

2011年2月17日実施

2011年度立命館大学大学院理工学研究科
博士課程前期課程
入学試験問題（専門科目）

応用化学型

【注意事項】

1. 解答は問題番号1、2、3・・・ごとに解答用紙1枚を使用すること。
2. 解答用紙には専攻名、課程、受験番号、氏名、問題番号を解答用紙すべてに記入すること。
3. 無記名答案は無効、問題用紙および解答用紙は持ち帰らないこと。
4. 解答用紙はホッチキス止めしてあるので、はずさないこと。
5. 専門科目の選択方法

問題用紙が事前に届け出ている型の問題であるか確認し、以下のような専門科目の選択方式に従って解答してください。

応用化学型：以下の7問から3問選択。

- ① 物理化学
- ② 無機化学
- ③ 分析化学
- ④ 有機化学
- ⑤ 微生物学
- ⑥ 生物化学
- ⑦ 分子生物学

6. 専門科目試験時間

数車型・物理型 13:00～15:00(120分)試験時間中の途中退室は認めない。
数車型・物理型以外 13:00～16:00(180分)試験時間中の途中退室は認めない。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

〔専門科目〕 応用化学型

1. 物理化学

以下の問題〔1〕～〔4〕から3問選択して答えよ。必要なら気体定数 $R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。また、貸与の電卓を用いてよい。

〔1〕以下の文章を読んで設問(1)～(3)に答えよ。

シクロプロパン、炭素、水素の標準燃焼エンタルピーは、298.2 Kで順に $-2091 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-286.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また、同じ温度での標準エントロピーは順に、 $237.55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $5.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $130.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、酸素の標準エントロピーは $205.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

設問：

- (1) 298.2 Kでのシクロプロパンの標準生成エンタルピーを求めよ。
- (2) 298.2 Kでのシクロプロパンの標準生成エントロピーを求めよ。
- (3) 298.2 Kでのシクロプロパンの標準生成ギブスエネルギーを求めよ。

〔2〕次の5つの語句から2つ選びその知るところを記せ。

- | | |
|------------------|--------------|
| (1) 熱力学第一法則と第二法則 | (2) 化学ポテンシャル |
| (3) 相律 | (4) カルノーサイクル |
| (5) 混合エントロピー | |

〔3〕以下の文章を読んで設問(1)、(2)に答えよ。

ファンデルワールスの状態方程式は以下の形で表される。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

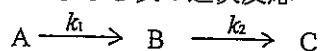
(あ) 実在気体の臨界温度での等温曲線の特徴から、(い) 定数 a と b は、臨界定数および R を用いて表すことができる。

設問：

- (1) 下線部 (あ) に関して、具体的に説明せよ。
- (2) 下線部 (い) に関して、実際に関係式を導け。

〔4〕以下の文章を読んで設問(1)、(2)に答えよ。

2つの1次反応からなる次の逐次反応



では、次の反応式(微分型) が成り立つ。

$$\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\text{(ア)}}, \quad \frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{(イ)}}, \quad \frac{d[C]}{dt} = \boxed{\text{(ウ)}}$$

上記の第1式の積分型は、Aの初濃度を $[A]_0$ とすると、

$$[A] = \boxed{\text{(エ)}}$$

で表される。これを、微分型の第2式に代入すると、

$$\frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = \boxed{\text{(オ)}}$$

となる。ここで、 $\boxed{\text{(a)}}$ 近似、 $\frac{d[B]}{dt} = 0$ を用いると、

$$[B] = \boxed{\text{(カ)}}$$

が得られる。これを微分型の第3式に代入して、得られた微分方程式から、[C]に関する積分型

$$[C] = \boxed{\text{(キ)}}$$

が得られる。

設問：

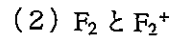
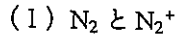
- (1) 文章中の (ア) ～ (キ) に当てはまる最も適当な式を記せ。
- (2) 文章中の (a) に当てはまる最も適当な語句を記せ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

2. 無機化学

[1] 次の分子とイオンの組において、原子間の結合距離が短いのはどちらか。結合次数を求め、それを根拠に判定せよ。



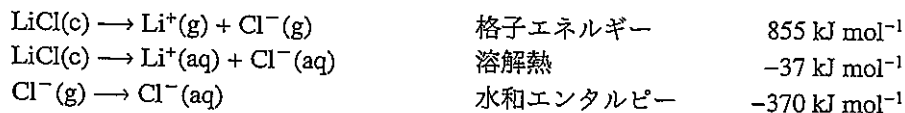
[2] 次の文章を読み、[ア]～[オ]にあてはまる最も適当な語句を答えよ。

化合物中の一つの原子が自分自身の周りに電子を引きつける力の度合いが [ア] であり、ポーリングは原子間の結合エネルギーの余剰分を基にしてその値を定義した。一方、原子から1個の電子を取り除くのに必要なエネルギーである [イ] エネルギーと、0 K の温度における気体状原子と気体状陰イオンのエネルギー差である [ウ] の平均値としてその値を定義したのがマリケンである。

[ア] は原子間の結合性を考える上で非常に良い尺度であり、[ア] の差が大きい元素どうしが集まると [エ] 結合性を生じる。一方、[ア] の値が比較的大きく、かつ、その差が小さい元素間の結合として特徴づけられるのが [オ] 結合である。なぜなら、そのような元素の原子は電子を引きつける力が強く、結合相手の原子との間で電子を [オ] して安定化エネルギーを得るためである。

ア	イ	ウ	エ	オ

[3] 下記の 25 °C における熱力学的データを用いてボルン-ハーバーのサイクルを示し、そこから $Li^+(g) \rightarrow Li^+(aq)$ の過程のエンタルピー変化（リチウムイオンの水和エンタルピー）を求めよ。



[4] 次の語句を簡潔に説明せよ。

(1) パウリの排他律

(2) ファンデルワールス力

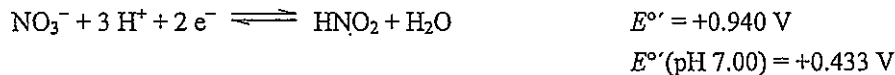
(3) d^2sp^3 混成

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

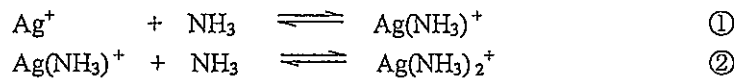
3. 分析化学

- [1] 以下の酸化還元半反応について、式量電位 (E°) と pH 7.00 における式量電位 ($E^\circ(\text{pH } 7.00)$) が与えられている。



これらの情報に基づいて、亜硝酸 (HNO_2) の酸解離定数 K_a を求めよ。
ただし、 25°C において、 $2.303 \frac{RT}{F} = 0.05916 \text{ V}$ として計算に用いよ。

- [2] 塩化銀 (AgCl) の溶解度積を K_{sp} 、以下の錯形成反応 ①、② の生成定数を、それぞれ K_1 、 K_2 として、以下の設問に答えよ。



- (1) 塩化銀を水に溶解しようとするとき、塩化銀のモル溶解度を求めよ。
- (2) モル濃度 $c \text{ M}$ のアンモニア (NH_3) 水溶液に塩化銀を溶解するときのモル溶解度を求めよ。
ただし、アンモニアと水 (H_2O) の反応は無視できるものとする。
- [3] 水相で解離定数 K_a をもつ一塩基弱酸 HB が、有機相と水相の間で分配平衡にあるときのことを考える。有機相に抽出される化学種は非解離型の HB のみとし、有機相内で弱酸の解離反応や二量化等の反応はないものとする。HB の分配係数を K_D として、以下の設問に答えよ。
- (1) 有機相と水相に存在するすべての化学種を示せ。
ただし、水の解離反応は、無視できるものとする。
- (2) 分配係数 K_D 、分配比 D をそれぞれの化学種の濃度を用いて示せ。
ただし、水相の化学種には添え字 “w”，有機相のそれには添え字 “o” を付けて示せ。
例えば、水相の HB の濃度は、 $[\text{HB}]_w$ のように表す。
- (3) 分配比 D を水相の水素イオン濃度の関数として示し、水相の pH と分配比の関係をグラフを用いて示せ。また、グラフの特徴（縦軸切片、直線部分の傾き等）も示せ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

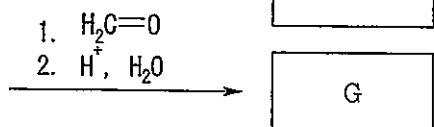
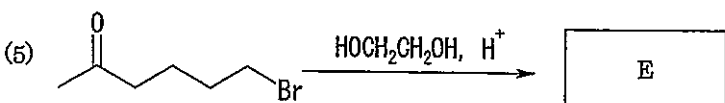
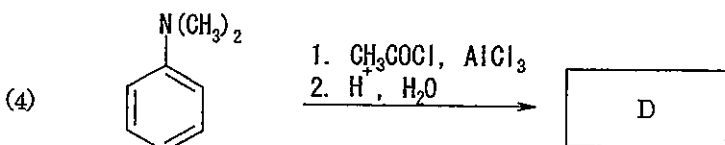
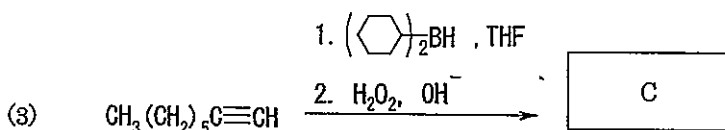
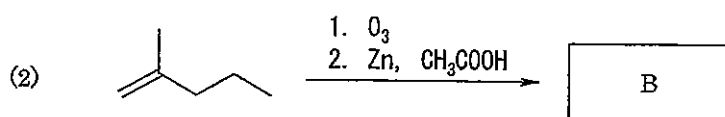
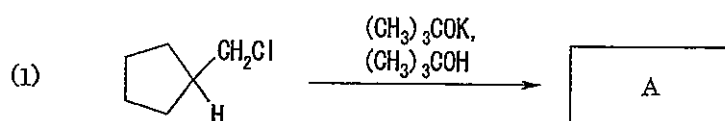
〔専門科目〕 応用化学型

4. 有機化学

（4. 有機化学の設問は 3 ページあります。[1]は4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2]または[3]はいずれか1問を選択して解答して下さい。）

[1]

(a) 次の反応で得られる主生成物の構造 (A~G) を書け。主生成物が 2 つ以上ある場合は、それらを併記せよ。ただし、光学異性については無視してよい。



(b) (*S*)-2-ブロモブタン の C3 位 へのラジカル的塩素化では 2 種類の化合物が生成する。それぞれの生成物の構造を、Fischer 投影式を用いて示せ。その際、それぞれの Fischer 投影式中のすべての不斉炭素に、絶対配置を表わす記号 (*S*) もしくは (*R*) を付け。また、この反応で生成する 2 種類の化合物は、等量ではなく一方の化合物が多く生成する。この理由を簡潔に述べよ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

4. 有機化学

(4. 有機化学の設問は 3 ページあります。[1]は 4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2]または[3]はいずれか 1 問を選択して解答して下さい。)

[2] 化合物の抽出分離および各種分光法に関する以下の問いに答えよ。

(a) ある化合物 X のエーテルに対する溶解度は 12 g / 120 mL、水に対する溶解度も 12 g / 120 mL であるものとする。化合物 X をエーテルと水で抽出するときの分配係数(k)は、

$$\frac{[\text{エーテルに対する溶解度}]}{[\text{水に対する溶解度}]}$$

で表される。従って、ここでは $k=1$ である。12 g の化合物 X が水 120 mL に溶けた溶液を、エーテル 120 mL を用いて抽出、分離する場合を考える。

抽出操作 1: 120 mL のエーテルで、1 回で抽出する。

抽出操作 2: 40 mL のエーテルで、3 回に分けて抽出する。

抽出操作 1 と 2 で、エーテル層へ抽出される化合物 X の総量(g)を小数点第 1 位まで求めよ。この結果から、同じ溶媒で抽出するときは、何回かに分けて抽出した方が、効率がよいことが理解できる。このことは、分配クロマトグラフィーにおける混合物の分離においても重要な概念である。

(b) 4 つの分光法(MS, UV-Vis, IR, NMR)に関する以下の(I)~(IV)の問いに答えよ。ここで、質量分析法(MS)、紫外可視分光法(UV-Vis)、赤外分光法(IR)、核磁気共鳴分光法(NMR)とする。

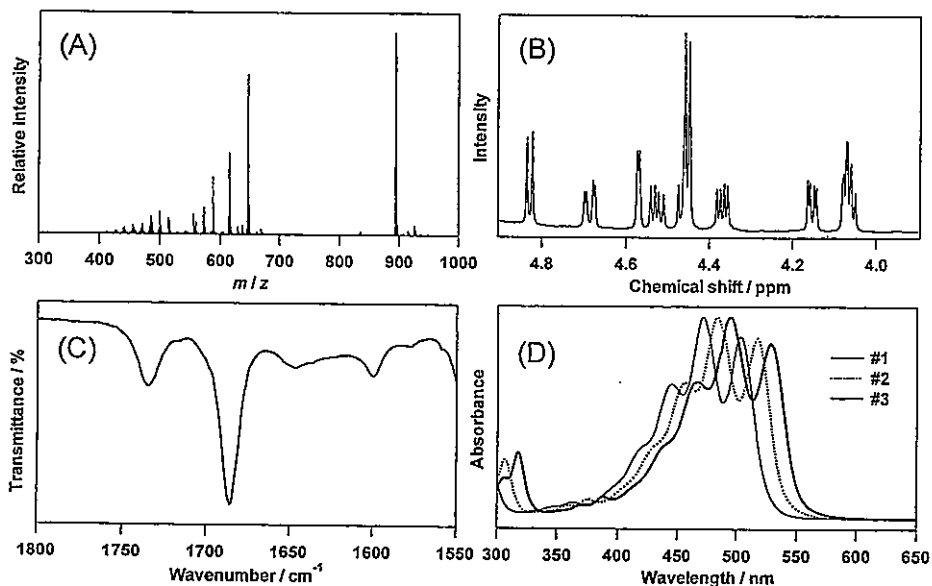
(I) 次の①~⑤に該当する分光法はそれぞれどれか。ただし、答えは一つとは限らない。

- ①分子量が求められる方法
- ②磁場を必要とする方法
- ③結合の振動エネルギーに対応する方法
- ④電子がエネルギーを吸収する方法
- ⑤破壊分析法

(II) 以下のスペクトル(A)~(D)に該当する分光法はそれぞれどれか。

(III) (II)のスペクトル(C)について、この測定領域に観測される官能基の名称を一つ答えよ。

(IV) (II)のスペクトル(D)は、三種類のポリエンのものである。スペクトル#1 から#3 において、どのような構造的変化が読み取れるか、簡潔に説明せよ。



立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

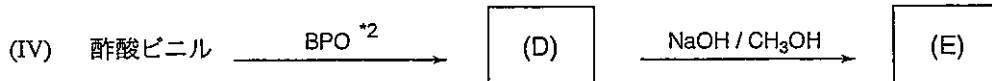
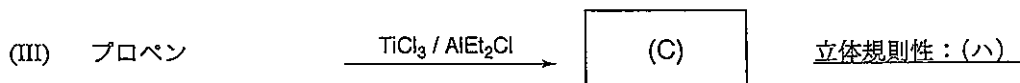
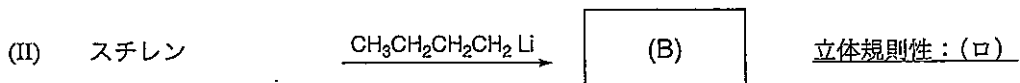
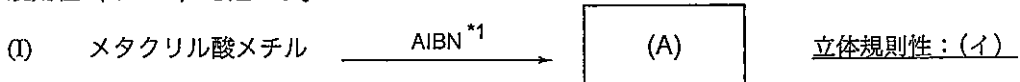
[専門科目] 応用化学型

4. 有機化学

(4. 有機化学の設問は3ページあります。[1]は4. 有機化学を選択した全員が解答し、[2]または[3]はいずれか1問を選択して解答して下さい。)

[3]

(a) 次の反応で得られる高分子の構造 (A ~ E) を書け。また、このとき得られる高分子の立体規則性 (イ~ニ) を述べよ。



高分子 (D) の立体規則性：(ニ)

*1 AIBN : azobisisobutyronitrile

*2 BPO : benzoyl peroxide

(b) 高分子の分子量について以下の問に答えよ。

- (I) 高分子の平均分子量には数平均分子量, 重量平均分子量などがある。ここで例示した2種類の平均分子量の定義と意味を数式を用いずに文章で説明せよ。
- (II) 高分子の分子量を測定する方法を一つ挙げ, (1) その方法ではどのような平均分子量が求まるのか, (2) どのような原理により分子量が決定できるのかを説明せよ。

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

5. 微生物学

立命館大学大学院理工学研究科（博士課程前期課程）

[専門科目] 応用化学型

6. 生物化学

(6. (生物化学) の設問は、[1]と[2]の2題あります。両方の設問を解答してください。)

[1] タンパク質の構造および酵素の触媒機能の基本特性に関する以下の問いに答えよ。

問1. タンパク質分子の内部には様々な力が作用し、タンパク質の構造には階層性がみられる。タンパク質の高次構造形成について述べるとともに、タンパク質の立体構造を安定化する相互作用についても述べよ。

問2. 酵素の触媒反応において、最適 pH および最適温度が認められる理由について述べよ。

問3. 酵素の阻害様式について述べよ。

問4. 酵素の反応機構における遷移状態について述べよ。

[2] 脂肪酸の代謝に関する以下の問いに答えよ。

問1. 真核生物における脂肪酸の酸化代謝について、知るところを述べよ。但し、以下の5つの用語を必ず用いること。

細胞質、ミトコンドリア、 β -酸化、カルニチン、アセチル CoA

問2. パルミチン酸(炭素数 16)1 分子を完全に酸化代謝した場合、アセチル CoA、 $FADH_2$ 、 $NADH$ はそれぞれ何分子生成するか答えよ。

問3. 真核生物における脂肪酸合成について、知るところを述べよ。但し、以下の5つの用語を必ず用いること。

細胞質、ミトコンドリア、クエン酸、アセチル CoA、マロニル CoA

問4. パルミチン酸(炭素数 16)1 分子を生合成するためには、アセチル CoA、ATP、 $NADPH$ は、それぞれ何分子必要となるか答えよ。

7. 分子生物学

[1] 以下の問いに答えよ。

図1は大腸菌で緑色蛍光タンパク質（GFP）を発現させるためのプラスミドの概略図である。

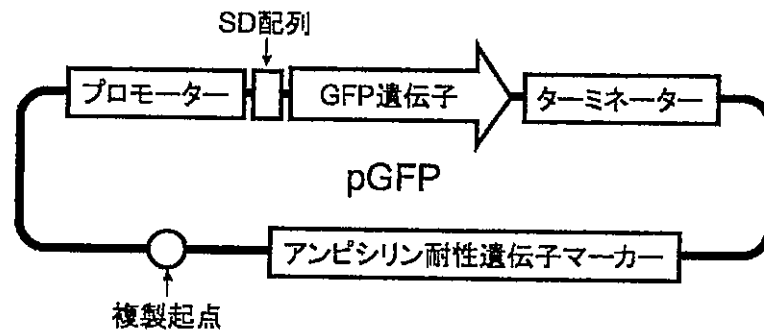


図1 プラスミド pGFP

- (1) 図1のプロモーター、SD配列、ターミネーターについて、遺伝子発現におけるそれぞれの役割を述べよ。
- (2) 図1の複製起点の役割を述べよ。
- (3) 図1のアンピシリン耐性遺伝子マーカーの役割を述べよ。
- (4) pGFPを持つ大腸菌の細胞で、GFPが産生されているかを調べたい。方法を述べよ。
- (5) pGFPを顕微鏡下で微細なガラス針を通じて動物培養細胞へ注入し、十分時間が経った後、同じ細胞でGFPの産生を調べたが、産生されていなかった。GFPが産生されなかった理由として考えられることを述べよ。
- (6) プラスミドの構築では、DNAを切断する酵素と連結する酵素が頻繁に使用される。それぞれの酵素の名称を述べよ。

[2] 以下の問いに答えよ。

発酵槽で大腸菌を培養するために、炭素源としてブドウ糖（glucose）と乳糖（lactose）を同時に等濃度で与えた場合、典型的な二段階増殖が観察された。この現象を遺伝子発現の制御という観点から説明せよ。