

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5年度（10月期）及び令和6年度学力検査問題

（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

専 門 科 目

化 学

（3時間）

【注意事項】

- 問題冊子は本文8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。
- 答えは科目ごとに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。

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)

試験科目名 専門科目 化学
科目群 A: I 理論化学

P.1 / 8

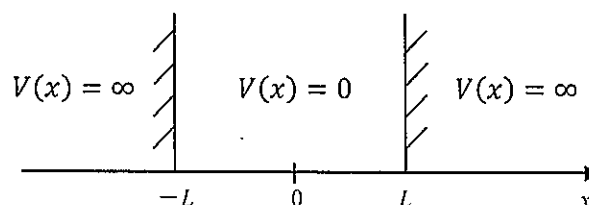
I 次の問1および問2に答えなさい。

問1 次の文章を読んで、下の(1)~(4)の問いに答えなさい。ただし、文中の数値は物質が標準状態のときに示す値である。

反応熱には **ア** 熱, **イ** 熱, **ウ** 熱, **エ** 熱などがある。**ア** 熱とは 1 mol の物質が完全燃焼するときの熱を指し, **イ** 熱は 1 mol の化合物がその成分元素の **オ** から生成するときの熱であり, **ウ** 熱は酸と塩基の反応により発生する熱である。また, **エ** 熱とは 1 mol の物質が大量の **カ** に溶解するときの熱であり, イオン結晶の **エ** 熱は結晶の **キ** エネルギーと **ク** エネルギーの差として観測される。

- 文中の **ア** ~ **ク** に入る最も適切な語句を答えなさい。
- ベンゼン(C_6H_6)の **ア** 熱は 3268 kJ mol^{-1} である。これを熱化学方程式で記しなさい。
- グルコース($C_6H_{12}O_6$)の **イ** 熱は 1274 kJ mol^{-1} である。これを熱化学方程式で記しなさい。
- シクロヘキサン(C_6H_{12}), 水素, および炭素の **ア** 熱は, それぞれ 3920 kJ mol^{-1} , $285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $393.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。シクロヘキサンの **イ** 熱を有効数字3桁で求めなさい。また計算過程も記しなさい。

問2 次の一次元箱型ポテンシャル $V(x)$ 内で運動している質量 m の粒子について考える。下の(1)~(4)の問いに答えなさい。



- この粒子の基底状態を表す波動関数として $\psi(x) = N(L^2 - x^2)$ は良い近似となる。ここで N は規格化定数である。この関数を図示し, 基底波動関数として良い近似となる理由を説明しなさい。
- (1) で示した波動関数の規格化定数 N を求めなさい。
- (1) で示した波動関数を用いて粒子が持つエネルギーを求めなさい。
- この粒子の第一励起状態を表す波動関数として, 良い近似となる関数を一つ挙げなさい。またその関数を図示し, 良い近似となる理由を簡潔に説明しなさい。

令和5年度(10月期入学)及び令和6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・出身学部等限定特別選抜)	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 A: II 無機・錯体化学	P.2 / 8

II 次の問1～問4に答えなさい。

問1 ニッケル(II)イオンは、希アンモニア水中でジメチルグリオキシム(分子式 $C_4H_8N_2O_2$)と反応して平面型の錯体を与える。これに関して、次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 生成する錯体の構造を示しなさい。
- (2) この錯体が反磁性を示す理由を、d軌道の電子配置を表す図を用いて説明しなさい。

問2 同族元素に関する次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 4族金属のイオン Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} のうち、イオン半径が他の二つと大きく異なるものはどれか答えなさい。
- (2) 7族金属のオキソ酸 MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- のうち、酸化剤として最も強いものはどれか答えなさい。

問3 コバルト(III)化学種に関する次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) エチレンジアミン錯体 $[Co(en)_3]^{3+}$ ($en = 1,2$ -エチレンジアミン)は室温、水溶液中でラセミ化しないため光学分割が可能である。ラセミ化が起こりにくい理由を説明しなさい。
- (2) コバルト(III)の水和イオン $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ は不安定であり、水溶液中で徐々に二価化学種に変化する。このときに起こる変化を、イオン反応式を用いて説明しなさい。なお、イオン反応式中では $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ を Co^{3+} と表してよい。

問4 同族の典型元素から成る二元化合物に関する次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) 「二硫化セレン」は、実際には組成の異なる複数の化合物の混合物であり、いずれも単体硫黄 S_8 分子と類似した構造を持つ。このうち Se_3S_5 の構造を示しなさい。セレン原子の位置の違いによる異性体がある場合、すべての構造を示しなさい。
- (2) リン化ヒ素(AsP_3)は白リンと類似した構造を持つ。その構造を示しなさい。ヒ素原子の位置の違いによる異性体がある場合、すべての構造を示しなさい。
- (3) ヨウ素とフッ素から成る次の(a)および(b)の二元化合物それぞれについて、ヨウ素の酸化数を答え、その構造を立体構造がわかるように示しなさい。
 - (a) 五フッ化ヨウ素
 - (b) 七フッ化ヨウ素

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)

試験科目名 専門科目 化学
科目群 A: III 有機化学

P.3 / 8

III 次の問1および問2に答えなさい。反応機構を解答する際には、電子の移動を表す矢印を用いなさい。また、構造の一部を省略してよい。

問1 フグ毒(±)-テトロドトキシシン(1)の合成経路(図1)について、次の(1)~(6)の問いに答えなさい。

- (1) (±)-テトロドトキシシン(1)には不斉炭素原子がいくつあるか、答えなさい。
- (2) 化合物2から3への反応において二重結合aが選択的に反応する理由を、SnCl₂の役割を明確にして説明しなさい。
- (3) 化合物4から5への反応機構を示しなさい。立体化学は無視してよい。
- (4) 化合物5から6への反応機構を示しなさい。
- (5) 化合物6から7への反応において二重結合cが選択的に反応する理由を説明しなさい。
- (6) 化合物7から8への反応機構を示しなさい。

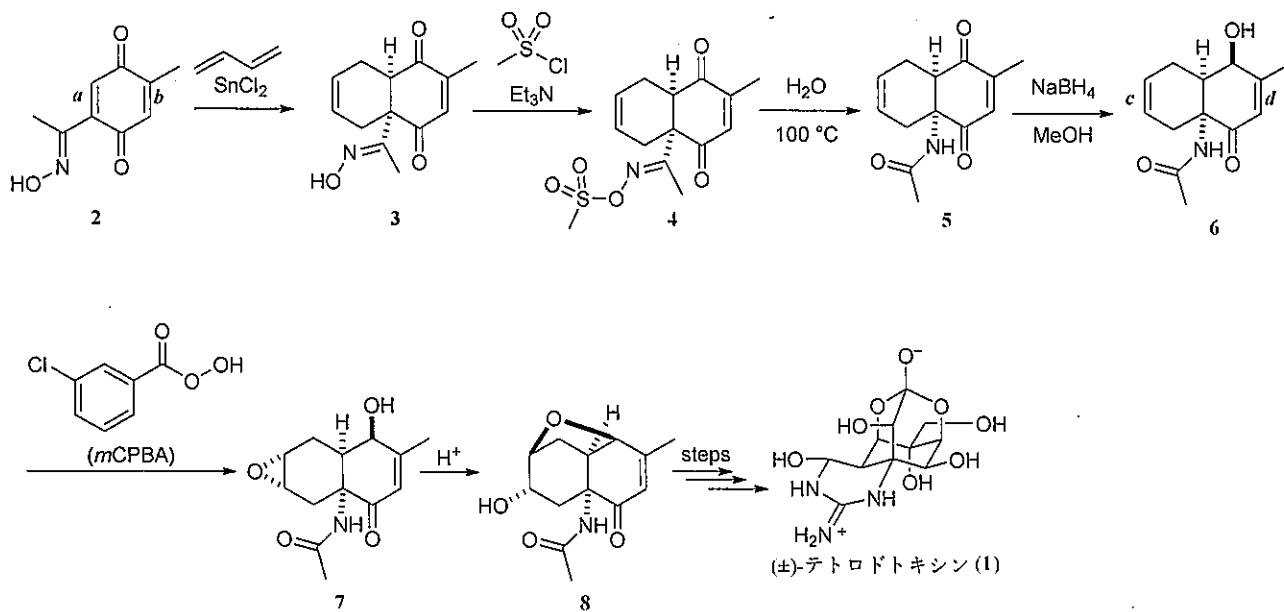


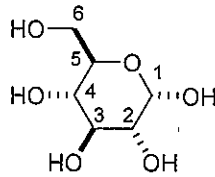
図1. フグ毒(±)-テトロドトキシシン(1)の合成経路

(次ページにつづく)

専攻名 物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）

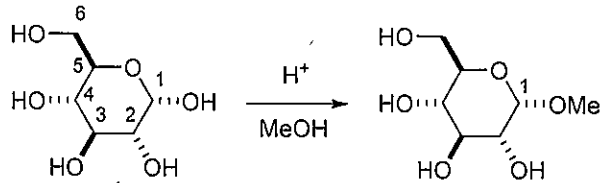
試験科目名 専門科目 化学
科目群 A: III 有機化学 P.4 / 8

問2 α -D-グルコースについて、下の(1)~(3)の問いに答えなさい。



α -D-グルコース

- (1) α -D-グルコースについて、アキシアル、エクアトリアルがわかるように最も安定な立体配座を示しなさい。
- (2) 純粋な α -D-グルコースを水に溶かし、比旋光度を測定すると $[\alpha]_D^{25} +112$ であった。この値は時間とともに減少し、最終的に一定値となった。この現象が観測される理由を、分子の構造変化に基づき説明しなさい。
- (3) 次の反応では α 体のみが選択的に生成する。その理由を説明しなさい。また、その反応機構を示しなさい。



問題用紙

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)

試験科目名 専門科目 化学
科目群 B: IV 分析化学

P. 5 / 8

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 Mohr法は硝酸銀 AgNO_3 の標準溶液を用いた塩化物イオンの沈殿滴定法であり、指示薬にはクロム酸カリウム K_2CrO_4 が用いられる。Mohr法について次の(1)～(5)の問いに答えなさい。ただし、 AgCl(s) および $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ の溶解度積はそれぞれ $K_{\text{sp,AgCl}} = 2.0 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})^2$ 、 $K_{\text{sp,Ag}_2\text{CrO}_4} = 2.0 \times 10^{-12} (\text{mol L}^{-1})^3$ とする。必要なら $\sqrt{2} = 1.4$ を用いてよい。

- (1) AgCl(s) の溶解度 S_{AgCl} を $K_{\text{sp,AgCl}}$ を用いて表しなさい。
- (2) Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)の概念は金属錯体の安定性を予測する上で有用である。HSABの概念に基づいて、3種類のハロゲン化銀、 AgCl(s) 、 AgBr(s) 、 AgI(s) の溶解度積の大小関係を答えなさい。また、その理由も説明しなさい。
- (3) $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ および $0.010 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ を含む水溶液 100 mL に対して、 $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液を滴下した。100 mL 滴下し、当量点となったときの銀イオンの濃度 $[\text{Ag}^+] (\text{mol L}^{-1})$ を求めなさい。
- (4) 滴定では、当量点となる体積を滴下したときに終点が検出されることが望まれる。(3)で当量点となったときの濃度 $[\text{Ag}^+]$ および $[\text{CrO}_4^{2-}]$ に基づき、終点を示す $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ の赤色沈殿が生成するか否かを根拠とともに答えなさい。
- (5) Mohr法による滴定は正確な定量を行うために pH 7-10 の条件で実施する。酸性条件(pH < 7)および塩基性条件(pH > 10)を避ける理由をそれぞれ説明しなさい。

問2 原子吸光光度法(AAS)について、次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) AASで用いる光源は紫外・可視吸収スペクトル測定などで用いる重水素ランプやタングステン-ハロゲンランプとは特徴が異なる。AASで用いる光源の名称を答え、その特徴を説明しなさい。
- (2) AASでは測定された吸光度から試料溶液中の元素濃度を求めるとき、検量線法または標準添加法が用いられる。このうち、検量線法に基づいて元素濃度を定量するときの実験手順を説明しなさい。
- (3) 水道水中のカルシウムイオンを定量する際には、試料溶液にストロンチウムイオンを添加するなどの前処理が必要である。ストロンチウムイオンを添加する理由について説明しなさい。

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) Henderson-Hasselbalch の式
- (2) 棄却検定
- (3) 内標準法
- (4) 蛍光量子収率

問題用紙

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)

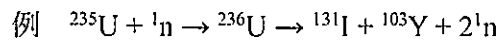
試験科目名 専門科目 化学
科目群 B:V 放射・核地球化学

P.6 / 8

V 次の問1～問3に答えなさい。

問1 核分裂について、次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) 原子力発電所は ^{235}U が核分裂した際のエネルギーで発電を行う。核分裂により ^{137}Cs と ^{95}Rb が生成する反応式を例にならって示しなさい。



- (2) ^{134}Cs の生成は、核分裂生成物 ^{133}Xe の β -壊変による ^{133}Cs の生成、さらに ^{133}Cs の中性子捕獲反応、の二段階を経る。この二つの反応式を示しなさい。
- (3) ^{137}Cs とは異なり、 ^{235}U の核分裂を利用した原子爆弾実験では、 ^{134}Cs はほとんど生成しない。その理由を、(1)および(2)を参考に「核分裂収率」の語句を用いて説明しなさい。

問2 海洋における ^{90}Sr について、次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 1985年のある海域の表層海水における核分裂生成核種 ^{90}Sr の放射能濃度は 3.0 mBq L^{-1} であったが、25年後の ^{90}Sr 放射能濃度は 1.0 mBq L^{-1} であった。この観測結果に基づく ^{90}Sr の見かけ上の半減期(effective half-life)を有効数字2桁で求めなさい。計算過程も記しなさい。必要なら $\log_2 3 = 1.58$ を用いてよい。
- (2) (1)の ^{90}Sr の見かけ上の半減期が、物理学的半減期(28.8年)と異なる理由を説明しなさい。

問3 放射性核種はそれぞれが固有の半減期で壊変することから、年代測定に利用される。下の(1)～(4)の年代測定法から二つを選び、測定手法、原理、および適用分野を、例にならって簡潔に説明しなさい。

例 ^{210}Pb 法： ^{210}Pb はウラン系列核種であり、 γ 線測定が適用される。地表への降下後、その半減期で壊変することから、湖底堆積物などの堆積速度の推定法として利用される。

- (1) ^3H 法
 (2) ^{14}C 法
 (3) ^{40}K - ^{40}Ar 法
 (4) ^{87}Rb - ^{87}Sr 法

専攻名 物質化学専攻(化学コース)(一般選抜・出身学部等限定特別選抜)

試験科目名 専門科目 化学
科目群 B: VI 生物化学

P. 7 / 8

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)~(6)の問いに答えなさい。

2022年のノーベル生理学・医学賞は、スウェーデン出身の Svante Pääbo 博士が、2021年の同賞は、アメリカの David Julius 博士と Ardem Patapoutian 博士が受賞した。

Pääbo 博士の専門は「古ゲノム学」であり、博士は約3万年前に絶滅したネアンデルタール人の人骨から、(i)ゲノム DNA を抽出し、旧人類の遺伝情報を解析した。この研究に使われたキーテクノロジーは、微量 DNA の増幅技術である、(ii)ポリメラーゼ連鎖反応(PCR)法と、遺伝情報を読み取る (iii)次世代 DNA シーケンス技術である。博士は、研究者自身を含め他の生物由来の DNA 汚染を除去することでデータの信頼性を向上させ、ネアンデルタール人ゲノムの90%以上の解読に成功した。現代人のゲノムとの比較から、欧州系やアジア系の人ではゲノムの約2%がネアンデルタール人由来の DNA であり、旧人類との間に交雑があったことが明らかになっている。

一方、Julius 博士らは、細胞が温度や接触を感知できる分子基盤を明らかにした。これらの感覚(外部刺激)に応答するセンサー分子は、一般的に、(iv)イオンチャネルと呼ばれる膜輸送タンパク質である。博士らが発見した温度や機械刺激を感知する陽イオンチャネルのゲートが開くと、ナトリウムイオンやカルシウムイオンが細胞内に流入し、細胞が興奮する。これが痛みや触覚の原因となる。

(1) 下線部(i)のゲノム DNA に関し、次の(a)および(b)の問いに答えなさい。

(a) 真核生物のゲノム DNA は、ヒストン八量体に巻きついて凝集し細胞核に収納されている。この DNA-タンパク質複合体の構成単位を何と呼ぶか答えなさい。

(b) ヒストンは代表的な塩基性タンパク質である。ヒストンに多く含まれる塩基性アミノ酸を二つ挙げ、三文字表記で答えなさい。

(2) Pääbo 博士は、ゲノム DNA を解析する前に、核以外のオルガネラに含まれる環状二本鎖 DNA の解析を行なった。植物細胞を例に、環状二本鎖 DNA を持つオルガネラの名称を二つ答えなさい。また、オルガネラが独自の DNA を持つ理由を説明しなさい。

(3) 下線部(ii)の PCR 法の反応液を構成する緩衝液以外の成分をすべて答えなさい。また、PCR の三つの反応ステップについて、一般的に推奨される反応温度をそれぞれ示しなさい。

(4) 下線部(iii)の次世代 DNA シーケンス技術の一つ、Sequencing by Synthesis (SBS)法と、古典的サンガー法(ジデオキシ法)に使われる酵素は同じである。その酵素の一般名称を答えなさい。

(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・出身学部等限定特別選抜）	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 B: VI 生物化学	P. 8 / 8

(5) 下線部(iv)のイオンチャネル以外に、小分子やイオンの膜輸送に働くタンパク質の例を、次の語群からすべて選び番号で答えなさい。

- | | | |
|------------|-----------|---------------|
| ① ポリン | ② トランスロコン | ③ トランスポーター |
| ④ GroEL | ⑤ アクチン | ⑥ 受容体チロシンキナーゼ |
| ⑦ F型ATPアーゼ | ⑧ トリプシン | ⑨ パーミアーゼ |

(6) Patapoutian 博士らが研究した機械刺激受容チャネルとは異なる作動機序のチャネルの一つに、リガンド依存チャネルがある。シナプスにおける神経細胞間情報伝達を例に、リガンドである神経伝達物質を一つ挙げ、その名称を答えなさい。また、その神経伝達物質により活性化されるリガンド依存チャネルの働きを簡潔に説明しなさい。

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) ラギング鎖
- (2) 疎水性クロマトグラフィー
- (3) AlphaFold2
- (4) Luria-Bertani Broth (LB 培地)
- (5) ヘリックス・ターン・ヘリックス(HTH)モチーフ