の差（生成物－反応物）を $\Delta \nu_{\text{gas}}$ とすれば、 $\Delta \nu_{\text{gas}} = (\text{オ})$ である。（ア）～（オ）内に入る数値を答えよ。

IV. 一定温度環境における 1 mol 当たりのグリシンの燃焼エンタルピー変化 ΔH を考える。気体定数を R 、温度を T として、 ΔH を内部エネルギー変化 ΔU と $\Delta \nu_{\text{gas}}$ を含む式で表せ。

（次ページへ続く）

V. 断熱ボンベ熱量計における燃焼反応は一般に高圧で行われ、熱力学的標準状態とは圧力に違いがある。断熱ボンベ熱量計内の燃焼反応の ΔU や ΔH と、標準状態の圧力における ΔU や ΔH との違いを考察する。

そこで、ボンベではなく、可動ピストンをもつシリンダー内にある圧力 p_a 、体積 V_a 、物質質量 n_a 、温度 T の気体を考える。気体の温度 T を一定に保ちながら、気体の圧力を p_a から標準状態の圧力である $p^\ominus$ に限りなくゆっくりと変化させる。この圧力変化中に、化学反応は起こらず、気体状態のままである。気体は完全気体として振る舞うものとし、気体と周囲との間のエネルギー移動は、熱と、体積膨張による仕事のみとする。以下の 1) ~ 3) の問に答えよ。

- 1) 圧力 $p^\ominus$ での気体の体積 V_b と変化前の体積 V_a との比 V_b/V_a を表す式を記せ。
- 2) 変化途中の圧力 p において、気体の体積が V から $V + dV$ に微小変化する時の体積膨張による仕事 w を、圧力 p を含まない式で記せ。
- 3) 圧力を p_a から $p^\ominus$ へ変化させる場合に、気体が周囲から受ける熱量 q を、体積 V_a と V_b を含まない式で導出過程も含め記せ。

⑧ 量子化学に関する以下のⅠおよびⅡの間に答えよ。

Ⅰ. 次の文章を読み、文章中の（ア）～（ス）にあてはまる語句、数値、数式、単位を次ページの語群から選択して答えよ。

原子や分子の振る舞いは量子力学によって記述される。量子力学では古典力学のように位置 x と運動量 p_x を同時に正確に決めることができず、 h をプランク定数 $h = 6.626 \times 10^{-34}$ （ア）として、位置の不確定性 Δx と運動量の不確定性 Δp_x の間に（イ）という関係が成り立つ。これを（ウ）と言う。

量子力学において粒子の運動はシュレーディンガー方程式で記述され、一次元運動に対しては

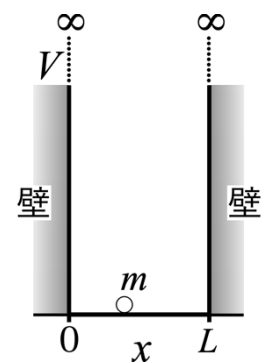
$$\left\{ -(\hbar^2/2m) \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E\psi(x)$$

と表される。ここで、 $\psi(x)$ は波動関数、 m は粒子の質量、 $\hbar = h/2\pi$ 、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギー、 E は粒子の全エネルギーである。この方程式を用いて、両端に侵入できない壁がある一次元の領域にいる粒子の運動を考察する（右上図）。すなわち、

$$V(x) = 0 \ (0 \leq x \leq L), \ V(x) = \infty \ (x < 0, x > L)$$

という場合である。粒子の波動関数は $\psi(0) = \psi(L) =$ （エ）という（オ）条件を満たす必要がある。従って、許される波動関数の波長 λ は、 n を正の整数とすると $\lambda =$ （カ）であり、 $\psi(x) = N \times$ （キ）という関数になる。ここで N は規格化定数である。粒子を微小領域 δx に見出す確率は $\psi^2 \delta x$ である。すなわち、波動関数の 2 乗 ψ^2 は（ク）であり、 ψ^2 を全空間に渡って積分した値は（ケ）でなくてはならない。

この粒子の運動量 p は、ドブローイの式より波長 λ を用いて $p =$ （コ）と表せるので、 L の関数として表すと $p =$ （サ）となる。 $0 \leq x \leq L$ では $V(x) = 0$ なので、全エネルギー E は、 $E = p^2/2m =$ （シ）という L の関数で表される。この系で最もエネルギーの低い状態は $n = 1$ であり、 E はゼロにならない。このエネルギーを（ス）エネルギーという。



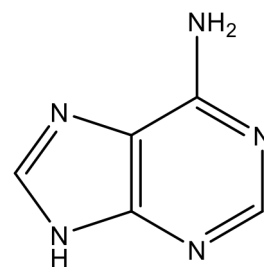
（次ページへ続く）

[語群]

J 、 s 、 J_s 、 J_s^{-1} 、 $\Delta p_x \Delta x \geq h/2\pi$ 、 $\Delta p_x \Delta x \leq h/2\pi$ 、 $\Delta p_x \Delta x \geq h/4\pi$ 、 $\Delta p_x \Delta x \leq h/4\pi$ 、パウリの原理、対応原理、不確定性原理、0、1、 h 、 $^\circ$ 、境界、臨界、外界、 nL 、 L/n 、 $2nL$ 、 $2L/n$ 、 $\sin(n\pi x/L)$ 、 $\cos(n\pi x/L)$ 、 $\tan(n\pi x/L)$ 、電子密度、状態密度、確率密度、 λ 、 $h\lambda$ 、 h/λ 、 λ/h 、 nh/L 、 n/hL 、 $nh/2L$ 、 $n/2hL$ 、 $nh/8mL^2$ 、 $n^2h^2/8mL$ 、 $n^2h/8mL^2$ 、 $n^2h^2/8mL$ 、 $n^2h^2/8mL^2$ 、平均、標準、ゼロ点、標準化

Ⅱ. 以下の文章を読み、文章中の（セ）～（ト）にあてはまる最適な語句または数値を答えよ。

アデニン（右図）は 70 個の電子をもつ平面形芳香族分子であり、共有結合形成に直接寄与しないコア（内殻）電子は（セ）個である。アデニン分子中の炭素、窒素原子はすべて（ソ）混成軌道を形成していると考えられる。すなわちアミノ基も共役系に参加すると考える。この前提では、この分子を構成する分子オービタル（MO）のうち、 π MO は 10 個の（タ）型原子オー



ビタルの線形結合によって形成され、その総数は 10 個となる。 π 電子の個数は全部で（チ）個であるから、 π MO のうちの最高被占分子オービタル(HOMO)はエネルギーの低い方から（ツ）番目の MO、最低空分子オービタル(LUMO)は（テ）番目の MO である。紫外吸収スペクトルには、これら π 電子が結合性の π オービタルから反結合性の（ト）オービタルに励起される電子遷移が強く現れる。