

平成 31 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。

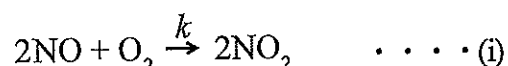
総合化学院 総合化学専攻

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

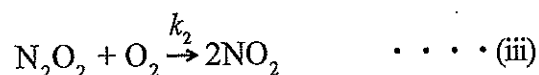
(注) 解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

設問 以下の文章を読み、次の問 (1) ~ (4) に答えなさい。

NO の空気酸化反応は、式 (i) で表され、



以下の式 (ii), (iii) の機構で進行する。



ここで、 k, k_1, k'_1, k_2 は、反応 (i), (ii), (iii) のそれぞれの矢印が示す正反応と逆反応の反応速度定数である。以下の表に、種々の NO と O₂ の初期濃度 [NO]₀, [O₂]₀ にて観測された NO₂ 生成の初期反応速度を示す。濃度 M はモル濃度 mol dm⁻³ を示す。

	初期NO濃度 [NO] ₀ /M	初期O ₂ 濃度 [O ₂] ₀ /M	NO ₂ 生成の 初期反応速度 ν / Ms ⁻¹
実験1	0.015	0.015	0.048
実験2	0.030	0.015	0.192
実験3	0.015	0.030	0.096
実験4	0.030	0.030	0.384

(1) 以下の空欄 から に適切な数値, 語句, または式を入れなさい。
数値に単位が必要な場合は併記しなさい。

上の表より反応原系初期の O₂ 濃度が一定で、NO 濃度のみが 2 倍となると反応速度は 倍となり、NO 濃度が一定で O₂ 濃度のみが 2 倍となると反応速度は 倍となることがわかる。また、NO と O₂ の濃度が両方 2 倍になったときに初期反応速度は 倍となっている。

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)。

これより NO_2 の初期反応速度 ν は, k , $[\text{NO}]_0$, ならびに $[\text{O}_2]_0$ を用いて以下の様に示される。

$$\nu = \boxed{\text{(エ)}}$$

この反応全体の速度式の次数は, $\boxed{\text{(オ)}}$ である。反応 (i) における反応速度定数 k の値は, 表の数値より $\boxed{\text{(カ)}}$ と見積もられる。

反応 (ii), (iii) において, 反応速度定数 k_1, k_2 の関係が $\boxed{\text{(キ)}}$ のときには中間体 N_2O_2 と反応原系 NO が平衡となる状態が生じ, これを $\boxed{\text{(ク)}}$ という。 N_2O_2 と NO の平衡定数 K は, それぞれの濃度 $[\text{N}_2\text{O}_2]$ と $[\text{NO}]$ を用いると以下の式で示される。

$$K = \boxed{\text{(ケ)}}$$

従って ν は, この K と反応 (iii) の速度定数 k_2 を用いることによって以下の様に示される。

$$\nu = \boxed{\text{(コ)}}$$

- (2) 初期反応速度 ν の反応 (i) について, ある初期濃度 $[\text{NO}]_0$ と $[\text{O}_2]_0$ における NO の半減期を τ とする。 $[\text{NO}]_0$ と $[\text{O}_2]_0$ をいずれも 2 倍とした場合の NO の半減期 τ_2 を τ を用いて示しなさい。なお, 導出過程も記しなさい。
- (3) 反応 (i) が定常状態となった場合を考える。このときの NO_2 生成の反応速度式を示しなさい。
- (4) 反応 (i) は, 温度上昇とともに反応速度が低下することが知られている。この原因を問 (1) における平衡定数 K と速度定数 k_2 の予測される温度依存性に基づき 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 2-2 (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) ~ (5) に答えなさい。

長さ L の一次元の箱の中に閉じ込められた質量 m の粒子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{i})$$

で与えられる。ただし、 $0 < x < L$ の範囲でポテンシャルエネルギーは $V=0$ 、それ以外の領域では $V = \infty$ である。規格化された波動関数は、量子数 n を用いて

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{ii})$$

で表すことができる。

一方、 $0 < x < L_1$, $0 < y < L_2$, $0 < z < L_3$ で $V=0$ 、この領域以外は $V = \infty$ である三次元の箱の中で運動する質量 m の粒子のシュレーディンガー方程式は で与えられる。

のシュレーディンガー方程式は変数分離可能であり、全波動関数 Ψ は、 x, y, z 方向それぞれの一次元の波動関数 $\psi_{n_1}(x)$, $\psi_{n_2}(y)$, $\psi_{n_3}(z)$ の で表すことができる。ここで、 n_1, n_2, n_3 は量子数である。また全エネルギー E は、 x, y, z 成分のエネルギーの で与えられる。

(1) 式 (ii) の波動関数 $\psi_n(x)$ に対応するエネルギー E_n は量子数 n を用いて

$$E_n = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2mL^2} \quad (\text{iii})$$

で表されることを導きなさい。

(2) 量子数 n で表される状態の粒子のドブローイ波長 λ_n を量子数 n を用いて表しなさい。

(3) 箱の中に閉じ込められた粒子には、量子数 $n=0$ が許されない理由を 50 字程度で記しなさい。

(4) 本文中の空欄 に適切な式を、空欄 と に適切な語句を入れなさい。

(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)。

(5) 一辺の長さが L の立方体のナノ粒子の中で運動する電子が、本文中の下線部で記述された粒子としてふるまうものとする。ただし、立方体の場合は $L_1=L_2=L_3=L$ である。

以下の問 1) ~ 4) に答えなさい。

- 1) この立方体ナノ粒子中の質量 m_e の電子の基底状態と第一励起状態のエネルギー差 ΔE を、ナノ粒子の一辺の長さ L を用いて表しなさい。
- 2) 問 1) の第一励起状態から基底状態に電子が遷移して波長 $\lambda = 1200 \text{ nm}$ の光を放射したとする。このときのナノ粒子の一辺の長さ L を、有効数字二桁で求めなさい。ただし、プランク定数は $h = 1.1 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、電子の質量は $m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、光の速さは $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。
- 3) 問 2) の立方体ナノ粒子を、体積を変化させずに引き延ばして、各辺の長さが $L\sqrt{2}$, $L\sqrt{2}$, $2L$ の直方体にした。この場合、第一励起状態から基底状態に電子が遷移したときに放射する光の波長を求めなさい。
- 4) 問 1) の立方体と、問 3) の直方体の中の電子の第一励起状態の縮退度をそれぞれ記しなさい。

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 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

タンパク質は、ポリペプチド鎖が適切にフォールディングされて正しい α ヘリックスや β シート等の二次構造を形成することによって、機能しうる三次元構造をとる。一方で、近年、真核生物の多くのタンパク質 (あるいはその一部分) が特定の構造をとらない無秩序領域を持つこともわかってきた。これら天然変性タンパク質は、他の分子 (核酸やタンパク質) と結合することで安定な三次元構造をとり、転写や翻訳等、多くの生命現象において重要な役割を果たしている。

タンパク質のフォールディング異常が原因となる様々な神経疾患がある。中高年で発症するハンチントン病もその一つで、原因タンパク質のハンチンチンはグルタミンが 20 個ほど連続した配列 (グルタミンリピート) を持つ。患者のハンチンチンのグルタミンリピートは 40 個以上に増幅していて、そこがフォールディング異常を起こすことで、細胞内に不溶性のアミロイド線維様の凝集体が形成され疾患につながると考えられている。

- (1) α ヘリックス構造と β シート構造の分子的な特徴をそれぞれ100字以内で説明しなさい。
- (2) 二次構造単位の組み合わせによって超二次構造とも呼ばれるモチーフが形成される。モチーフの一つであるコイルドコイルは二本以上の α ヘリックスが組み合わさって形成される。ロイシンジッパーは二本の α ヘリックスからなるコイルドコイル構造であり、c-Fos 等の転写因子の二量体の形成を担っている。コイルドコイル構造の形成機構をポリペプチドの一次構造の特徴から150字以内で説明しなさい。図を用いても良い。
- (3) 標的分子と結合する際に、天然変性タンパク質が球状タンパク質に比べて有利な点を50字程度で答えなさい。
- (4) アミロイド線維の構造の特徴を100字以内で説明しなさい。
- (5) グルタミンリピートが徐々に伸長してしまう理由を150字以内で説明しなさい。

(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)。

- (6) 下図は転写因子タンパク質Aの一次構造を示している。タンパク質Aの約30アミノ酸残基からなるロイシンジッパー領域と約25アミノ酸残基からなるDNA結合領域を推定して答えなさい。それぞれ何位～何位のように答えること。

```

          10          20          30          40          50
MTAKMETTFY DDALNASFLP SESGPYGYSN PKILKQSM TL NLADPVGSLK

          60          70          80          90          100
PHLRAKNSDL LTSPDVGLLK LASPELERLI IQSSNGHITT TPTPTQFLCP

          110         120         130         140         150
KNVTDEQEGE AEGFVRALAE LHSQNTLEPV TSAAQPVNGA QMVAPAVASV

          160         170         180         190         200
AGGSGSGGFS ASLHSEPPVY ANLSNENPGA LSSGGGAPSY GAAGLAFPAQ

          210         220         230         240         250
PQQQQQPPHH LPQQMPVQHP RLQALKEEPQ TVPEMPGETP PLSPIDMESQ

          260         270         280         290         300
ERIKAEKRM RNRIAASKCR KRKLERIARL EEKVKTLKAQ NSELASTANM

          310         320         330
LREQVAQLKQ KVMNHVNSGC QIMLTQQLQT F
    
```

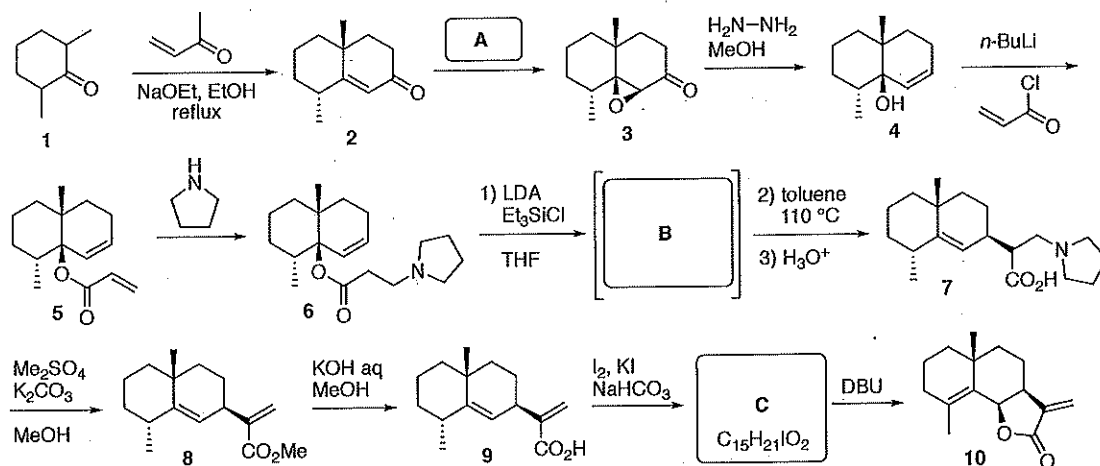
図 タンパク質Aの一次構造

総合化学院 総合化学専攻

科目記号	A 2-4 (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) ~ (7) に答えなさい。



(1) 出発原料として用いた化合物 **1** は、立体異性体の混合物である。鏡像異性体を含めて、化合物 **1** には何種類の立体異性体が存在するか答えなさい。

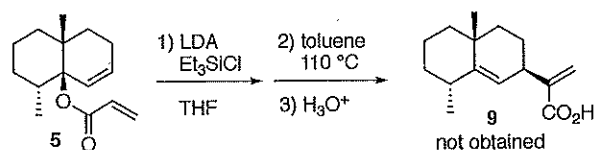
(2) 化合物 **1** から化合物 **2** が生成する反応の機構を、曲がった矢印を用いて記しなさい。

(3) 化合物 **2** から化合物 **3** への変換において、空欄 **A** にあてはまる試薬または試薬の組み合わせを記しなさい。

(4) 化合物 **5** から化合物 **6** が生成する反応において、2つのアルケンのうち一方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。

(5) 化合物 **6** から化合物 **7** への変換において、中間体 **B** の構造式を記し、トルエン中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ で起こ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 **5** に対して、問 (5) の変換を直接行っても化合物 **9** は得られない。その理由を説明しなさい。



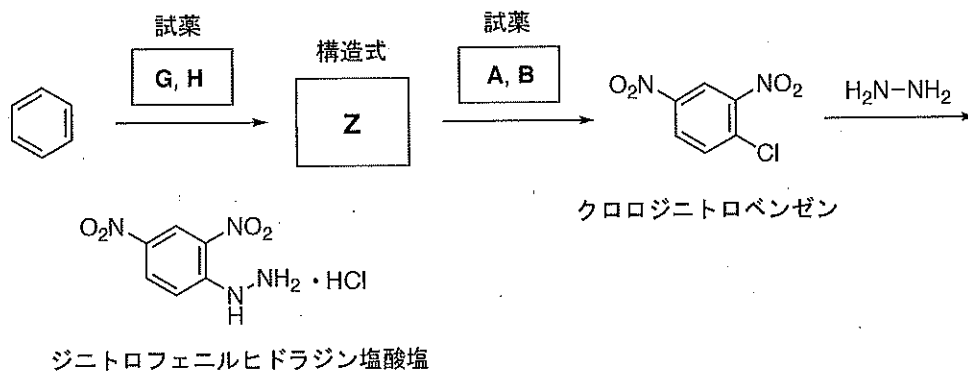
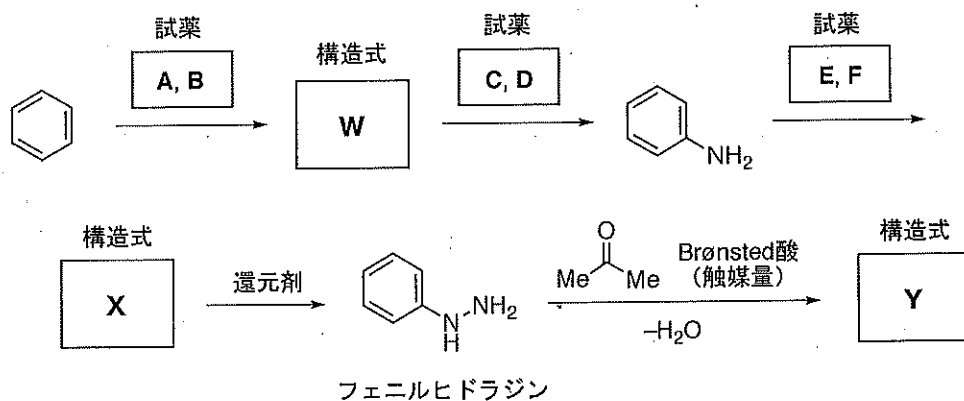
(7) 化合物 **9** から化合物 **10** への変換における合成中間体 **C** の構造式を、立体化学が分かるように記しなさい。

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 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) については、下の化合物リストを参照すること。



化合物リスト

Cl ₂	Br ₂	I ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	NH ₃
Na	Mg	Fe	Zn	Sn	Cu	Pd/C
HCl	HBr	HI	H ₂ SO ₄	HNO ₃		
NaOH	KOH	NaHCO ₃	NaNO ₃	NaNO ₂		
CuBr	CuCl	CuI	CuSO ₄	NaClO		
FeSO ₄	FeCl ₃	AlCl ₃	NaBH ₄	LiAlH ₄		

(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)。

(1) 反応式の空欄にあてはまる試薬 **A, B, C, D, E, F, G**, および **H** をそれぞれ化合物リストから選んで, 記しなさい。ただし, **A, B** や **C, D** のように, 同じ空欄内にある試薬の順序は問わない。

(2) 空欄 **W, X, Y**, および **Z** にあてはまる化合物の構造式を記しなさい。

(3) フェニルヒドラジンとアセトンから化合物 **Y** が生じる反応の機構を, 曲がった矢印を用いて記しなさい。

(4) フェニルヒドラジンとアセトンから化合物 **Y** が生じる反応を行う際, Brønsted 酸を触媒量ではなく, 誤って化学量論量より多く入れてしまった。どのような結果になるかを予想して記しなさい。

(5) クロロジニトロベンゼンとヒドラジン ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) の反応により, ジニトロフェニルヒドラジン塩酸塩が生じる反応の機構を, 曲がった矢印を用いて記しなさい。

(6) クロロジニトロベンゼンの合成において, 試薬 **G, H** を用いる反応と, 試薬 **A, B** を用いる反応の順序を入れ替えてしまった場合, どのような結果になるかを予想して記しなさい。

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 以下の問 (1) ~ (3) に答えなさい。

Aさんはヒト細胞の膜タンパク質Xについて研究を行っている。

(1) Aさんは、XのcDNA (complementary DNA)を得るためにPCR (polymerase chain reaction)を行なうことにした。細胞P、細胞QからそれぞれmRNA (messenger RNA)を抽出し、それらからcDNAを得た後に、Xの塩基配列情報を基に設計したプライマーを用いてPCRを行なった。

- 1) PCRの原理について、熱変性、アニーリング、伸長反応のキーワードを用いて、100字程度で説明しなさい。
- 2) 細胞P由来のcDNAを用いてPCRを行い、アガロースゲル電気泳動にて調べたところ、PCR産物のバンドを観察することができなかった。どのような原因が考えられるか2つ挙げなさい。なお、試薬に調製の問題や入れ忘れはないことが確認されている。
- 3) 細胞Q由来のcDNAを用いてPCRを行い、アガロースゲル電気泳動にて調べたところ、PCR産物の2つのバンドを観察した。どのような原因が考えられるか1つ挙げなさい。

(2) Aさんは膜タンパク質Xの新規結合タンパク質を同定するために、細胞Rと抗X抗体を用いて免疫沈降を行い、Xと共に免疫沈降されるタンパク質を探索することとした。そこで、プロトコールを作成して、スーパーバイザーのB先生に確認してもらった。B先生「まず、細胞溶解液に界面活性剤が入っていないね。あとネガティブコントロールが全くないね。このままでは、ポリアクリルアミド電気泳動 (SDS-PAGE) の後、タンパク質染色をしてバンドがあっても、本当にXに結合したものかどうか分からないよ。」

- 1) 界面活性剤の例を1つ挙げなさい。界面活性剤を入れなければならない理由を説明しなさい。
- 2) 沈降したタンパク質が実際にXと特異的に結合していることを確認するために、どのようなネガティブコントロールが必要になるか答えなさい。また、その理由も答えなさい。

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)。

(3) Aさんは膜タンパク質Xを細胞Rでノックダウン, あるいは過剰発現し, どのような現象が起こるかを調べることにした。

- 1) siRNA (short interfering RNA)によってXをノックダウンして, 36時間後に細胞を調べてみたところ, コントロールsiRNAで処理した細胞と比べて細胞数が少ないことに気づいた。Xのノックダウンが細胞Rにどのような影響を与えた可能性があるか2つ挙げ, それぞれの可能性を調べるためにどのような実験をすれば良いか答えなさい。
- 2) Xは形質膜に局在していることが分かっている。ところがXを過剰発現したところ, 形質膜に加えてゴルジ体にも集積した。細胞内局在が異なった分子メカニズムにはどのようなものが考えられるか答えなさい。

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 次の文章を読み、以下の問 (1) ~ (6) に答えなさい。

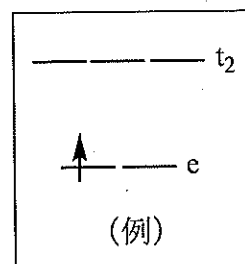
d-ブロックの金属錯体は、d 電子構造により特徴づけられる様々な性質を示す。表 1 は、八面体錯体の配位子場分裂パラメータ (Δ_o) の値を示している。同一金属イオンにおいては、配位子が Cl^- , H_2O , NH_3 , CN^- の順に Δ_o の値が大きくなる。この並び順は (ア) 系列と呼ばれる。また、同じ金属種で比較すると、(イ) が高いほど Δ_o の値は大きい。さらに、同族の金属イオンを比較すると、(ウ) 系列の金属イオンは (エ) 系列の金属イオンより大きい Δ_o の値を持つ。

表 1. $[\text{ML}_6]$ 錯体の配位子場分裂パラメータ (Δ_o , cm^{-1})

イオン (M)	配位子 (L)			
	Cl^-	H_2O	NH_3	CN^-
Cr^{3+}	13,700	17,400	21,500	26,600
Mn^{2+}	7,500	8,500	—	30,000
Fe^{2+}	—	10,400	—	32,800
Fe^{3+}	11,000	14,300	—	35,000
Co^{2+}	—	9,300	—	—
Co^{3+}	—	20,700	22,900	34,800
Rh^{3+}	20,400	27,000	34,000	45,500
Ni^{2+}	7,500	8,500	10,800	(オ)

(1) 空欄 (ア) ~ (エ) に適切な語句を記入しなさい。

(2) 6 族元素であるクロムの錯体、 $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ は異なる基底状態 d 電子配置を持つ。それぞれの錯体の基底状態 d 電子配置を例にならって図示しなさい。ただし、錯体の配位構造を正八面体とみなしてよい。



(3) 表 1 の Ni^{2+} イオンの欄 (オ) には、該当する数値が存在しない。この理由を d 電子配置と錯体の構造の観点から 100 字程度で説明しなさい。

(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)。

(4) 図1は7族元素レニウムが形成する2核錯体、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ の構造を示している。以下の1)~4)にあてはまる数字または記号を答えなさい。

- 1) Reの酸化数
- 2) 分子の点群の記号
- 3) 金属間結合に関わるd電子数
- 4) Re-Reの結合次数

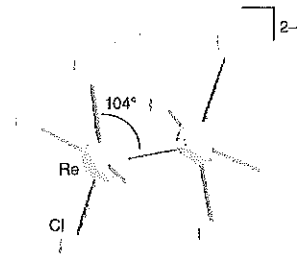


図1. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ の構造。

(5) 図2は、8族元素であるルテニウムの錯体 $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]^{2+}$ (Lは中性の四座配位子) に関するプルベ図である。(A)が化学種 $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]^{2+}$ の存在する領域である。(B)~(E)の領域における化学種の化学式を(a)~(g)から選び、記号で答えなさい。

- (a) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]^+$
- (b) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{OH})]^+$
- (c) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{OH})]$
- (d) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{O})]^{3+}$
- (e) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{O})]^{2+}$
- (f) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{O})]^+$
- (g) $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{O})]$

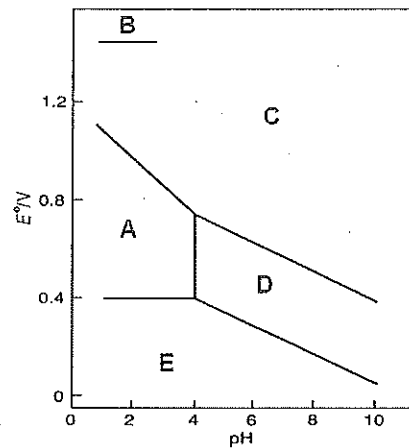


図2. $[\text{Ru}(\text{L})(\text{Cl})(\text{OH}_2)]^{2+}$ に関するプルベ図。

(6) 図2のACの境界線の傾きの絶対値は、DC間の境界線の傾きの絶対値の2倍である。この理由を説明しなさい。

総合化学院 総合化学専攻

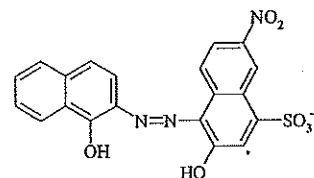
科目記号	A 2-8 (1 / 2)	試験科目	分析化学
------	---------------	------	------

(注) 全ての設問に答えなさい。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)～(4)に答えなさい。

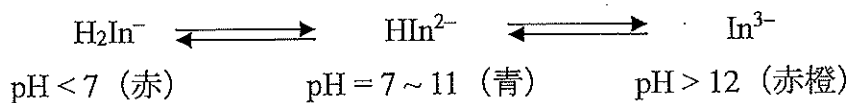
エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を滴定剤とするキレート滴定により水中の Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンを以下の手順で定量することを考える。

- i) 試料水 100 mL をコニカルビーカーに入れマスク剤溶液を数滴加える。
- ii) 緩衝溶液を加え、試料水が pH ~ 10 であることを pH 試験紙により確認する。
- iii) エリオクロームブラック T (BT 指示薬) 溶液を数滴加え、0.01 M (= mol dm⁻³) の EDTA 水溶液により滴定を行う。
- iv) 溶液の赤色が消失し青色になった時点を終点とし、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の含量を定量する。
- v) i) の手順と同様に試料水 100 mL を用意し、6 M KOH 水溶液を約 10 mL 加えて Mg^{2+} を $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈殿させる。この後、適切な指示薬を用いて 0.01 M EDTA 水溶液により滴定を行い、 Ca^{2+} を定量する。



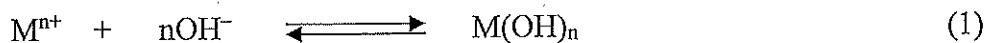
BT 指示薬の構造

- (1) 手順 i) におけるマスク剤の役割を 30 字程度で答えなさい。
- (2) 上に構造を示した BT 指示薬を H_2In^- と表すと、BT 指示薬の OH 基は溶液の pH により以下の解離平衡を示し、これを反映して指示薬の色調が変化する。



滴定の終点において色調が赤色から青色になることを、 Ca^{2+} のキレート形成を例にとり、反応式を示して説明しなさい。

- (3) 手順 ii) に関連し、弱酸を HA (酸解離定数 K_a) として Henderson-Hasselbalch 式を示して溶液の緩衝作用を 80 字程度で説明しなさい。
- (4) 手順 v) に関連し、金属イオン M^{n+} の水酸化物 ($\text{M}(\text{OH})_n$) の水中の溶解平衡を式(1)のように考える。以下の問 4-1) ~ 4-3) に答えなさい。



総合化学院 総合化学専攻

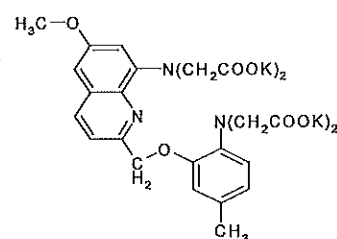
科目記号	A 2-8 (2/2)	試験科目	分析化学
------	-------------	------	------

(注) 全ての設問に答えなさい。解答は答案用紙に記入すること (答案用紙1枚)。

- 4-1) $M(OH)_n$ の溶解度積 (K_{sp}) を答えなさい。
- 4-2) 溶液中に溶解している M^{n+} のモル濃度を $-\log[M^{n+}] = pM$ とする。pM と溶液の pH の関係式を導きなさい。水の自己プロトシス定数を $K_w (=1.0 \times 10^{-14})$ とする。
- 4-3) $K_{sp}(Mg(OH)_2) = 1 \times 10^{-11}$, 沈殿生成前の試料溶液中の Mg^{2+} イオンのモル濃度を $[Mg^{2+}] = 1.0 \times 10^{-3} M$ とする。 $Mg(OH)_2$ が沈殿し始める pH 値, および溶液中の Mg^{2+} が 99.9%沈殿する pH 値を有効数字 3 桁で答えなさい。

設問 2 機器分析によるイオンの定量に関する以下の問 (1), (2) に答えなさい。

- (1) 水中の Ca^{2+} イオンは Quin2 (右図) を試薬とする蛍光分析により定量することができる。 Ca^{2+} とキレート形成していない Quin2 は蛍光を示さないが, Quin2 が Ca^{2+} とキレート形成すると蛍光を示す。これが Ca^{2+} 分析の原理である。この原理を「蛍光消光」をキーワードとして 70 字程度で答えなさい。



Quin2

- (2) イオン交換樹脂の樹脂を R, 樹脂表面のイオン交換基を R-イオン交換基 のように表すことにする。以下の問 2-1), 2-2) に答えなさい。
- 2-1) 強酸性および強塩基性イオン交換樹脂を用いることにより, 水中のイオンを除去することができる。 M^+A^- を含む水を例とし, これを脱イオン化する反応式を, 用いるイオン交換基の化学構造を明示して答えなさい。
- 2-2) 問 2-1) の水の精製を利用した陰イオンあるいは陽イオンの高感度分析法としてイオンクロマトグラフィーが知られている。 M^+A^- の A^- を分析することを例とし, イオンの分離および樹脂に吸着したイオンの溶離液による反応式を答えなさい。また, 分離に際して 2 本目に用いるカラムの名称, および一般的に用いられるイオンの検出法を答えなさい。