

2020年度 総合化学院修士課程

入学試験問題

専門科目 A 群 (時間 13:30~16:00)

注意

科目記号	試験科目
A2-1	物理化学 1
A2-2	物理化学 2
A2-3	生物化学
A2-4	有機化学 1
A2-5	有機化学 2
A2-6	分子生物学
A2-7	無機化学
A2-8	分析化学

- (1) 上記の試験科目の中から**4科目**を選択して解答しなさい。
5科目以上解答した場合、全科目無効となる。
- (2) 配点は1科目50点、合計200点である。
- (3) 解答は各試験科目につき1枚の答案用紙に書きなさい。
また、各答案用紙には**科目記号**、**試験科目**および**受験番号**を必ず記入しなさい。解答を用紙の表面に書ききれない場合は、同じ答案用紙の裏面に記入してもよい。ただしその場合は、裏面に記入があることを明記すること。
- (4) 答案用紙は全部で4枚ある。**4枚ともすべて提出しなさい。**
- (5) 草案用紙は全部で2枚あり、1枚にはマス目が印刷されている。
草案用紙は提出する必要はない。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (1/2)	試験科目	物理化学 1
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 物質 A の分解反応は一次反応であり, 物質 B の分解反応は二次反応である。以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

- 1) A の初濃度を $[A]_0$, 時間 t における濃度を $[A]$ として, この反応の速度定数 k_1 を $[A]$, $[A]_0$, t を用いて表しなさい。
- 2) A の濃度 $[A]$ は反応開始後 115 s において $[A]_0$ の 50% となった。この条件で速度定数 k_1 を求めなさい。また, A の濃度 $[A]$ が $[A]_0$ の 10% になる時間を求めなさい。いずれも有効数字 2 桁で表し, 計算の過程も示しなさい。
- 3) B の初濃度を $[B]_0$, 時間 t における濃度を $[B]$ として, この反応の速度定数 k_2 を $[B]$, $[B]_0$, t を用いて表しなさい。また半減期 $t_{1/2}$ を k_2 と $[B]_0$ を用いて表しなさい。
- 4) $[B]_0 = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき, B は反応開始後 1800 s において 10% 分解した。 $[B]_0 = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$ のとき, B が 20% 分解するのに要する時間を有効数字 2 桁で表しなさい。計算の過程も示しなさい。

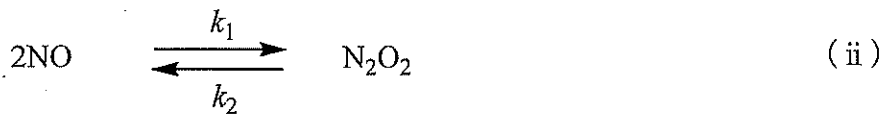
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-1 (2/2)	試験科目	物理化学 1
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) NO の酸化による NO₂ の生成反応 (i) は, (ii) と (iii) に示される機構で進むと考えられている。ここで, k は (i) の見かけの速度定数, k_1, k_2, k_3 は (ii) と (iii) の各素反応の速度定数とする。



反応開始からある時間経過後に N₂O₂ の濃度は一定となった。このとき定常状態近似が成り立つとすると, NO₂ の生成速度 v は次の式 (iv) で表される。

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] = \frac{k_1 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 + k_3 [\text{O}_2]} \quad (\text{iv})$$

以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

- 1) 実験より NO₂ の生成速度は, NO 分圧の 2 次, O₂ 分圧の 1 次に比例することがわかった。式 (iv) の速度式がこの実験結果に適合するのはどのような条件が成り立つ場合であるかを説明しなさい。
- 2) 1) で求めた条件が成立する場合, (i) の見かけの速度定数 k を素反応の速度定数を用いて表しなさい。
- 3) 1) で求めた条件が成立する場合, (i) の反応と (ii) の正反応はともに発熱反応であり, 反応熱はそれぞれ NO 1 mol 当たり Q と $0.5Q$ であった。(ii) の正反応と逆反応および (iii) の反応の活性化エネルギーをそれぞれ E_1, E_2, E_3 とすると, E_3 は $0.5Q$ であり, $E_1 \ll 0.5Q$ であることがわかった。
原系 NO + (1/2)O₂ から生成系 NO₂ までの変化の様子を, 縦軸をポテンシャルエネルギー, 横軸を反応座標としてグラフに描きなさい。
また, (ii) と (iii) の反応熱, (ii) の正反応と逆反応の活性化エネルギーおよび (iii) の活性化エネルギーをそれぞれ Q, E_1, E_2 を用いてグラフ中に示しなさい。
- 4) 3) で示した条件において, (i) の見かけの活性化エネルギー E_a はいくらになるか示しなさい。なお, 温度変化に対する反応速度の変化は無視できるとする。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (1/2)	試験科目	物理化学 2
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、次の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

ヘリウムカチオン He^+ に対する次の 2 つの球対称な原子軌道関数を考える。

$$\Psi_A(r) = N_1 \exp(-Zr) \quad (\text{i})$$

$$\Psi_B(r) = N_2 (1 - Cr) \exp(-r) \quad (\text{ii})$$

ただし、 r は He 原子核からの距離を表す。式 (i) は ア 原子軌道、式 (ii) は イ 原子軌道を表したものであり、 N_1 と N_2 は規格化条件から決まる正の実数定数、 Z と C は以下の問 (3) ~ (5) の手続きで決定されるパラメータである。この系の波動関数が満たすべきシュレーディンガー方程式及びハミルトニアン \hat{H} は、原子単位を用いて

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{iii})$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] - \frac{2}{r} \quad (\text{iv})$$

で与えられる。

なお、 r の関数 $f(r)$ の全空間積分は、 $4\pi \int_0^\infty r^2 f(r) dr$ で得られる。また、次の積分公式を利用してよい。

$$\int_0^\infty x^n \exp(-ax) dx = a^{-(n+1)} \cdot n! \quad (a > 0, \quad n \geq 0) \quad (\text{v})$$

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (2/2)	試験科目	物理化学 2
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(1) 文中の ア , イ に入る原子軌道の名称を答えなさい。

(2) 規格化条件を用いて, 式 (i) の規格化定数 N_1 を Z を用いて表しなさい。

(3) 式 (i) を試行波動関数と考慮して変分法を適用する。式 (i) の波動関数に対するエネルギー期待値は

$$E = 4\pi \int_0^\infty r^2 \Psi_A^*(r) \hat{H} \Psi_A(r) dr \quad (\text{vi})$$

で与えられる。このエネルギー期待値をパラメータ Z の関数 $E(Z)$ として表しなさい。定数 N_1 には (2) の結果を代入して解答しなさい。

(4) (3) で得たエネルギー期待値が最小となる最適なパラメータ Z を決めなさい。また, そのときのエネルギー期待値を求めなさい。

(5) 異なる原子軌道関数どうしは, 直交していなくてはならない。式 (i) と式 (ii) について, 直交条件を式で表すと,

$$4\pi \int_0^\infty r^2 \Psi_A^*(r) \Psi_B(r) dr = 0 \quad (\text{vii})$$

である。この条件を用いて, 式 (ii) の定数 C を決めなさい。

(6) 規格化条件から, 式 (ii) の規格化定数 N_2 を決めなさい。

(7) 式 (ii) の原子軌道関数に対し, 次式で与えられる動径方向の確率密度

$$P(r) = 4\pi r^2 |\Psi_B(r)|^2 \quad (\text{viii})$$

が最大となるときの距離を求めなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (1/2)	試験科目	生物化学
------	-------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の文を読み、以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

フルマラソンのように長時間運動を続ける競技で好成績をおさめるためには、代謝についての深い理解が有益である。まず、エネルギーの側面から考えてみよう。体重 60 kg の人が5時間かけてフルマラソンを完走した時に、約 2,800 kcal のエネルギーを消費されている。このために、(A) 体に蓄えた炭水化物や脂肪を消費して走ることになる。そこで、一部の選手は、レース数日前から意図的に炭水化物を大量にとり筋肉にグリコーゲンを蓄える。図1はグルコースからグリコーゲンを合成する過程を示している。ただし、体内に蓄えられるグリコーゲンの量はエネルギーに換算すると成人男子で最大 2,000 kcal 程度と言われ、マラソンを完走するには不足する。したがって、マラソンを完走するには脂肪の燃焼も必要になる。(B) 炭水化物は激しい運動で主に消費され、脂肪は軽い運動で消費される。

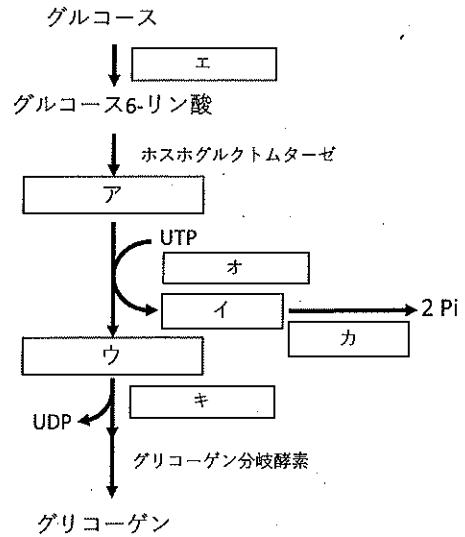


図1 グリコーゲンの合成経路

また、マラソンのような長時間の運動では効率良く全身の筋肉に酸素を運搬する必要がある。酸素運搬能力を高めるために、レース前に高度 2,000 m 程度の高地でトレーニングを2週間から1ヶ月おこない、下山後4日~1週間でレースを迎えることがある。

- (1) 図1の空欄 **ア** ~ **ウ** にあてはまる物質名、**エ** ~ **キ** にあてはまる酵素名をそれぞれ答えなさい。
- (2) 下線部 (A) について、炭水化物と脂肪では1分子から得られるエネルギー (ATP) に差がある。NADH, FADH₂それぞれ1分子からATP 2.5分子, ATP 1.5分子が合成されるとすると、グルコース1分子からはATP 32分子が合成される。炭素数 12 の脂肪酸1分子が完全に二酸化炭素と水に分解されるときに得られる ATP の分子数を答えなさい。計算の過程も示すこと。
- (3) 図1とは逆に グリコーゲンを **ア** に分解する過程はグリコーゲンホスホリラーゼによっておこなわれる。これについて以下の問 1), 2) に答えなさい。
 - 1) このように反対向きの平衡にない反応が別々の酵素により触媒されることを何とよぶか答えなさい。また、その反応制御における利点を40字程度で答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-3 (2/2)	試験科目	生物化学
------	-------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- 2) グルコース 6-リン酸はグリコーゲンホスホリラーゼに結合し活性を調節する。そのような調節機構の名前をあげ、そのメカニズムを60字程度で説明しなさい。
- (4) 下線部 (B) について、ジョギングなどの有酸素運動をおこなう前に、200 mの全力走の繰り返しの激しい運動をおこなうと、ジョギングする際の脂肪の燃焼が促進される。考えられる理由を2つあげそれぞれ50字程度で説明しなさい。
- (5) 下線部 (B) について、激しい運動により炭水化物が消費されると筋肉中に乳酸が蓄積する。マラソンでも乳酸が筋肉組織に蓄積するが、この血液中の乳酸を再生し再び筋肉で利用する反応経路が存在する。この反応をおこなう臓器の名前と反応経路の名前を答えなさい。またその経路の内容を40字程度で答えなさい。
- (6) 高地でトレーニングすると赤血球中のD-2,3-ビスホスホグリセロリン酸 (BPG) の濃度が増大し、これがヘモグロビンに結合するとその酸素結合能が変化する。以下の問1)~3)に答えなさい。
 - 1) BPGの構造をフィッシャー投影式を用いて書きなさい。
 - 2) 図2はヘモグロビン単独の酸素結合曲線を示している。BPGが存在するとグラフはどのように変化するか、図2を答案用紙に写して書きなさい。また、その変化により高地で組織に酸素を効率よく供給できる理由を50字程度で答えなさい。

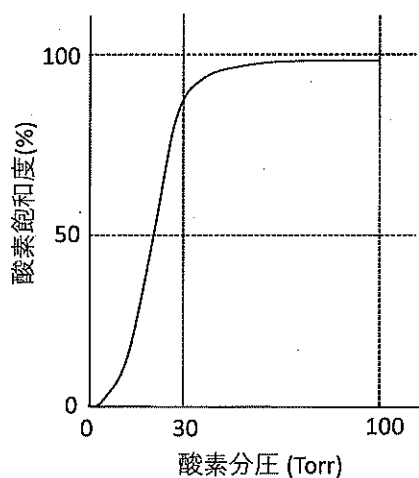


図2 ヘモグロビンの酸素結合曲線

- 3) 2)のようにBPGがヘモグロビンに結合することでヘモグロビンの酸素結合能が変化する理由を30字程度で答えなさい。

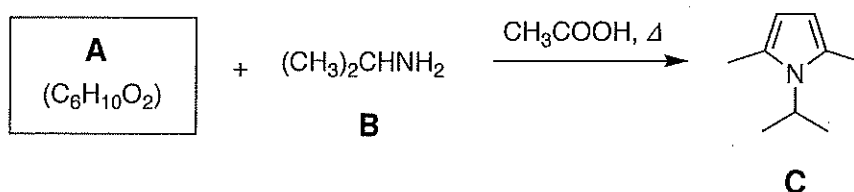
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (1/2)	試験科目	有機化学1
------	-------------	------	-------

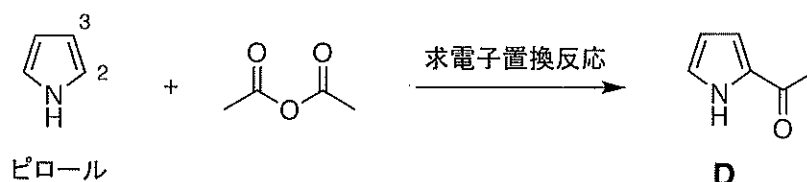
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 含窒素化合物に関する以下の問 (1) ~ (5) に答えなさい。

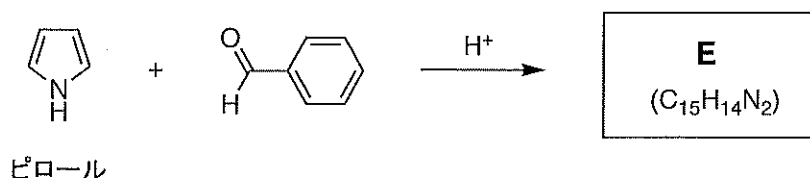
- (1) ピロール誘導体 **C** は、酸性条件下で分子式 $C_6H_{10}O_2$ の原料 **A** を第一級アミン **B** と反応させることで合成できる。原料 **A** の構造式を記しなさい。



- (2) ピロールの無水酢酸との芳香族求電子置換反応においては、ピロールの C2 位での反応が C3 位よりも優先して進行し、化合物 **D** が生成する。この位置選択性が発現する理由を、反応中間体の共鳴構造を図示して説明しなさい。



- (3) ピロールとベンズアルデヒドを酸性条件下で反応させると、分子式 $C_{15}H_{14}N_2$ の化合物 **E** が生成した。その ^{13}C -NMR スペクトルを測定すると、9本のシグナルが観測された。化合物 **E** の構造式を記しなさい。



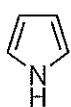
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

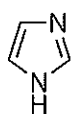
科目記号	A 2-4 (2/2)	試験科目	有機化学 1
------	-------------	------	--------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (4) ピロール、イミダゾール、ピリジンの中で、塩基として最も弱いものはどれか答えなさい。また、その理由を「窒素原子」、「孤立電子対」、「軌道」という3つのキーワードを用いて説明しなさい。



ピロール

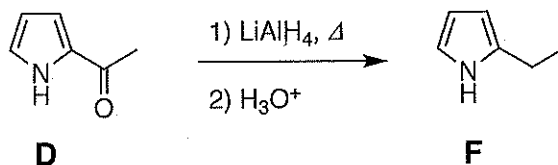


イミダゾール



ピリジン

- (5) 化合物 **D** を LiAlH_4 で処理すると、カルボニル基がメチレン基まで還元された化合物 **F** が生成する。その反応機構を、電子の動きを表す曲がった矢印を用いて記しなさい。

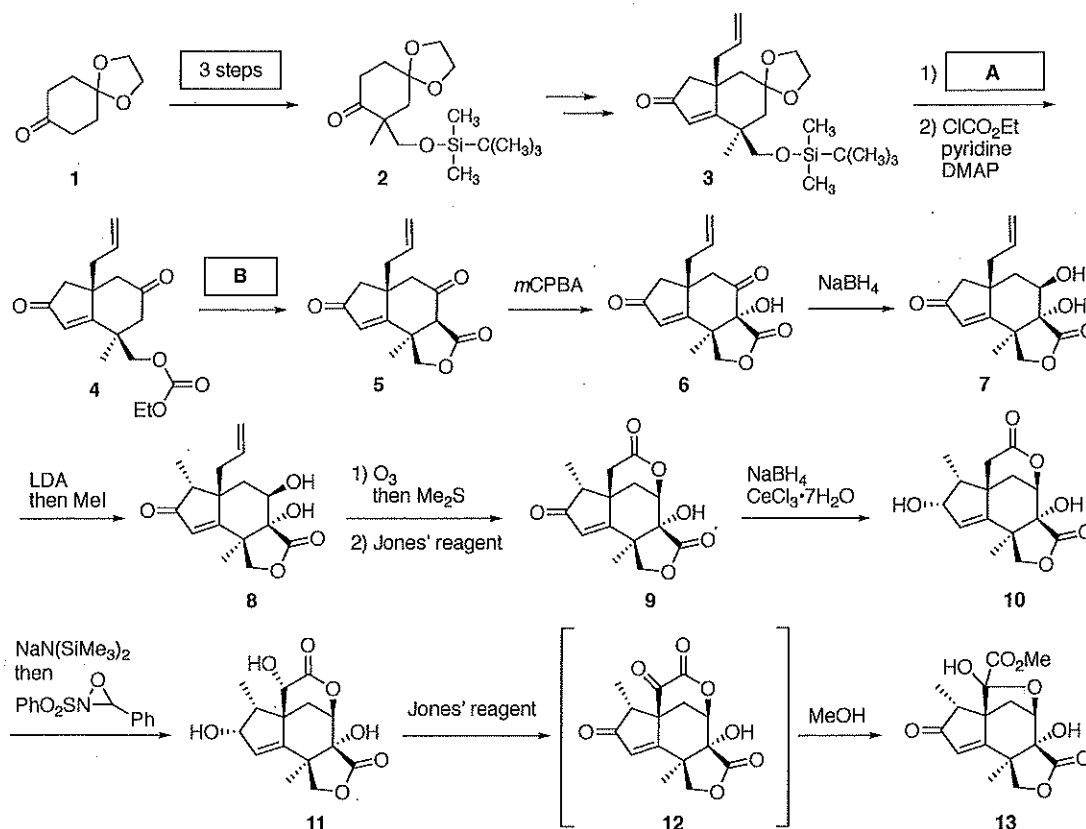


総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (1/2)	試験科目	有機化学2
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の全合成スキームについて、問 (1) ~ (7) に答えなさい。



(1) 化合物 **1** から化合物 **2** への変換は、以下の3つの反応条件 a) ~ c) を適切な順番で行うことで実現される。その順番を、記号を用いて示しなさい。

a) HCHO aq., KOH, MeOH, 0 °C

b) LiN(SiMe₃)₂, THF, -78 °C then MeI, -78 °C

c) *t*-BuMe₂SiOSO₂CF₃, 2,6-dimethylpyridine, CH₂Cl₂, 0 °C

(2) 空欄 **A** および **B** にあてはまる試薬を、次の試薬群から1つずつ選んで示しなさい。

*m*CPBA H₂O₂ HCl aq. NaH pyridine Bu₄NF NaBH₄

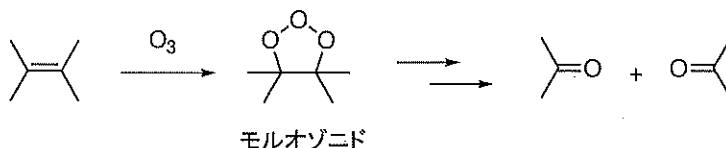
(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-5 (2/2)	試験科目	有機化学2
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- (3) 化合物**5**から化合物**6**への変換は、**5**の互変異性体**C**が *m*CPBA と反応することで進行する。互変異性体**C**の構造式を記しなさい。
- (4) 化合物**6**から化合物**7**への変換は、立体選択的に進行する。**7**の第二級水酸基がこの立体配置となる理由を、簡潔に説明しなさい。
- (5) 化合物**8**から化合物**9**への変換では、二重結合のオゾン分解と酸化反応を経由してラクトンが形成される。オゾン分解に関する以下の問1)～3)に答えなさい。
- 1) オゾンの構造を、Lewis式を用いて記しなさい。
 - 2) 二重結合のオゾン分解においては、まずモルオゾニドが生じたのちに、さらなる反応が進行する。2,3-ジメチル-2-ブテンを基質とするオゾン分解を例に、モルオゾニドが生成する反応機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。



- 3) 化合物**8**には2つのアルケン部位が存在するが、その一方が優先的に反応している。2つのアルケン部位の性質の違いに注目して、その理由を説明しなさい。
- (6) 化合物**11**から化合物**13**への変換は、中間体**12**を経由して進行する。**12**から**13**が生じる反応機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。なお、Jones' reagentは硫酸を含むために酸性を示す。
- (7) 化合物**9**と化合物**13**は共通して5員環エノンを含むが、**9**から**13**への変換では、5員環エノンをいったん還元し、のちに酸化してエノンに戻している。その理由を簡潔に説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-6 (1/1)	試験科目	分子生物学
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読んで、問 (1) ~ (6) に答えなさい。

ヒトを構成する細胞は、多くの場合、^(ア) 外的および内的ストレスに対して様々な形で応答し、恒常性を保持している。そのようなストレスに対する応答は、いくつかのステップに分けて考えることができる。まず、ストレスを感知し、その後、^(イ) 細胞内シグナル伝達が制御され、^(ウ) 転写因子を活性化させることで、特定の遺伝子群を発現誘導させ、最終的にタンパク質の発現レベルを変化させることで、ストレスに対する応答を遂行する。

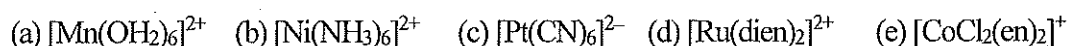
- (1) 下線部 (ア) について、外的ストレスおよび内的ストレスについてそれぞれ2つずつ答えなさい。
- (2) 下線部 (イ) について、細胞内シグナル伝達のメディエーターとして様々なタンパク質によるシグナルカスケードが活性化される。この過程において重要なタンパク質の翻訳後修飾には、様々なタイプがある。異なるタイプの翻訳後修飾について代表的な例を2つあげ、修飾された状態のアミノ酸残基の部分の構造式を記しなさい。
- (3) 下線部 (ウ) について、転写因子のDNA結合に関与するドメインについて2つあげ、それぞれ100字程度で説明しなさい。
- (4) ストレスAを細胞株Xあるいは細胞株Yに与えた場合にある特定の時間において産生誘導されるタンパク質Pのレベルは、細胞株Xと比べ、細胞株Yにおいて10分の1程度であった。しかし一方、タンパク質Pの発現に関わるmRNAレベルは細胞株Xと細胞株Yの両細胞株でほとんど同じであった。mRNAのレベルが同じであるにも関わらず、タンパク質レベルが異なることを説明できるメカニズムを2つあげてそれぞれ100字程度で説明しなさい。
- (5) 種類の異なる細胞株XとYにおいて、ストレスAに対して誘導される様々なmRNAを同時に網羅的に調べたい。どのような手法が考えられるかについて1つあげて50字程度で説明しなさい。
- (6) ストレスAを細胞株Xに与えた場合にある特定の時間に発現誘導されるタンパク質PのmRNAの発現レベルは、同一のストレスAを同様に別の細胞株Yに与えた時のタンパク質PのmRNA発現と比べると10分の1程度であった。この違いについて考えられるメカニズムを2つあげてそれぞれ50字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (1 / 2)	試験科目	無機化学
------	---------------	------	------

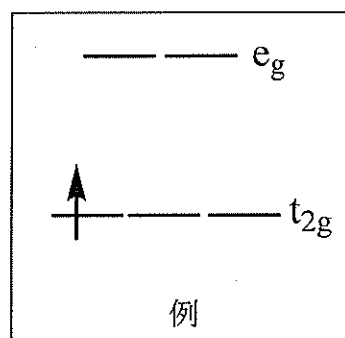
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の (a)~(e) の5種の錯イオンに関する問 (1) ~ (5) に答えなさい。



ただし、配位子 dien および en は、それぞれ、diethylenetriamine (*N*¹-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine) および ethylenediamine (ethane-1,2-diamine)を表す。

- (1) 錯イオン (a)~(e) の名称を日本語で答えなさい。
- (2) (a)~(d) の4種の錯イオンについて、いずれも八面体の配位子場が仮定できるとして、以下の問1) ~ 5) に答えなさい。
 - 1) 錯イオン(a)~(d) の d電子配置を、例にならって図示しなさい。
 - 2) 錯イオン(a)~(d) の配位子場安定化エネルギー (LFSE) の値を配位子場分裂パラメーター Δ_0 の単位で答えなさい。
 - 3) (a)~(d) の4種の錯イオン中、スピン許容配位子場遷移が存在しないものはどれか、記号で答えなさい。
 - 4) (a)~(d) の4種の錯イオン中、常磁性錯体を記号で答えなさい。また、その磁気モーメントに対するスピンだけの寄与をボーア磁子 (μ_B) 単位で答えなさい。
 - 5) 錯イオン(a)~(d)を配位子場分裂パラメーターの大きさが増加する順に、不等号 (<) を使って記しなさい。また、その理由を簡潔に説明しなさい。
- (3) (a)~(c) の3種の錯イオンを、 H_2O による配位子置換速度が増加する順に、不等号 (<) を使って記しなさい。また、その理由を配位子場安定化エネルギー (LFSE) の観点から簡潔に説明しなさい。
- (4) 錯イオン(d) において生じうる異性体の構造をすべて図示しなさい。ただし、dien 配位子が有する炭素鎖の立体配座は無視してよい。



(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (2/2)	試験科目	無機化学
------	-------------	------	------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(5) 錯イオン(e)の Cl^- を F^- または OH^- に置換する反応を考える。以下の問1), 2) に答えなさい。

- 1) より迅速に置換する配位子はどちらか答えなさい。また, 反応中間体の構造を考慮して, その理由を簡潔に説明しなさい。
- 2) 錯イオン(e) には2つの幾何異性体が存在する。これら2つの異性体をそれぞれ原料として Cl^- の1つを OH^- で置換した場合, その立体配置を保持したまま配位子置換できる異性体はどちらか答えなさい。また, その理由を, 異性体の構造と置換反応における遷移状態の構造をそれぞれ図示して簡潔に説明しなさい。

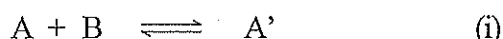
総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-8 (1/2)	試験科目	分析化学
------	-------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問1 酸塩基平衡に関する以下の文章を読み、問(1)～(3)に答えなさい。

ある分子AがBと反応してA'を生成する反応が平衡状態にあるとする。その反応式は、



で表される。また、この反応の平衡定数の式は、

$$K = \frac{[A']}{[A][B]} \quad (ii)$$

となる。ただし、溶液中のすべてのイオンの活量係数は1.0とする。

(1) AとBの初濃度 $[A]_0$ と $[B]_0$ がそれぞれ $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき、変換率 $([A']/[A]_0)$ は0.99であった。このときの平衡定数を有効数字2桁で答えなさい。

(2) Aの初濃度 $[A]_0$ が $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ で平衡定数が $1.0 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ のとき、変換率 $([A']/[A]_0)$ は0.99であった。Bの初濃度 $[B]_0$ 、および平衡に達した後のBの濃度 $[B]$ をそれぞれ有効数字2桁で答えなさい。

(3) 初濃度 $[A]_0$ ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) のAが、初濃度 $[B]_0$ のBと反応して平衡状態にある。ただし、反応の平衡定数 K は $1.0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ 、変換率 $([A']/[A]_0)$ は0.50とする。平衡状態において新たに $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のBを加えた。ただし、溶液の体積は 1.0 dm^3 とし、Bを加えても体積の変化は起こらないものとする。以下の問1)～5)に答えなさい。

- 1) Bの初濃度 $[B]_0$ について、 K を用いて答えなさい。
- 2) 新たな平衡状態に達するまでに $x \text{ mol}$ 反応したとすると、新たな平衡状態において遊離しているBの濃度 $[B]$ を、 K と x を用いて答えなさい。
- 3) x を有効数字2桁で答えなさい。
- 4) 新たに加えたBのうち、反応しないで遊離しているBの割合を百分率で答えなさい。なお、解答は有効数字2桁で示しなさい。
- 5) 変換率0.50でAとA'が同程度に存在している条件では、新たにBが溶液に加えられても遊離しているBの濃度はあまり変化しない。このAとA'を含む反応系が遊離しているBの濃度を一定に保とうとする現象を緩衝作用という。本反応系 ($A + B \rightleftharpoons A'$) においては、緩衝作用が平衡定数に依存するが、緩衝作用を強くするためには平衡定数を大きくすべきか、小さくすべきか理由とともに答えなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-8 (2/2)	試験科目	分析化学
------	------------	------	------

(注) 全設問に解答すること。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問2 紫外・可視吸収分光法に関する以下の文章を読み、問(1)、(2)に答えなさい。

モル濃度 c 、モル吸光係数 ϵ の光吸収物質を含む溶液に強度 I_0 の光を照射した場合、透過光の強度 I は透過した試料溶液の厚み (光路長 l) に依存して減衰し、このときの透過光強度 I は $I = I_0 \times$ と表される。一般的に光吸収の程度は透過率 T もしくは吸光度 A で評価する。 T と I および I_0 の関係、また A と I および I_0 の関係はそれぞれ、 $T =$, および $A =$ と表される。したがって、 A と T との関係は $A =$ となる。ある試料の吸収スペクトルを測定したところ、吸収バンドのない波長域での透過率 (ベースライン) が 0.96 だった。このとき、透過率 0.48 である吸収バンドの真の透過率は $T =$ であり、このときの吸光度は $A =$ となる。

電子遷移は、光吸収により、分子内の電子があるエネルギー準位からより高いエネルギー準位へ励起されたときに誘起される。単結合に関係するものに 遷移がある。この遷移はエネルギーが大きく遠紫外領域に見られる。二重結合や三重結合に関係するものに 遷移があり、この遷移は紫外部から可視部まで現れる。光吸収物質を溶解する溶媒を極性のより大きな溶媒へ変えたところ、 遷移に由来する(ケ)吸収の極大波長が長波長側にシフトした。

- (1) 空欄 ~ に当てはまる語句、式または数値を答えなさい。数値は有効数字2桁で示しなさい。
- (2) 下線部(ケ)の理由を説明しなさい。