

解 答 例

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A: I. 理論化学

問1

(1) $m: -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ $l: 0, 1, 2$

(2) $A^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi A^2 \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = -2\pi A^2 \int_1^{-1} t^2 dt = \frac{4\pi}{3} A^2 = 1$ $A = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}}$

(3) $\lambda = l(l+1)\hbar, \quad \mu = m\hbar$

(4) $\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi dv = 4\pi \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 \int_0^\infty r^3 e^{-2r/a_0} dr = 4 \left(\frac{1}{a_0}\right)^3 6 \left(\frac{a_0}{2}\right)^4 = 1.5a_0$

問2

(1) 理想気体の状態方程式より $P = \frac{nRT}{V}$ $\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nR [\ln V]_{V_1}^{V_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$

(2) 気体 A のエントロピー変化 $\Delta S_A = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$

気体 B のエントロピー変化 $\Delta S_B = n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$

気体の混合によるエントロピー変化 $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$

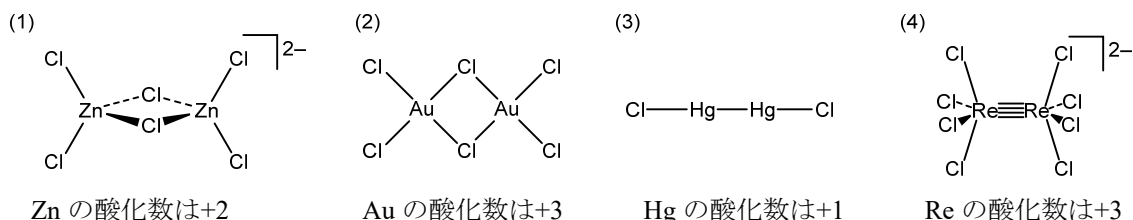
問3

- (1) 半整数スピンをもつ粒子。1つの状態に1個の粒子しか入れない。例：電子，陽子，中性子
- (2) 全軌道角運動量量子数 L および全スピン量子数 S の異なるいくつかの準位が存在するとき，それらの中でエネルギーの最も低いのは最大の S を持つ準位であり，また最大の S を持つ準位がいくつか存在する場合には，それらの中で最大の L を持つものがエネルギー的に最も安定である。
- (3) 粒子が取り得るエネルギー分布を表し，エネルギーが E_i の状態にある粒子の数は $\exp(-E_i/k_B T)$ に比例する。 k_B はボルツマン定数， T は絶対温度を表す。
- (4) ギブズエネルギーの二階微分が不連続となる相転移。

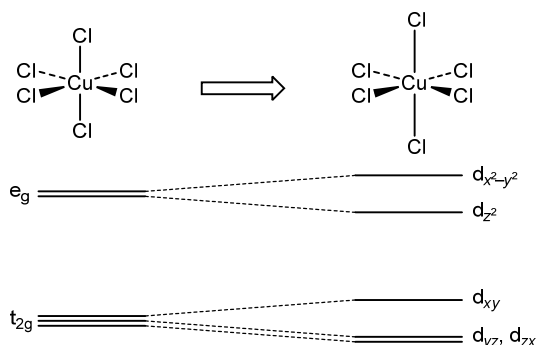
解答例

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A: II. 無機・錯体化学

問1

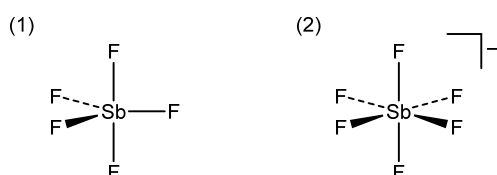


問2 一軸方向に伸長した八面体構造となる。一軸方向（z軸とする）に伸長すると、縮重していた e_g 軌道のうち、 d_{z^2} のエネルギー準位が相対的に下がり、 $d_{x^2-y^2}$ のエネルギーが上昇する。銅(II)イオン（ d^9 電子配置）の場合、 d_{z^2} に2電子、 $d_{x^2-y^2}$ に1電子収容されているため、一軸方向に伸長した方が系全体のエネルギーが低下して安定化する。



問3 置換が進むにつれ、置換され得るアクア配位子の数が減少していくために、次のエチレンジアミンと置換される確率が下がるため。また、電子供与能の高いエチレンジアミンが配位している数が増えるほど Ni^{2+} 中心の正電荷の電荷密度が低下し、次のエチレンジアミンとの相互作用が弱くなるため。

問4



(3) フッ素の高い電気陰性度と分子の高い対称性のため、 SbF_6^- アニオンの負電荷は、六つのフッ素原子を含めた分子全体に均等に非局在化している。これにより塩基性、求核性とも非常に低くなり、プロトンとの結合が非常に弱くなるため。

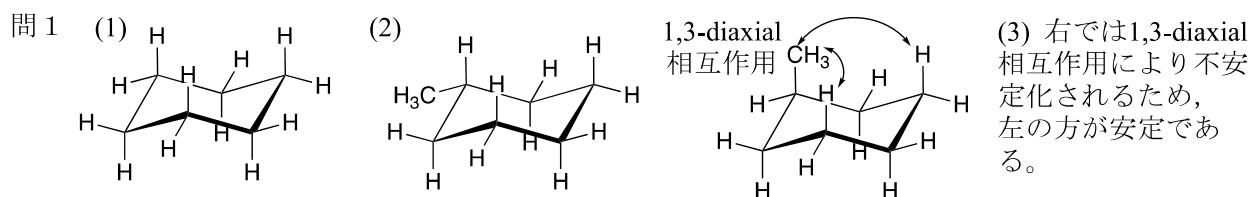
問5

- (1) 配位子置換反応が溶液中において速やかに進行する金属錯体。
- (2) d 軌道より高いエネルギーの空の π 軌道をもつ配位子。八面体錯体の t_{2g} 軌道のエネルギーを低下させ、配位子場分裂を大きくする効果をもつため、分光化学系列で上位に位置する。
- (3) 遷移の前後でスピン多重度に変化する（スピンの反転する）電子遷移。これによる光吸収は極めて弱い。

解答例

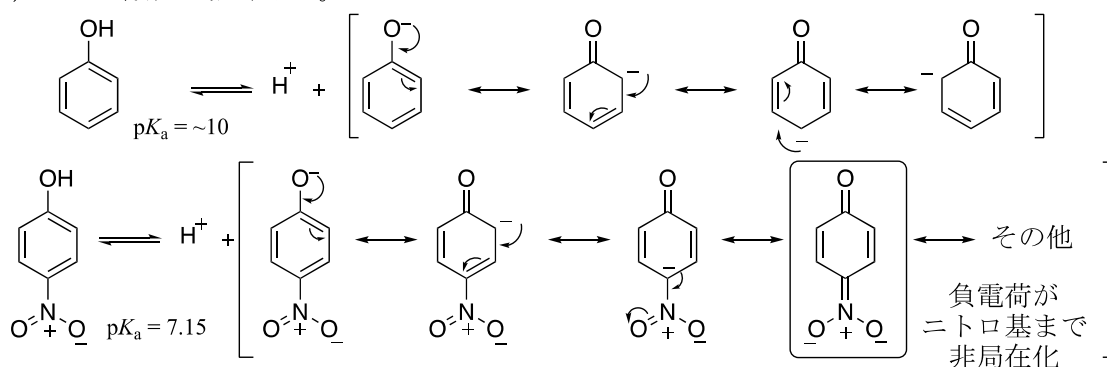
専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)

試験科目名 専門科目 化学 科目群 A: III. 有機化学



問2

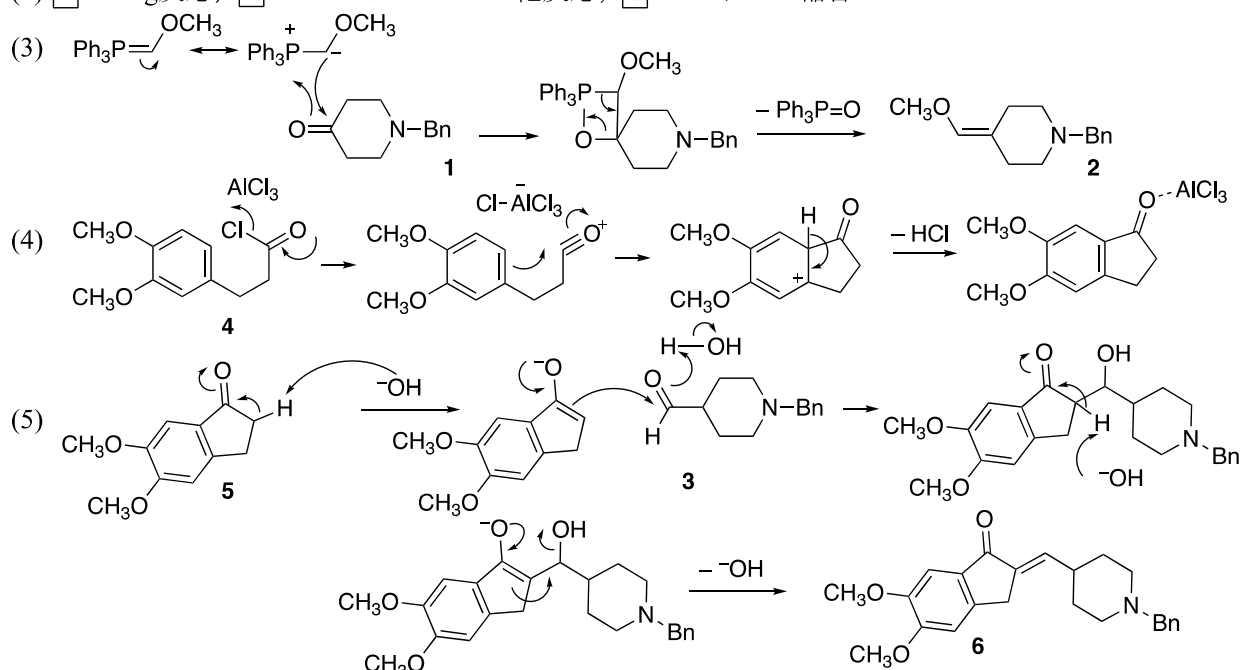
- (1) メタノール<フェノール<*p*-ニトロフェノールの順に酸性が強くなる。
メタノールの共役塩基では共鳴構造が描けないのに対し、フェノール、*p*-ニトロフェノールでは、下の共鳴構造式が描ける。*p*-ニトロフェノールでは負電荷がニトロ基まで非局在化されるため、さらに酸性が強くなる。



- (2) アンモニア<メチルアミン<ジメチルアミンの順に、塩基性が強くなる。
 CH_3 基が電子供与性であるため。
 CH_3 基が2個あればさらに電子供与性が増し、塩基性がより強くなる。

問3

- (1) 1個
(2) [A] Wittig反応, [B] Friedel-Craftsアシル化反応, [C] アルドール縮合



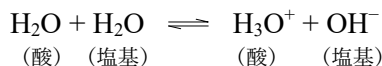
解答例

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜)

試験科目名 専門科目 化学 科目群 B: IV. 分析化学

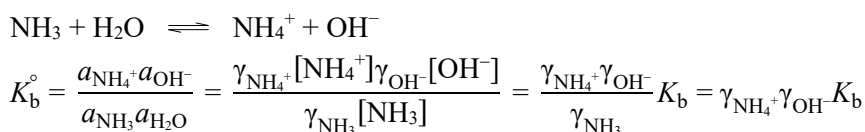
問1

- (1) 水は酸と塩基の両方の性質を持ち、自己解離によって酸と塩基を生成する。



このとき水中で最も強い酸は H_3O^+ となる。ここに、 H_3O^+ よりも強い酸 HX を加えると、 HX は H_2O にプロトンを与えて塩基 X^- と H_3O^+ を生成するため、 HX は水溶液中で存在できない。従って、水溶液中では H_3O^+ よりも強い酸はすべて同じ強さになる(水平化効果)。

- (2) 溶媒である水の活量は1, 中性種の活量係数は1と見なすことができるので,



- (3) 緩衝液中で塩化アンモニウムは完全に解離し、アンモニアのプロトン付加はほとんど生じないため、イオン濃度は $[\text{NH}_4^+] = [\text{Cl}^-] = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ となる。

$$\text{イオン強度 } I = (1/2)(0.010 \times (+1)^2 + 0.010 \times (-1)^2) = \underline{0.010 \text{ mol L}^{-1}}$$

平衡濃度を含む塩基解離定数から,

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \text{p}K_b + \log \frac{0.010}{0.0050} = 4.76 + \log 2 = 5.06\#$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = \underline{8.94}$$

- (4)

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \text{p}K_b + \log \frac{(0.010 \times 10.0 + 0.010 \times 2.0)/12.0}{(0.0050 \times 10.0 - 0.010 \times 2.0)/12.0} = 4.76 + \log 4 = 5.36$$

$$\therefore \text{pH} = \underline{8.64}$$

問2

- (1) 検量線や参照試料を用いることなく、測定値が直接的に目的物質の物質量に関連づけられる定量分析法。電解重量分析法の場合、電解により試料溶液中の金属イオンは定量的に還元されて電極上に析出するため、電解前後の電極の質量変化から析出金属の質量が求まり、試料溶液中の金属イオンを定量できる。

- (2)

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}] = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0.337 - 0.089 = 0.248$$

$$\therefore E = \underline{0.248 \text{ V vs. SHE}}$$

- (3) 定電流電解法では、金属イオンの還元析出によって水溶液中の濃度が低くなると、Nernst式に従って陰極の電位が変化し、共存物質の電極反応が生じる電位まで変化すると定量値に誤差が生じる。このため、定量目的の金属イオンのみが還元析出される電位条件に固定して電解を行える定電位電解法を用いる必要がある。

令和4年度（10月期入学）及び令和5年度 金沢大学大学院自然科学研究科 博士前期課程入学試験 解 答 例	
専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学 科目群 B: IV. 分析化学

問3

- (1) 滴定実験における当量点と終点の誤差。滴定される物質が滴定剤と化学量論的に過不足なく反応する当量点は、滴定の終点と必ずしも一致しない。この誤差は終点検出の方法によって原理的に生じる誤差であり、適切な方法で補正することができる。
- (2) 分子の光励起による二つの異なる電子状態間の遷移は原子核の運動に比べて非常に早く、電子遷移過程において原子核の位置はほとんど変化しない。そのため、励起状態への遷移は基底状態の振動波動関数と最も重なりが大きい振動準位において最大となる。
- (3) 共存物質の特定が難しい試料の定量分析に利用される検量線法の一つ。吸光光度法では、試料溶液に段階的に分析対象の物質の標準溶液を添加して横軸を添加量（濃度）、縦軸を吸光度として検量線を作成し、外挿部分の直線性を仮定して横軸との交点から濃度を決定する。この方法により、試料と標準溶液のマトリックスを一致させることができる。
- (4) 組成が一定に保たれている参照電極の内部液と試料溶液など、二種類の電解質溶液が混ざり合わないよう分離すると同時に、電氣的に導通させるために用いられる。主に多孔質セラミックなどの隔膜が使用されており、実際には液絡部を通じてごく微量の溶液の出入りが生じる。

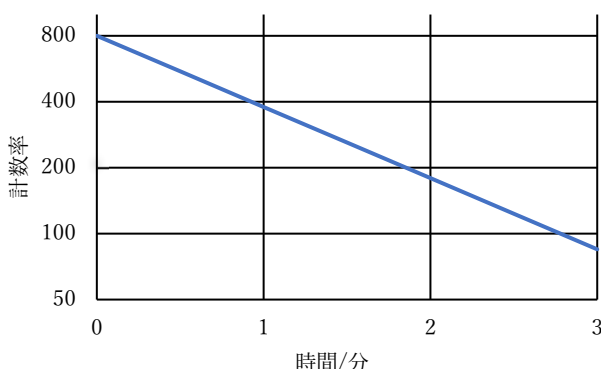
解答例

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学 科目群 B: V. 放射・核地球化学

問1 （日本語）トリウム系列（または4n系列），（英語）thorium series (4n series)

問2 ラドンは第18族元素に属し，不活性ガスの化学的性質を持つため，気化して空気に混入する。

問3



問4 空気中に放出されたラドン（Rn-220）は半減期 55.6 s で α 壊変して，Po-216 となり，この核種はさらに半減期 0.145 s で α 壊変する。後者の寿命が短いので二つの α 線はほぼ同時に放出されるように見える。なお，その後に生成する Pb-212 は半減期が 10.6 h なので，壊変には時間がかかる。

問5 Pb-212（半減期 10.6 h）と Bi-212（半減期 60.6 m）が放射平衡に達すれば，半減期の比が 10 倍程度なのを考慮し，過渡平衡の式を用いれば，次のように計算される。

$$\begin{aligned}
 (\text{Pb-212 の原子数}) / (\text{Bi-212 の原子数}) &= (\text{Pb-212 の半減期} - \text{Bi-212 の半減期}) / (\text{Bi-212 の半減期}) \\
 &= (10.6 \times 60 - 60.6) / 60.6 \\
 &= 9.5
 \end{aligned}$$

問6

一次天然放射性核種： 太陽系が作られた約 45 億年前から存在し，寿命が長いために放射性壊変によって消失せずに現在まで生き残っている核種。

子孫核種（娘核種）： 祖先核種（親核種）の壊変後に生成される核種のこと。

霧箱： 蒸気の凝集作用を用いて荷電粒子の飛跡を検出するための装置。

飛程： 荷電粒子が物質中を進むとき，電離・励起作用によりエネルギーを失い最終的に停止する。この停止するまでの距離，飛跡の長さのこと。

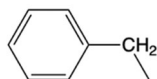
共沈法： 溶液中で単独では沈殿しない物質を，他の物質が沈殿するのに誘発させて，ともに沈殿させて回収する方法。

解 答 例

専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）
試験科目名	専門科目 化学 科目群 B: VI. 生物化学

問1

- (1) 1文字表記：F, 側鎖の構造：



- (2) ジスルフィド架橋
- (3) ニコチンアデニンジヌクレオチド (NADH)
- (4) ミトコンドリア内膜に存在する巨大な電子伝達タンパク質複合体の総称である。NADH を電子供与体として、最終電子受容体を O_2 とし、電子伝達の結果、複合体のプロトンポンプ機構によりミトコンドリア内膜の内側と外側にプロトン濃度勾配が形成される。この濃度勾配が F_1F_0 -ATP アーゼの駆動力として利用され、ATP が合成される。
- (5) グアノシン三リン酸 (GTP) またはグアノシン二リン酸 (GDP)
- (6) 細胞内区画：粗面小胞体
意義：糖タンパク質が小胞輸送によって輸送される際に、糖鎖が荷札となり、適切な細胞小器官に仕分けされる。
- (7) エキソサイトーシス

問2

- (1) 光合成における主な光受容体であり、プロトポルフィリン IX から生合成される。構造的にはヘムに似た環状テトラピロールであり、環の中央に Mg^{2+} が配位している。植物の主要クロロフィルの末端にはフィチル基が結合しており、バクテリオクロロフィルにはゲラニルゲラニル基を持つものがある。
- (2) アルツハイマー病などの神経変性疾患において、アミロイド β タンパク前駆体の一部がプロテアーゼで切断され、蓄積するものである。40~42 残基からなるペプチドがアミロイド繊維という β シートに富んだ高次構造をとり、凝集・沈着し細胞毒性を示す。
- (3) 代謝経路における代謝物量を制御する機構の一つであり、生成物の一つが生合成の上流の段階の酵素反応を阻害する現象。例えば、ピリミジン生合成経路の最終生成物であるシチジン三リン酸 (CTP) が、7 段階前のアスパラギン酸カルバモイル転移酵素 (ATC アーゼ) の酵素反応を阻害する。
- (4) 脂肪酸, アミノ酸代謝の共通生成物であり、解糖系からはピルビン酸デヒドロゲナーゼの作用により、クエン酸回路の出発物質として生合成される。アセチル基がチオエステル結合によって補酵素 A (CoA) と結合しており、さらに CoA がパントテン酸とアデノシン 3'-リン酸に結合した構造を持つ。
- (5) マメ科植物と共生する根粒菌が行う窒素固定において、 N_2 を NH_3 に還元する酵素である。Fe プロテインと MoFe プロテインの二成分からなる巨大複合体構造をもつ。反応においては Fe プロテインに結合した ATP の加水分解によるコンフォメーション変化と共役して、フェレドキシンに由来する電子が鉄硫黄クラスター等を介して伝達され、酸化還元中心である FeMo 補因子によって N_2 の還元が起こる。