

平成 30 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
------	-------------	------	-------

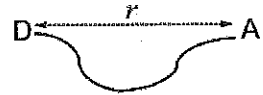
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の問 (1), (2) に答えなさい。

(1) 次の文章を読み, 以下の問1) ~4) に答えなさい。

両端を蛍光色素 (D, A) で修飾した高分子が存在する。蛍光色素 D から A への励起エネルギー移動が起こる場合, その励起エネルギー移動効率  $E$  は次の式で表すことができるものとする。

$$E = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6}$$



ここで,  $r$  は蛍光色素間の距離,  $R_0$  は D と A の組み合わせで決まる定数である。それぞれの蛍光色素の双極子モーメントの向きは構造変化により変化しないものとする。

- 1)  $R_0$  が  $20.0 \text{ \AA}$  であるとき,  $E = 0.500$  となる  $r$  の値を求めなさい。
- 2) この高分子が構造変化し, 励起エネルギー移動効率  $E$  が  $0.200$  から  $0.800$  に増加した。  $R_0 = 20.0 \text{ \AA}$  であるとし, 構造変化による蛍光色素間の距離の変化を有効数字3桁で求めなさい。
- 3)  $R_0$  の値を実験から求めるには, いくつかの既知の  $r$  の値で  $E$  の値を求め, 縦軸に  $\ln(E^{-1}-1)$  を, 横軸に  $\ln r$  の値をそれぞれプロットする。このプロットの傾きの値を求めなさい。
- 4) このプロットの  $\ln r = 0$  での縦軸の値を  $C$  とし,  $R_0$  を  $C$  を用いて表しなさい。

(つづく)

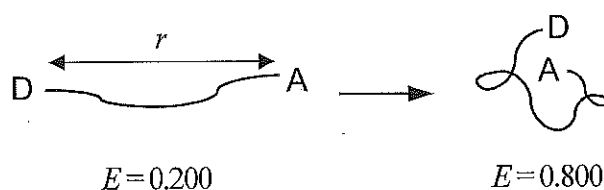
総合化学院 総合化学専攻

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

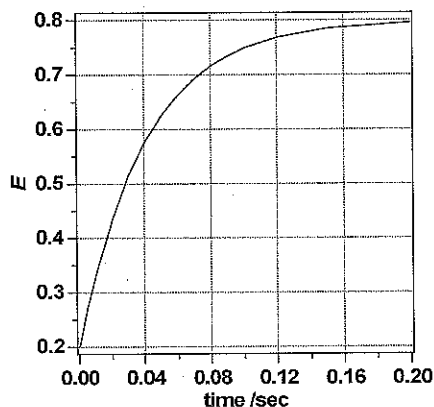
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

(2) 次の文章を読み、以下の問1)～3)に答えなさい。

二つの蛍光色素 (D, A) で修飾した高分子が自発的に構造変化する速度を励起エネルギー移動効率  $E$  より求める。ただし、下図のように伸び切った構造 ( $E=0.200$ ) から収縮した構造 ( $E=0.800$ ) へ変化し、これ以外の構造は存在しないものとする。



- 1)  $10^\circ\text{C}$  で構造変化を開始させた後の励起エネルギー移動効率  $E$  の時間変化を下に示す。この反応が一次反応式に従うとして、グラフから速度定数  $k_1$  を概算し、その導出過程と共に答えなさい。



- 2) 同じ反応を  $37^\circ\text{C}$  で行った時の速度定数を  $k_2$  とし、この高分子の構造変化の活性化エネルギーを  $E_a$ 、気体定数を  $R$  とした場合、アレニウスの式から  $E_a$  を  $k_1, k_2, R$  を用いて表しなさい。
- 3)  $k_2 = 75.3 \text{ s}^{-1}$  であったとき、この構造変化の活性化エネルギー  $E_a$  を求めなさい。ただし、 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  を用いなさい。

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 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (7) に答えなさい。

水素分子に対し、電子状態と振動運動を量子力学に基づき考える。水素分子は陽子 2 つと電子 2 つがクーロン力により相互作用した系であり、ハミルトニアンは次式で与えられる (原子単位系)。

$$H = -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_B^2 - \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{AB}}$$

ここで水素原子の陽子には A, B, 電子には 1, 2 とラベルをつけており,  $M_X$  は陽子 X の質量,  $r_{ij}$  は粒子  $i, j$  間の距離とする。まず  近似により陽子と電子の運動を分離し, 陽子の位置を空間に固定して電子に対するシュレディンガー方程式を解く。2電子系の波動関数としては  近似のもと, 1電子波動関数である分子軌道に基づくスレーター行列式が適用される。分子軌道としては  近似のもと, 水素原子 A, B の 1s 原子軌道  $\phi_{1sA}(\mathbf{r})$ ,  $\phi_{1sB}(\mathbf{r})$  の線形結合により結合性軌道  $\phi_1(\mathbf{r})$ , 反結合性軌道  $\phi_2(\mathbf{r})$  が作られる。

- (1)  ~  にあてはまる用語を答えなさい。
- (2)  近似に関して, 陽子と電子の運動を分離して扱ってよい根拠について説明しなさい。
- (3)  の近似のもと, 電子 1 が占有する分子軌道  $\phi_1(\mathbf{r}_1)$  に対するエネルギー演算子の固有値方程式は, 以下のように与えられる。

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} + \text{ \right) \phi_1(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1 \phi_1(\mathbf{r}_1)$$

ここで  には, 電子 1, 2 のクーロン反発エネルギーを電子 2 の位置について分子軌道  $\phi_1(\mathbf{r}_2)$  を使って期待値を計算した項が入る。 にあてはまる項を答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-2 (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)。

(4)  の近似のもと、結合性軌道は以下のように与えられる。

$$\phi_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\phi_{1sA}(\mathbf{r}) + \phi_{1sB}(\mathbf{r}))$$

ここで  $S$  は  $\phi_{1sA}(\mathbf{r})$  と  $\phi_{1sB}(\mathbf{r})$  の間の重なり積分である。一方、水素分子イオン ( $\text{H}_2^+$ ) の電子に対するシュレディンガー方程式は、以下のように与えられる。

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \phi_1(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_1 \phi_1(\mathbf{r}_1)$$

水素分子と水素分子イオンで電子が占有される分子軌道はともに結合性軌道  $\phi_1(\mathbf{r})$  として表されるが、問 (3) に示した固有値方程式と上のシュレディンガー方程式を比較すると両者の  $\phi_1(\mathbf{r})$  は明らかに異なる。水素分子の  $\phi_1(\mathbf{r})$  と水素分子イオンの  $\phi_1(\mathbf{r})$  はどのように異なるか、理由とともに答えなさい。

(5) 水素分子と水素分子イオンについて、基底状態のポテンシャルエネルギー曲線を1つのグラフに図示し、その違いを説明しなさい。

(6) 水素分子のポテンシャルエネルギー曲線は、平衡原子間距離  $r_e$  の近傍では二次関数に近似できる。

$$V(r_{AB}) = \frac{1}{2}k(r_{AB} - r_e)^2$$

水素分子の伸縮振動の振動数を  $\nu$  としたとき、零点振動エネルギーはどのように表されるか答えなさい。

また、振動数  $\nu$  は、上式の  $k$  と換算質量  $\mu$  を使って表すことができる。水素原子 (原子量 = 1.0) を重水素原子 (原子量 = 2.0) に置換した  $\text{D}_2$  では  $\text{H}_2$  に比べて零点振動エネルギーはどのように変化するか、導出過程とともに答えなさい。

(7) 実験で測定される水素分子の原子間距離は、問 (6) で予測される水素分子の平衡原子間距離とは長さが異なる。どちらがより長いのか、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	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 細胞中でのタンパク質の分解経路に関する次の文章を読み、以下の問(1)～(6)に答えなさい。

細胞はタンパク質をアミノ酸から合成するだけでなく、不要になったタンパク質をオリゴペプチドやアミノ酸へ分解する機構も持っている。

このタンパク質分解機構には、A-プロテアソーム系とBの二つの主要な機構が存在する。A-プロテアソーム系では、標的となるタンパク質に、A分子が複数結合することでプロテアソームにより認識されて分解される。それに対してBでは、不要なタンパク質とリン脂質が集まり、二重のリン脂質膜で囲まれた小胞が形成される。その後、この小胞がタンパク質分解酵素群を含むリソソームと融合することで一度に多くのタンパク質が分解される。

タンパク質の分解によって産生される遊離アミノ酸は、 $\alpha$ -ケト酸に変化する。生成した $\alpha$ -ケト酸は、図1中のCサイクルをはじめとする様々な経路で他の化合物に変化する。多くの場合、グルタミン酸の酸化脱アミノ化によって生成するアンモニアは、図1中のDサイクルで化合物Dへ変換されて排出される。

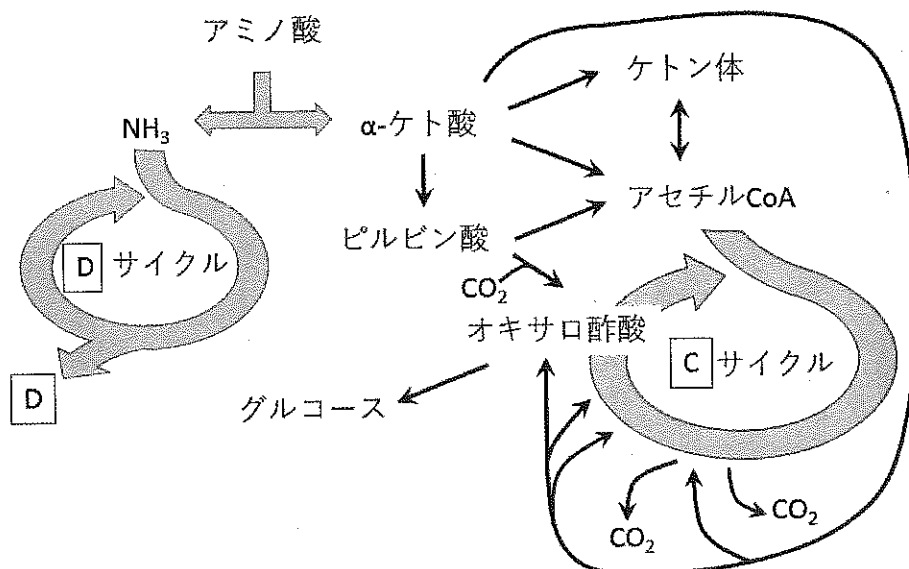


図1 アミノ酸代謝経路

(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)。

- (1) 空欄 

A
---

 ~ 

D
---

 に入る適切な語句を答えなさい。
- (2) プロテアソームの構造的特徴とタンパク質分解機構について、ATPの役割も含めて200字程度で説明しなさい。図を用いてもよい。
- (3) 以下の文章を読んで、問 1) ~ 3) に答えなさい。

タンパク質分解酵素Xの活性を、基質としてベンゾイル-L-チロシンパラニトロアニリド (Bz-L-Tyr-pNA) を用いて測定した。反応液 1 mLの条件で酵素 0.125 mgを用いて、反応開始後30秒間の吸光度変化を測定して下記の表の結果が得られた。基質濃度[S]の逆数と吸光度変化vの逆数をプロットしたところ図2の実線(a)が得られた。なお、遊離 pNAのモル吸光係数を  $8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  とする。

- 1) ミカエリス定数  $K_M$  および最大速度  $V_{\max}$  ( $\mu\text{mol mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) の値を求めなさい。計算過程を示すこと。
- 2) 阻害剤を2種類の濃度で添加して反応速度を測定したところ、図2中の破線(b)、(c)を得た。このような実験結果が得られる機構を50字程度で説明しなさい。
- 3) 阻害剤濃度が0.1 mMのとき破線(c)の結果が得られた。阻害剤の結合段階の解離定数  $K_i'$  を求めなさい。計算過程を示すこと。

表1 測定結果

基質濃度 (mM)	吸光度変化
0.025	0.0333
0.05	0.0500
0.1	0.0667
0.2	0.0800

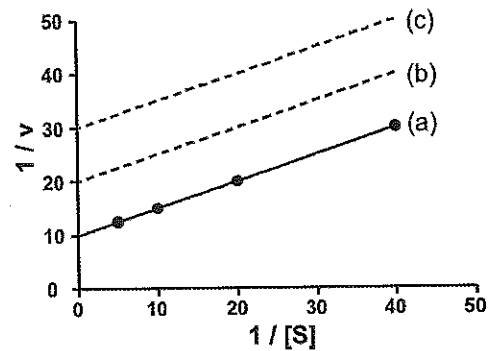


図2 両逆数プロット

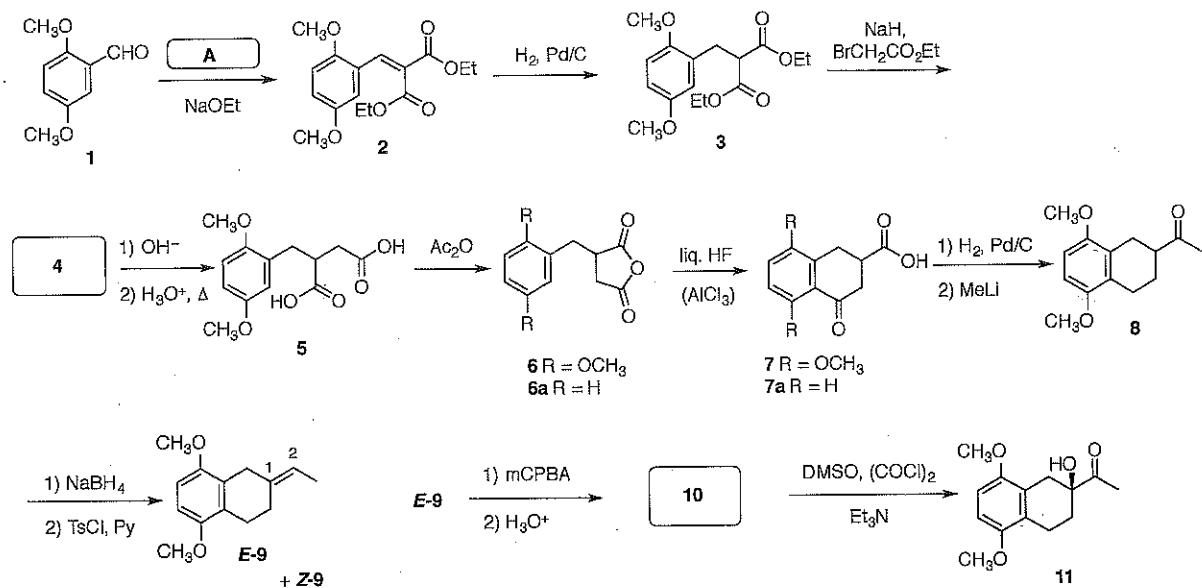
- (4) 代謝に関わるタンパク質には分解速度が大きく短寿命のものがある。短寿命タンパク質の生理的意義を50字程度で説明しなさい。
- (5) リソソームに含まれるタンパク質分解酵素の最適pHは酸性側にある。このことの生理的意義を100字程度で説明しなさい。
- (6) アミノ酸の中でグルタミン酸のみが、酵素により脱アミノ化を受けて、 $\alpha$ アミノ基より直接的にアンモニアが生成される。他のアミノ酸の $\alpha$ アミノ基がアンモニアに変換される機構を150字程度で説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A2-4 (1/1)	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 次の反応スキームについて、以下の問(1)～(6)に答えなさい。



mCPBA = メタクロロ過安息香酸

- 化合物1から2を合成する反応に用いられる反応剤(A)の構造式を記しなさい。
- 化合物3から5への変換は、中間体4を経て進行する。中間体4の構造式を記しなさい。
- 中間体4から5が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。ただし、反応の前後で変化しない部分の構造は省略して差し支えない。
- 化合物6から7への変換と同様の反応は、化合物6aから7aの変換においてAlCl<sub>3</sub>を触媒としても進行する。6aから7aへの反応の機構を曲がった矢印を用いて記しなさい。
- 化合物7から8への接触還元条件では、通常このようなC-Oの切断は起こらない。なぜ化合物7では起こるのか、その理由を簡潔に記しなさい。
- 化合物E-9から10への酸化、引き続き酸による加水分解は立体選択的に進行する。この2段階の反応生成物10の構造式を記しなさい。この際、新たに生成した立体配置を一方の鏡像体についてR/S表示で構造に添えなさい。

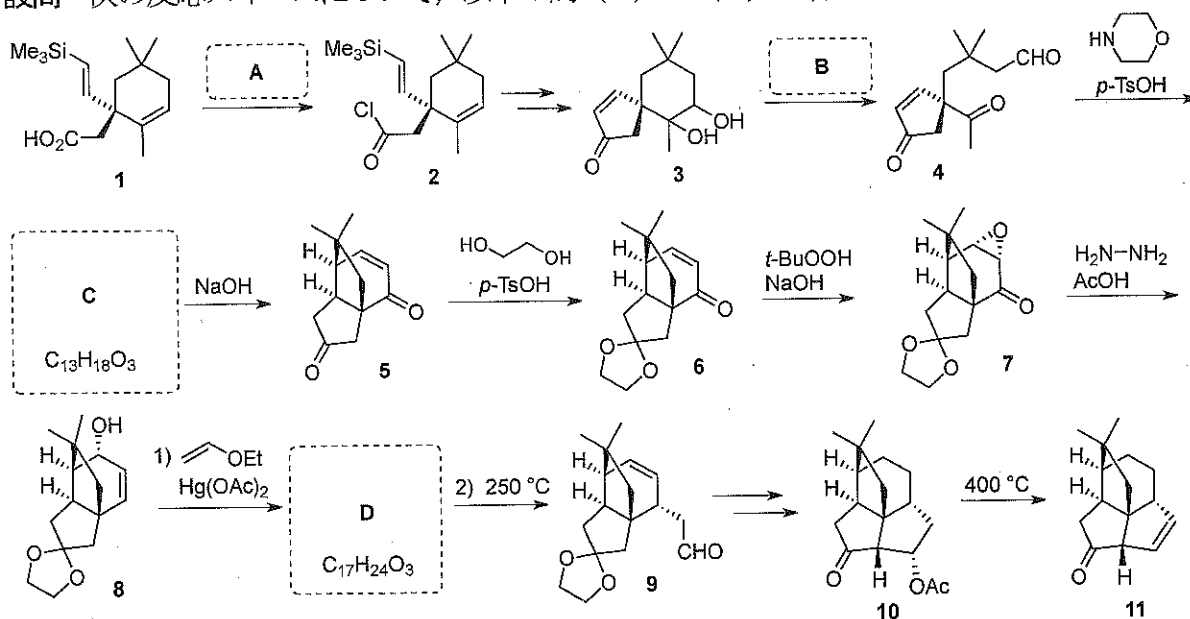


総合化学院 総合化学専攻

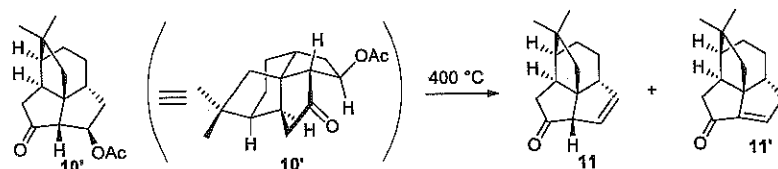
科目記号	A 2-5 (1/1)	試験科目	有機化学2
------	-------------	------	-------

(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 次の反応スキームについて、以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。



- (1) 空欄 **A**, **B** にあてはまる試薬を記しなさい。
- (2) 空欄 **C** にあてはまる化合物の構造式を記しなさい。なお、化合物 **C** の  $^1\text{H-NMR}$  において、 $\delta 9.78$  (1H, d,  $J = 2.2$  Hz) に特徴的なピークが観測されているが、 $\delta 5\text{--}8$  の間にはピークは存在しなかった。
- (3) 化合物 **5** から **6** が生成する反応において、同じ官能基があるにもかかわらず一方のケトンのみが選択的に反応している。その理由を簡潔に説明しなさい。
- (4) 化合物 **6** から **7** が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。
- (5) 化合物 **8** から **9** への変換における中間体 **D** の構造式を記しなさい。また、化合物 **8** から **9** が生成する反応の機構を曲がった矢印を用いて示しなさい。
- (6) 化合物 **10** から **11** が生成する反応は Cope 脱離と類似の機構で進行することが知られている。この反応では生成物として非共役エノン **11** が優先して得られているが、異性体 **10'** を用いた場合には、生成物は化合物 **11** と二重結合の位置異性体 **11'** との混合物になる。化合物 **10** と **10'** の反応で生成物に違いが生じる理由を説明しなさい。



総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-6 (1/2)	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 次の文章を読み、以下の問(1)～(5)に答えなさい。

多細胞生命体において、それぞれの細胞は (ア) 液性因子や (イ) 細胞間接着を介して様々なコミュニケーションをとりあい、その結果、調和のとれた細胞社会を構成している。一方、(ウ) がん遺伝子や (エ) がん抑制遺伝子の変異の蓄積により (オ) 接触阻害機構の喪失、他臓器への転移など様々な形質の変化が生じる。その結果、細胞社会の調和が乱れることでがん化は進展する。

- (1) 下線部(ア)について：膜タンパク質Aは液性因子Bのレセプターであることが知られている。細胞Cに液性因子Bを添加すると、増殖と運動性が亢進した。一方、膜タンパク質Aをノックアウトした細胞Cに液性因子Bを添加すると、増殖には効果が見られなくなったものの、運動性は亢進したままであった。このデータはどのように解釈できるかについて50字程度で説明しなさい。
- (2) 下線部(イ)について：上皮細胞をEGTA (ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N, N, N', N'-tetraacetic acid)が入ったPBS (phosphate-buffered saline)で処理すると、数分後に細胞間接着がこわれ、細胞は離開する。この現象はEGTAによってある細胞間接着分子が機能を喪失したことに起因している。その細胞間接着分子の名称を答えなさい。さらに、この現象がその細胞間接着分子のどのような特性によるものであるかを40字程度で説明しなさい。
- (3) 下線部(ウ)について：あるがん遺伝子がコードするがんタンパク質Dの機能を調べるため、細胞Eにタンパク質Dを過剰発現し、その効果を調べた。タンパク質Dを過剰発現する細胞EではDNA合成を行う細胞が増え、増殖が亢進していることが分かった。一方、細胞数は経時的に大きく変化しなかった。一見矛盾するようなこの現象について、細胞数が変化しない理由としてどのような可能性が考えられるか、またそれを検証するためにはどのような実験を行えば良いか、それぞれ40字程度で説明しなさい。
- (4) 下線部(エ)について：がん抑制遺伝子には、細胞増殖の抑制やストレス応答に関与するものなどがある。がん抑制遺伝子の一つあげ、それがコードするがん抑制タンパク質の機能およびその変異がどのようにがん化を誘起するかを150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 2-6 (2/2)	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)。

- (5) 下線部 (オ) について：正常な上皮細胞は単層の上皮細胞層を形成し，細胞密度が高くなると接触阻害機構によって増殖を停止する。この接触阻害機構に転写因子Fが関与していることが知られている。転写因子Fは細胞密度が低いときは核に局在し増殖を促進するが，細胞密度が高くなると細胞質に移行することによって，細胞増殖は抑制される。しかし，どのような分子メカニズムで転写因子Fの核局在が制御されているかについては，よく分かっていない。転写因子Fをリン酸化するキナーゼGが，細胞密度依存性の転写因子Fの局在制御に関与しているか，またそのキナーゼ活性がその制御に必要なかについて調べたい。どのような実験をおこなえば良いか，150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	A2-7 (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 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

水は最も幅広く使われる溶媒であり、<sup>(a)</sup>多くの金属イオンと錯イオンを形成することが知られている。たとえば  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  では、 $\text{Fe}(\text{II})$ イオンはルイス A として、水分子はルイス B として働いている。このアクア酸の酸解離定数は中心金属イオンの酸化数に強く依存し、<sup>(b)</sup> $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  と  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  の酸解離定数は6桁も異なる。

(1) 空欄AおよびBに入る適切な語句を答えなさい。

(2) 下線部 (ア) について、右の表に八面体型  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  イオンにおける水和エンタルピー  $-\Delta_{\text{hyd}}H$  と配位子場分裂パラメータ  $\Delta_0$  を示す。以下の問 1) ~ 5) に答えなさい。

イオン	$-\Delta_{\text{hyd}}H / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_0 / \text{cm}^{-1}$
$\text{Ca}^{2+}$	2478	0
$\text{V}^{2+}$	2789	12600
$\text{Cr}^{2+}$	2806	13900
$\text{Mn}^{2+}$	2747	7800
$\text{Fe}^{2+}$	2856	10400
$\text{Co}^{2+}$	2927	9300
$\text{Ni}^{2+}$	3007	8300
$\text{Cu}^{2+}$	3011	12600
$\text{Zn}^{2+}$	2969	0

1) 磁気モーメントが0であるイオンをすべて答えなさい。

2)  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  イオンは磁気モーメントを持つ。この点を考慮して、配位子場安定化エネルギー (LFSE) を  $\text{cm}^{-1}$  単位で答えなさい。

3) 2) で求めたエネルギーを用いて、 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  に配位子場効果がないと仮定した場合の水和エンタルピーを  $\text{kJmol}^{-1}$  単位で答えなさい。(  $1 \text{kJmol}^{-1}$  は  $83.70 \text{cm}^{-1}$  とする )

4)  $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  の5種の錯イオンのアクア配位子を  $\text{D}_2\text{O}$  によって置換した。この配位子置換反応が最も速く進行するものと最も遅いものを、それぞれ化学式で答えなさい。

5) 4) の5種の錯イオンについて、配位子場(d-d)遷移の吸収強度を比較した場合、モル吸光係数が最も小さい錯イオンはどれか、化学式で答えなさい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-7 (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)。

(3) 下線部 (イ) に関して, 以下の問1) ~3) に答えなさい。

- 1)  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  と  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  で, より強い酸として働くのはどちらか答えなさい。また, その理由を30字以内で答えなさい。
- 2)  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  がプロトンを1つ放出して生成する錯イオン  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$  の配位子場分裂パラメータは, プロトンを放出する前と比べてどのように変化するか答えなさい。また, その理由を配位子の $\pi$ 供与性を考慮して, 30字以内で説明しなさい。
- 3)  $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  の2つのアクア配位子がそれぞれプロトンを1つずつ放出するものとする。このとき生成する全ての錯イオンの構造と名称を答えなさい。

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) 全設問に答えること。解答は答案用紙に記入すること。(答案用紙1枚)。

設問1 以下の文章を読み、問(1)、(2)に答えなさい。

電気化学分析法の一つに定電位クーロメトリーがある。ここでは、酸化体 Ox を電極上で  $n$  電子還元して還元体 Red となる反応を考える。



電解時間  $t=0$  のときの Ox 濃度と電流値をそれぞれ  $C(0)$ ,  $i(0)$  とすると、電解時間  $t$  における Ox 濃度 ( $C(t)$ ) および電流値 ( $i(t)$ ) は、反応速度定数を  $q$  として以下の式で与えられる。

$$C(t) = \boxed{\text{ア}}$$

$$i(t) = \boxed{\text{イ}}$$

ここで、Ox の電極表面への物質供給効率を  $m$ 、電極面積を  $A$ 、反応溶液の体積を  $V$  とすると、 $q = \boxed{\text{ウ}}$  である。また、電解時間  $t$  において電極に流れる電気量を  $Q(t)$  とすると、

$$Q(t) = \boxed{\text{エ}} = \boxed{\text{オ}}$$

である。 $t = \infty$  の電解により Ox を 100%還元する必要がある。電気量  $Q(t = \infty)$  は

$$Q(t = \infty) = \boxed{\text{カ}}$$

となる。また、ファラデーの法則 (ファラデー定数  $F$ ) を用いると

$$Q(t = \infty) = \boxed{\text{キ}}$$

となり、総電気量から Ox を定量することができる。ただし、電解の進行とともに電解効率は低下するため、100%電解を行うのは現実的ではない。実際には 100%電解 ( $t = \infty$ ) しなくても Ox の定量が可能である。以下の問に答えなさい。

- (1) 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{キ}}$  を答えなさい。なお、空欄  $\boxed{\text{エ}}$  には定義式が入り、空欄  $\boxed{\text{オ}}$  にはその計算結果が入る。
- (2) 下線部に関連し、100%電解しなくても定量分析する考え方を説明しなさい。数式や図を用いてもよい。

(つづく)

総合化学院 総合化学専攻

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

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

設問2 溶質  $G_0$  グラムが溶解している水相 (体積  $V_w$ ) を, 互いに混じりあわない油相 (体積  $V_o$ ) により液/液抽出を行った。水相および油相の溶質の平衡溶解度を各々  $C_w$  および  $C_o$  として, 分配平衡定数  $K_D$  は  $K_D = C_o/C_w$  で表される。分配平衡達成後, 水相を分離し, 水相に対して新たな同一油相 (体積  $V_o$ ) により2回目の抽出操作を行う。このような水相に対する抽出操作を計  $n$  回行った場合 (多段階バッチ抽出), 水相に残る溶質の重量 ( $G_n$ ) を与える式を導きなさい。また, この多段階バッチ抽出法の特徴を20字程度で答えなさい。