

金沢大学大学院自然科学研究科博士前期課程

物質化学専攻（化学コース）

令和4年度（10月期）及び令和5年度学力検査問題

（一般選抜）

専 門 科 目

化 学

（3時間）

【注意事項】

- 問題冊子は本文10ページであり、次の6科目の問題が綴じられている。
科目群A: I. 理論化学, II. 無機・錯体化学, III. 有機化学
科目群B: IV. 分析化学, V. 放射・核地球化学, VI. 生物化学
- 6科目のうち4科目を選択し、それぞれの問題に解答しなさい。ただし、そのうち少なくとも2科目は科目群Aから選択しなさい。
- 答案は科目ごとに1枚とし、解答する科目のI～VIの番号を答案用紙の解答欄上部に記入しなさい。
- 解答できない場合でも、答案用紙の解答欄上部にI～VIのいずれかの科目番号を記入して答案用紙を提出しなさい。

問題用紙

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

P.1 / 10

I. 次の問1～問3に答えなさい。

問1. 水素原子の波動関数は、動径関数 $R_{nl}(r)$ と球面調和関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ を用いて、 $\psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ と表される。ここで、 n, l, m は量子数を表す。次の(1)～(4)の問いに答えなさい。

- (1) 量子数 n, l, m について、 $l=3$ のとき取り得る m の値をすべて答えなさい。また、 $n=3$ のとき取り得る l の値をすべて答えなさい。
- (2) $l=1, m=0$ のとき球面調和関数は、 $Y_{10}(\theta, \phi) = A \cos \theta$ と表すことができる。規格化条件より、 A の値を求めなさい。
- (3) 角運動量の2乗の演算子 \hat{l}^2 と z 成分の演算子 \hat{l}_z に対して、それぞれ次の固有値方程式が成り立つ。

$$\hat{l}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \lambda Y_{lm}(\theta, \phi), \quad \hat{l}_z Y_{lm}(\theta, \phi) = \mu Y_{lm}(\theta, \phi)$$

固有値 λ, μ を l, m, \hbar を用いて表しなさい。

- (4) 1s 軌道の波動関数 $\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}$ (a_0 : ボーア半径) を用いて、原子核から電子までの距離の期待値 $\langle r \rangle$ を求めなさい。また、計算過程も示しなさい。必要なら公式 $\int_0^\infty r^n e^{-ar} dr = \frac{n!}{a^{n+1}}$ を用いてもよい。

(次ページにつづく)

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		
問題用紙		
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	P.2 / 10

問2. 一定温度 T で、理想気体の体積が準静的に変化するとき、微小体積変化 dV におけるエントロピー変化 dS は、

$$dS = \frac{P}{T} dV \quad (i)$$

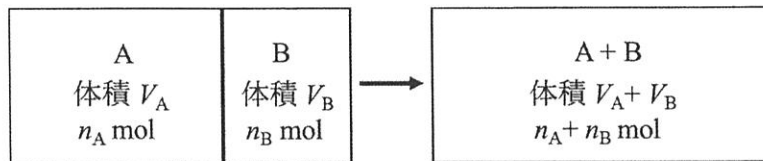
と表される。ここで、 P は気体の圧力を表す。次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) (i)式より、一定温度で、 n mol の理想気体の体積が V_1 から V_2 に変化したときのエントロピーの変化 ΔS は、

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

となることを示しなさい。ここで、 R は気体定数を表す。

- (2) n_A mol, 体積 V_A の理想気体 A と n_B mol, 体積 V_B の理想気体 B が下図のように壁を隔てて接している。壁を外して温度と圧力が一定のまま A と B が均一な混合気体となったとき、エントロピーの変化 ΔS を求めなさい。ただし、混合前の A と B の温度と圧力は等しいとし、壁の体積は無視できるものとする。



問3. 次の(1)~(4)の語句から三つを選び、簡潔に説明しなさい。

- (1) フェルミ粒子
- (2) フントの規則
- (3) ボルツマン分布
- (4) 二次相転移

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		
問題用紙		
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	P.3 / 10

II. 次の問1～問5に答えなさい。

問1. 次の(1)～(4)の化学種について、金属原子の酸化数をそれぞれ答えなさい。また、それぞれの構造を、金属原子周りの立体構造がわかるように示しなさい。

- (1) $[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]^{2-}$
- (2) $[\text{Au}_2\text{Cl}_6]$
- (3) $[\text{Hg}_2\text{Cl}_2]$
- (4) $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

問2. 無水塩化銅(II)の結晶構造中において、銅(II)中心に近接する6個の塩素原子は歪んだ八面体構造を形成する。理想的な正八面体構造からどのように変形した構造であるか述べなさい。また、そのように変形する理由を、d軌道のエネルギー準位を表す図を用いて説明しなさい。

問3. 水溶液中におけるニッケル(II)イオンとエチレンジアミンとの逐次安定度定数 K_{f1} , K_{f2} , K_{f3} の値を比較したとき、 $K_{f1} > K_{f2} > K_{f3}$ のように置換が進むと単調に減少していく傾向が見られる。その理由を説明しなさい。

問4. 五フッ化アンチモンとフッ化水素を混合すると超酸を形成する。これについて次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) 五フッ化アンチモンの構造を、立体構造がわかるように示しなさい。ただし、会合体を形成していないものとする。
- (2) 超酸が形成される際に生じるアニオンの構造を立体構造がわかるように示しなさい。
- (3) この超酸が非常に強い酸性を示す理由を説明しなさい。

問5. 次の(1)～(3)の語句について、簡潔に説明しなさい。

- (1) 置換活性錯体
- (2) π 受容性配位子
- (3) スピン禁制遷移

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		
問題用紙		
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	P.4 / 10

III. 次の問1～問3に答えなさい。

問1. 次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) シクロヘキサン C_6H_{12} について、いす形立体配座を示しなさい。ただし、シクロヘキサン骨格の炭素 C は示さず、アキシアル水素 H 、エクアトリアル水素 H はすべて示しなさい。
- (2) メチルシクロヘキサン $C_6H_{11}CH_3$ には、相互変換する二つのいす形立体配座が存在する。この二つのいす形立体配座を示しなさい。ただし、シクロヘキサン骨格の炭素 C は示さず、アキシアル水素 H 、エクアトリアル水素 H はすべて示しなさい。
- (3) 問い(2)で示した二つの立体配座を比較したとき、どちらが安定か、答えなさい。またその理由を説明しなさい。

問2. 次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 一般に酸性を示す化合物 HA では、共役塩基 A^- において電荷を非局在化させる共鳴が存在すると、酸性は強くなる。メタノール、フェノール、および *p*-ニトロフェノールを比較し、酸性の強い順に並べなさい。また、その理由を説明しなさい。
- (2) 一般にアミンは塩基性を示す。アンモニア、メチルアミン、およびジメチルアミンを比較し、塩基性の強い順に並べなさい。また、その理由を説明しなさい。

(次ページにつづく)

問題用紙

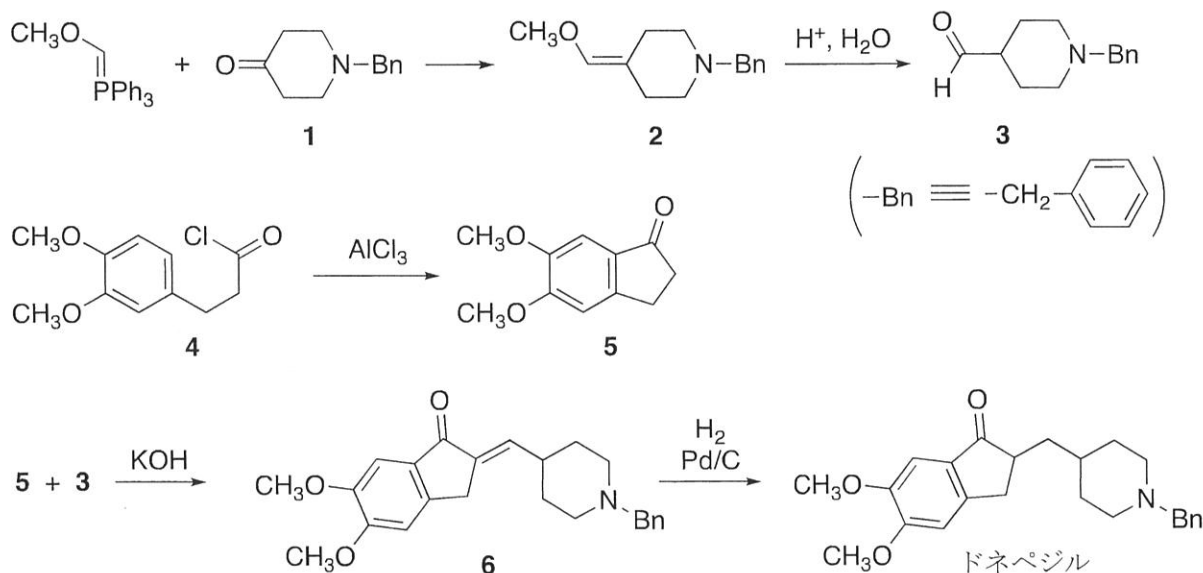
専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜）

試験科目名 専門科目 化学
科目群 A: III. 有機化学

P.5 / 10

問3. ドネペジル塩酸塩はアルツハイマー病治療薬として利用されている。下のスキームは、ドネペジルの合成例である。次の文章を読んで、下の(1)~(5)の問いに答えなさい。

化合物 **1** を **A** によりビニルエーテル **2** へ変換したのち、酸加水分解により一炭素増えたアルデヒド **3** を得る。一方、化合物 **4** の **B** によりケトン **5** を得る。水酸化カリウムを塩基として用い、ケトン **5** とアルデヒド **3** との **C** により化合物 **6** を得る。最後に二重結合部分の還元により、ドネペジルが得られる。



- (1) ドネペジル中に不斉炭素はいくつあるか、答えなさい。
- (2) 上の文中の **A** , **B** , **C** にあてはまる語句を下から選び、答えなさい。

Diels-Alder 反応, Friedel-Crafts アシル化反応, Wittig 反応, Claisen 転位,
アルドール縮合

- (3) 化合物 **1** から **2** への変換の反応機構を、電子の移動を表す矢印を用いて示しなさい。
- (4) 化合物 **4** から **5** への変換の反応機構を、電子の移動を表す矢印を用いて示しなさい。
- (5) 化合物 **5** と **3** から **6** が生成する反応機構を、電子の移動を表す矢印を用いて示しなさい。なお、**6** 中の二重結合部位の立体化学については考慮しなくてよい。

問題用紙

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

P.6 / 10

IV. 次の問1～問3に答えなさい。計算問題では計算過程も記しなさい。

問1. 水溶液中の酸塩基平衡について、次の(1)～(4)の問いに答えなさい。ただし、水のイオン積 $K_w = 10^{-14.00} (\text{mol L}^{-1})^2$ とする。必要なら $\log 2 = 0.30$, $\log 3 = 0.48$ を用いてもよい。

- (1) 酸としての強さが異なる過塩素酸、塩化水素、硝酸は、水溶液中では同じ強さの強酸として振る舞う。その理由を説明しなさい。
- (2) 弱塩基であるアンモニアの解離平衡について、濃度平衡定数（塩基解離定数） K_b と熱力学平衡定数 K_b° の関係を式で示しなさい。ただし、化学種 X の活量係数は γ_X として表すこと。
- (3) 0.010 mol L^{-1} アンモニア水と 0.020 mol L^{-1} 塩化アンモニウム水溶液を体積比 1:1 で混合した緩衝液のイオン強度と pH をそれぞれ計算しなさい。ただし、アンモニアの塩基解離定数は $\text{p}K_b = 4.76$, 活量係数は 1.0 とする。
- (4) 問い(3)の緩衝液 10.0 mL に 0.010 mol L^{-1} 塩酸を 2.0 mL 加えたときの pH を計算しなさい。

問2. 水溶液中の微量金属イオンの定量に利用される電解重量分析法について、次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) 電解重量分析法は高い精度の定量値が得られる絶対定量法の一つである。絶対定量法とはどのような分析法か、簡潔に説明しなさい。
- (2) 金属イオンの電解重量分析では、電極に試料溶液中の目的成分のみを還元析出させる。少量の硫酸を添加した水溶液中に $0.0010 \text{ mol L}^{-1}$ の Cu^{2+} が溶解しているとき、次の半反応式に基づく電極電位を計算しなさい。



ただし、活量係数は 1.0 とし、気体定数 R , 温度 $T = 298 \text{ K}$, ファラデー定数 F のとき、 $(RT/F) \ln x = 0.059 \log x$ とする。

- (3) 定量目的の金属イオンと電極電位の近い物質が共存する条件では、簡便な装置で実施できる定電流電解法ではなく、ポテンショスタット（電位規制装置）などを必要とする定電位電解法が用いられる。その理由を説明しなさい。

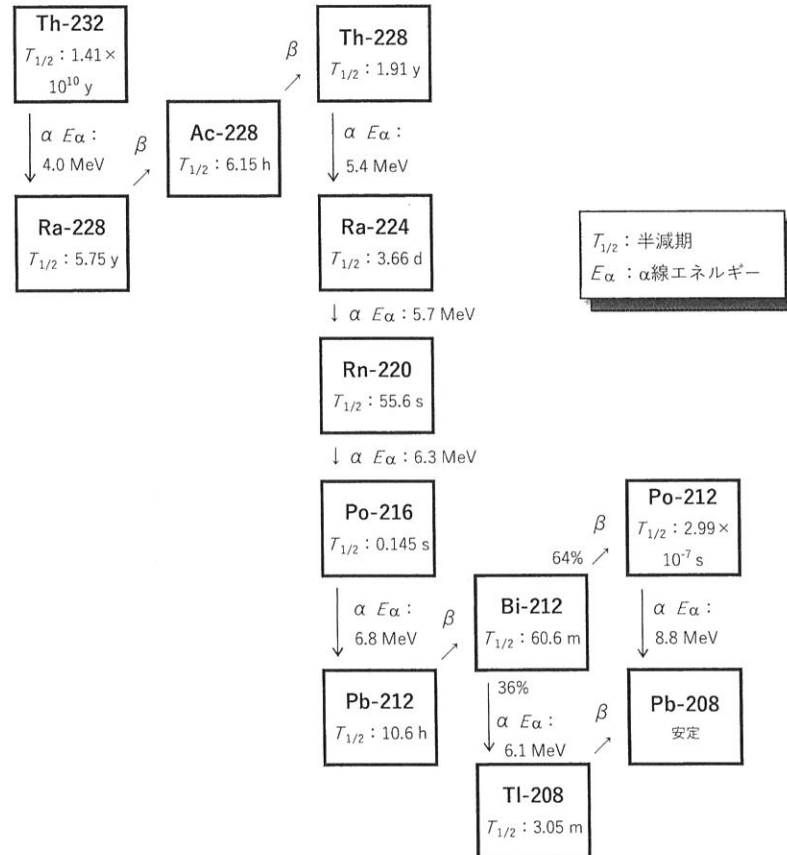
問3. 分析化学に関連する次の(1)～(4)の語句から二つを選び、簡潔に説明しなさい。

- (1) 滴定誤差
- (2) フランクーコンドンの原理
- (3) 標準添加法
- (4) 液絡

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		
問題用紙		
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	P. 7 / 10

V. 次の文章を読み下の図を参考にして、次ページの問1～問6に答えなさい。

半減期が約 140 億年の核種である Th-232 は一次天然放射性核種であり、次の図のように α 壊変（図中↓）または β 壊変（図中↗）により、多数の子孫核種（娘核種）を経て Pb-208 に壊変して安定化する。系列をつくるこれらの核種群について下の二つの実験を実施した。



Th-232を始めとする壊変系列

【実験Ⅰ】ThO₂を含む希土類の金属塩を染み込ませた布をシリンジに入れて、数分間放置した。シリンジ中の気体（空気）には子孫核種のラドンが含まれる。その気体を採取し、 α 線測定ができる密封容器に移し α 線の計数測定を実施した。また同じ気体を霧箱に導入し、 α 線の軌道に沿って発生した霧からその飛程を測定した。

【実験Ⅱ】ガラス製シャーレの底に少量の活性炭粉末を薄く広げ、その上に実験Ⅰと同じ布を重ねて置き、ふたをした後全体をラップで包み数日間放置した。放置後に取り出した活性炭上には、ラドンとラドン以降の複数の子孫核種が吸着している。これらのうち Pb-212 と Bi-212 を、活性炭から硝酸ビスマスの硝酸水溶液に分離し、その後これらの核種を共沈法で回収し、沈殿物に含まれる両核種から放出される β 線の計数測定を実施した。この計数率の変化から、両核種が時間の経過によって放射平衡になる過程を観測した。

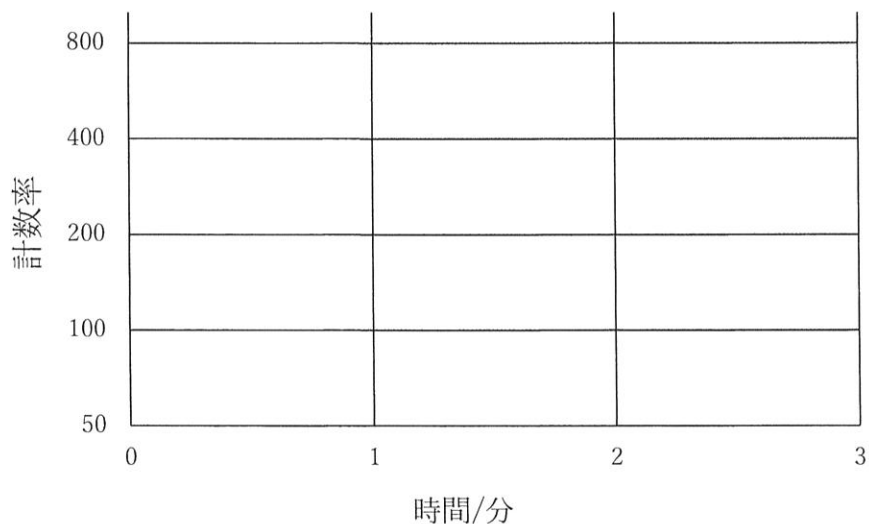
（次ページにつづく）

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		
問題用紙		
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	P. 8 / 10

問1. 図に示した Th-232 から始まる壊変系列の名称を，日本語と英語の両方で記しなさい。

問2. 実験 I において，ラドンの核種だけが気相に放出されるのはなぜか。ラドンの化学的性質からその理由を説明しなさい。

問3. 実験 I の α 線測定において，測定開始時の計数率を 800（単位任意）とし，3 分後までの計数率の時間変化の概略を片対数グラフで示しなさい。なお，下の図を答案用紙に写してグラフを作成してもよい。



問4. 実験 I の霧箱の観測において，観測領域の同位置から二つの α 線がほぼ同時に放出される事象が多数観測された。これらの対になる α 線が主にどの核種から放出されたか，理由を付けて説明しなさい。

問5. 実験 II の β 線測定において，時間が経過すると Bi-212 のみかけの半減期がその祖先核種（親核種）Pb-212 の半減期と等しくなり，両核種が放射平衡に達していることがわかった。このときの（Pb-212 の原子数） / （Bi-212 の原子数）比を有効数字 2 桁で答えなさい。

問6. 前のページの文章中で下線を引いた五つの放射化学に関連した専門用語から三つを選び，簡潔に説明しなさい。

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		
問題用紙		
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	P.9 / 10

VI. 次の問1および問2に答えなさい。

問1. 次の文章を読んで、下の(1)~(7)の問いに答えなさい。

アドレナリンは副腎髄質において生合成される低分子ホルモンの一種であり、1900年に高峰譲吉によって、世界で初めて抽出・結晶化された。アドレナリンはカテコールアミンの一種であり、生体内では⁽ⁱ⁾チロシンからドパミンなどの数種の化合物を経由して生合成される。高等生物の細胞膜には多くのカテコールアミン受容体が存在するが、その中でもアドレナリン受容体（AR）は生命の防御機構に関連している。例えば、ヒトがストレスを感じると、アドレナリンの分泌が起こり、ARを介したシグナル伝達によって心筋の収縮力が高められたり、血圧が上昇したりする。しかし、ARには⁽ⁱⁱ⁾インスリンの分泌抑制や、⁽ⁱⁱⁱ⁾糖新生の促進などによって血糖値を上昇させる機能もあり、^(iv)酸素消費量が増加するため、様々な成人病との関連も深い。ARは^(v)Gタンパク質共役型受容体（GPCR）の一種であり、7回膜貫通領域を持つ^(vi)糖タンパク質である。ヒトには数百種以上の異なるGPCRが存在し、様々な神経伝達物質やホルモンによってシグナル伝達が行われるが、ウイルスが^(vii)エンドサイトーシスによって細胞侵入する過程に関与するGPCRもあることが明らかになってきている。

- (1) 下線部(i)のアミノ酸は、必須アミノ酸であるフェニルアラニンから生合成される。フェニルアラニンの1文字表記と、側鎖の構造式を示しなさい。
- (2) 下線部(ii)はペプチドホルモンの一種であり、二本のペプチド鎖が二つのシステイン側鎖による架橋によってつながった構造を持つ。この架橋の名称を答えなさい。
- (3) 下線部(iii)の過程には、解糖系で生成する還元型補酵素が必要とされる。その補酵素の名称を答えなさい。
- (4) 下線部(iv)に関連して、酸素呼吸における呼吸鎖電子伝達系について簡潔に説明しなさい。
- (5) 下線部(v)のタンパク質に結合するヌクレオチドの名称を一つ答えなさい。
- (6) 下線部(vi)について、タンパク質への糖鎖付加が行われる細胞内区画の名称を答えなさい。また、タンパク質への糖鎖付加の意義を簡潔に説明しなさい。
- (7) 下線部(vii)とは逆の現象であり、細胞内からホルモンやウイルスの分泌に利用される過程の名称を答えなさい。

(次ページにつづく)

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

問題用紙

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 P.10 / 10

問2. 次の(1)~(5)の生化学関連用語から三つを選び、簡潔に説明しなさい。

- (1) クロロフィル
- (2) アミロイドβタンパク
- (3) フィードバック阻害
- (4) アセチル CoA
- (5) ニトロゲナーゼ