

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6年度（10月期）及び令和7年度学力検査問題

（一般選抜・出身学部等特別選抜）

専 門 科 目

化 学

（3時間）

【注意事項】

- 問題冊子は本文 11 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。

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:I 理論化学	P.1 / 11

I 次の問1～問3に答えなさい。ただし、 \hbar はプランク定数 h を用いて、 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ と表される。

問1 次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) ある物質の定圧モル熱容量を C_p [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] とする。この物質 1 mol を定圧下で加熱し、温度を T_1 [K] から T_2 [K] まで上昇させたときのエントロピー変化 ΔS [J K^{-1}] を、 C_p , T_1 , T_2 を用いて表しなさい。ただし、この温度領域では C_p は変化しないものとする。
- (2) 圧力や温度の変化によるギブズエネルギー G の変化は、 $dG = VdP - SdT$ と表される。ここで、 P , T , S , V はそれぞれ圧力、温度、エントロピー、体積を表す。一定温度 T [K] で n [mol] の理想気体の圧力を P_1 [Pa] から P_2 [Pa] へ変化させたときのギブズエネルギーの変化 ΔG [J] を n , P_1 , P_2 , T , および気体定数 R [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$] を用いて表しなさい。

問2 一つの電子のスピン角運動量演算子 \hat{S}^2 と \hat{S}_z において、次の方程式が成り立つ。

$$\hat{S}^2\psi = \lambda\hbar^2\psi, \quad \hat{S}_z\psi = m_s\hbar\psi$$

ここで、 $\lambda\hbar^2$ と $m_s\hbar$ はそれぞれ \hat{S}^2 と \hat{S}_z の固有値を表す。次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) 演算子 \hat{S}^2 の量子数を s とする。 λ を s を用いて表しなさい。
- (2) s と m_s のとりうる値をすべて答えなさい。
- (3) 二つの電子のスピン角運動量演算子 \hat{S}_1 , \hat{S}_2 から合成される全スピン角運動量演算子を $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ とする。このとき、演算子 \hat{S}^2 の量子数 S のとりうる値をすべて答えなさい。

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 A:I 理論化学	P.2 / 11

問3 二原子分子の振動を一次元調和振動子のモデルで考える。二つの原子がばねでつながっており、二つの原子の質量はそれぞれ m_1, m_2 , ばね定数は k とする。平衡核間距離からの変位を x とすると、一次元調和振動子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi \quad (\text{i})$$

と表される。ここで、 μ と ψ はそれぞれ換算質量と波動関数を表す。また、一次元調和振動子のエネルギー E は量子数 n を用いて

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{ii})$$

と表される。次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 換算質量 μ を m_1 と m_2 を用いて表しなさい。
- (2) 関数 $\psi = Ne^{-ax^2}$ は、ある振動準位の波動関数である。ここで、 N は規格化定数、 a は定数を表す。この波動関数と振動準位について、次の(a)~(d)の問いに答えなさい。
 - (a) N を a を用いて表しなさい。必要なら公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ を用いなさい。導出過程も示しなさい。
 - (b) 定数 a を μ, k, \hbar を用いて表しなさい。導出過程も示しなさい。
 - (c) この振動準位のエネルギー E を μ, k, \hbar を用いて表しなさい。導出過程も示しなさい。
 - (d) この振動準位の量子数 n の値を答えなさい。

令和6年度(10月期入学)及び令和7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. 3 / 11

II 次の問1～問4に答えなさい。

問1 結合エネルギーに関する次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) ハロゲン化水素 HF, HCl, HBr, HI の結合エネルギーは, HF, HCl, HBr, HI の順に小さくなる。この理由を説明しなさい。
- (2) HCl の結合エネルギーは 432 kJ mol^{-1} であり, H_2 の結合エネルギー 436 kJ mol^{-1} と Cl_2 の結合エネルギー 242 kJ mol^{-1} の平均 339 kJ mol^{-1} よりも大きい。この理由を説明しなさい。
- (3) $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ の結合エネルギーは, $\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$ の順に小さくなる。しかし, F_2 の結合エネルギーは, Cl_2 よりも小さい。 F_2 の結合エネルギーが Cl_2 よりも小さい理由を説明しなさい。

問2 ブレンステッド酸およびルイス酸に関する次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) $\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4$ を, ブレンステッド酸としての酸性度が高い順に, 不等号 (>) を用いて並べなさい。
- (2) 水溶液中で金属イオンに配位した水分子はブレンステッド酸として働くので, アクア酸と呼ばれる。アクア錯体 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}, [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を, アクア酸としての酸性度が高い順に, 不等号 (>) を用いて並べなさい。
- (3) 三ハロゲン化ホウ素 $\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{BBr}_3$ を, ルイス酸としての酸性度が高い順に, 不等号 (>) を用いて並べなさい。

問3 単核コバルト錯体 $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ は, 酸素分子と反応し, 二核コバルト酸素錯体 $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ を生成する。これに関して, 次の(1)～(3)の問いに答えなさい。

- (1) $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ および $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ の名称を日本語名で答えなさい。
- (2) $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ および $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ の Co イオンの電子配置を d 軌道の分裂図を用いてそれぞれ表しなさい。ただし, 電子は矢印 $\uparrow \downarrow$ で表しなさい。
- (3) $[(\text{CN})_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{CN})_5]^{6-}$ の酸素-酸素結合距離および酸素-酸素伸縮振動の振動数は, 酸素分子と比較してそれぞれどのように変化するか, 説明しなさい。

問4 水溶液中における遷移金属イオンと二座キレート配位子の錯形成反応は, 逐次生成定数 K_1 (1段階目の生成定数), K_2 (2段階目の生成定数), K_3 (3段階目の生成定数) を用いて表すことができる。これに関して, 次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

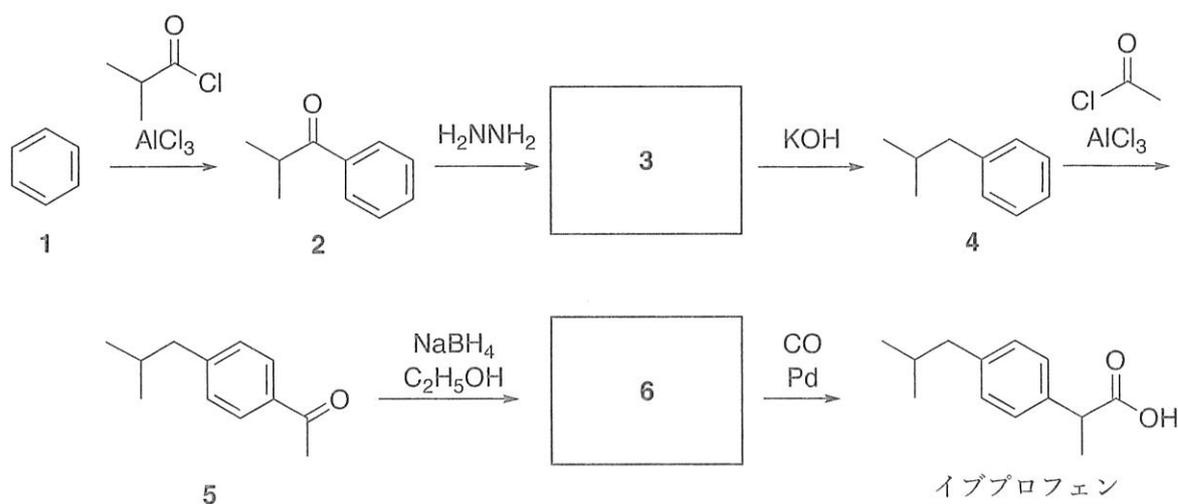
- (1) Cu^{2+} とエチレンジアミンの錯形成反応の逐次生成定数は, K_1 と K_2 にはそれほど大きな違いはないが, K_3 は K_1 と K_2 に比べて極端に小さい。この理由を説明しなさい。
- (2) Fe^{2+} と 1,10-フェナントロリンの錯形成反応の逐次生成定数は, K_1 と K_2 にはそれほど大きな違いはないが, K_3 は K_1 と K_2 に比べて極端に大きい。この理由を説明しなさい。

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: III 有機化学	P.4 / 11

III 次の問1および問2に答えなさい。

問1 イブプロフェンは鎮痛剤として利用されている。下のスキームは、イブプロフェンの合成例である。次の文章を読んで、下の(1)~(8)の問いに答えなさい。反応機構を示す際には、電子の移動を表す矢印を用いなさい。

ベンゼン(1)の によりケトン2を合成したのち、 により化合物3を経由してイソブチルベンゼン(4)を得る。次に によりケトン5を得、ケトン部位の還元により化合物6を得る。最後に Pd 触媒を用いて一酸化炭素を挿入してイブプロフェンが得られる。



- (1) 上の文中の および にそれぞれあてはまる最も適切な語句を次から選び、答えなさい。

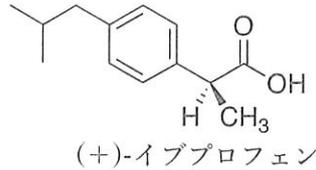
Wittig 反応, Friedel-Crafts アルキル化反応, Friedel-Crafts アシル化反応,
Diels-Alder 反応, Clemmensen 還元, Wolff-Kishner 還元, Claisen 転位

- (2) 化合物3の構造式を示しなさい。また、化合物2から3への反応の反応機構を示しなさい。
 (3) 化合物3から4への反応では、気体が発生する。その気体の名称を答えなさい。
 (4) 化合物4から5への反応の反応機構を示しなさい。
 (5) 化合物4から5への反応では4のパラ位が置換された5が選択的に得られる。なぜオルト位やメタ位より優先するのか、その理由を説明しなさい。
 (6) 化合物6の構造式を示しなさい。また、化合物5から6への反応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 A: III 有機化学	P.5 / 11

- (7) イブプロフェンは、二つの鏡像体のうち(+)-イブプロフェンの方が活性である。次に示した(+)-イブプロフェンの絶対配置は *R* か *S* か、答えなさい。



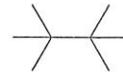
- (8) (+)-イブプロフェンは、水酸化ナトリウム水溶液で処理するとラセミ化する。このラセミ化の反応機構を示しなさい。

問2 次の(1)および(2)の問いに答えなさい。

- (1) 分子式が C_8H_{18} であるオクタンと 2,2,3,3-テトラメチルブタンにおいて、沸点が高いのはどちらか、答えなさい。また、その理由を説明しなさい。



オクタン



2,2,3,3-テトラメチルブタン

- (2) プロパン $CH_3CH_2CH_3$, エタノール CH_3CH_2OH , ジメチルエーテル CH_3OCH_3 , および酢酸 CH_3COOH の沸点を比較し、沸点の高い順に不等号 (>) を用いて並べなさい。また、沸点が最も高い化合物において、その沸点が高い理由を説明しなさい。

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.6 / 11

IV 次の問1～問3に答えなさい。計算問題では活量係数は1.0とし、計算過程も示しなさい。

問1 ヨウ素還元滴定(ヨードメトリー)はチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)の標定に用いられる。この標定では、濃度が既知であるヨウ素酸カリウム(KIO_3)水溶液に過剰のヨウ化カリウム(KI)を加えてヨウ素(I_2)を遊離させ、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。チオ硫酸ナトリウムの標定について、下の(1)～(4)の問いに答えなさい。ただし、気体定数 R 、ファラデー定数 F とし、温度 $T=298\text{ K}$ のとき、 $(RT/F) \ln x = 0.059 \log x$ とする。



- (1) ヨウ素酸イオンとヨウ化物イオンの間で起こる酸化還元反応をイオン反応式で示しなさい。
- (2) チオ硫酸ナトリウムの標定において、はじめの水溶液中に含まれるヨウ素酸イオンの物質量と滴定で使用したチオ硫酸イオンの物質量の比を求めなさい。また、ヨウ素とチオ硫酸イオンの反応の平衡定数 K について、 $\log K$ を計算しなさい。

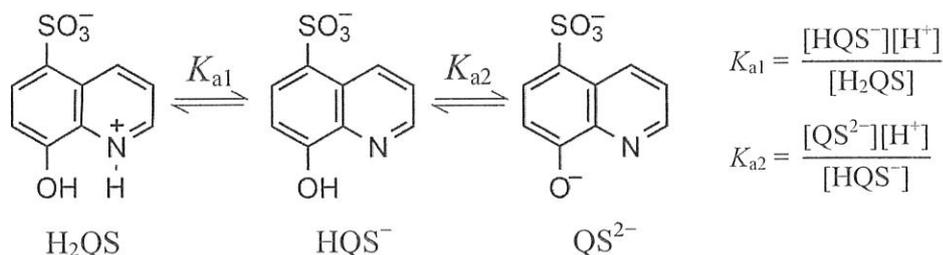


- (3) チオ硫酸ナトリウムの標定は酸性条件下で行われ、酸として硫酸または塩酸が用いられる。硝酸が酸として用いられない理由を説明しなさい。
- (4) 滴定の終点はヨウ素酸イオンの物質量から計算される当量点と比べて大きな値となる。この誤差が生じる主な要因とこれを補正する方法を答えなさい。

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. 7 / 11

問2 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸は、水溶液中で様々な金属イオンと蛍光性錯体を形成する。水溶液中では、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸は酸解離平衡により、双性イオン (H_2QS)、1価の陰イオン (HQS^-)、2価の陰イオン (QS^{2-}) として存在し、その存在比は pH に依存する。下の(1)~(4)の問いに答えなさい。



- (1) H_2QS の酸解離定数が $\text{p}K_{a1} = 4.00$, $\text{p}K_{a2} = 9.00$ で与えられるとき、pH 7.00 の水溶液における HQS^- のモル分率を求めなさい。
- (2) 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を用いた亜鉛(II)の蛍光分析では、二つの QS^{2-} が Zn^{2+} に配位した蛍光性錯体 $\text{Zn}(\text{QS})_2^{2-}$ を測定する。一方、実際の蛍光分析で用いられる中性条件 (pH 7) では、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸における主要な化学種は HQS^- となる。 QS^{2-} が主要な化学種となる塩基性条件で分析が行われない理由を説明しなさい。
- (3) $\text{Zn}(\text{QS})_2^{2-}$ の蛍光励起スペクトルは吸収スペクトルと類似した形状を示す。蛍光励起スペクトルの測定原理を示した上で、二つのスペクトル形状が類似する理由を説明しなさい。
- (4) 蛍光分析は吸光分析と比較してより高感度であり、より低濃度の試料を定量することが可能である。蛍光分析がより高感度である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) 電気浸透流
- (2) キレート滴定
- (3) 固相抽出
- (4) 等吸収点

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. 8 / 11

V 次の問1および問2に答えなさい。

問1 放射性核種 X (質量数 A , 原子番号 Z , 質量偏差 -86.55 MeV, 半減期 6.9 時間) は β^- 壊変によって安定核種 Y (質量偏差 -87.73 MeV) となる。図1は, X から Y への壊変図である。図2および図3は, それぞれ, この壊変で放出される β^- 線および γ 線のエネルギースペクトルである。この放射壊変に関する下の(1)~(8)の問いに答えなさい。必要に応じて次の近似値を用いてよい。 $\ln 2 = 0.69$

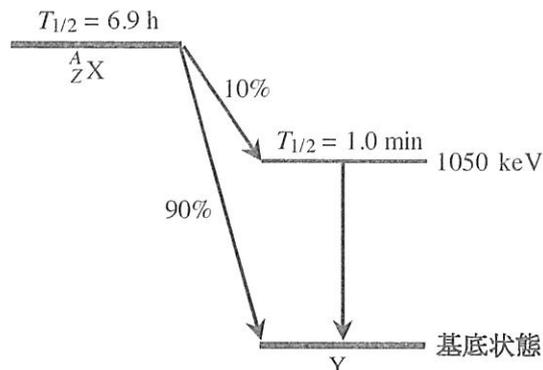


図1 放射性核種 X から Y への壊変図

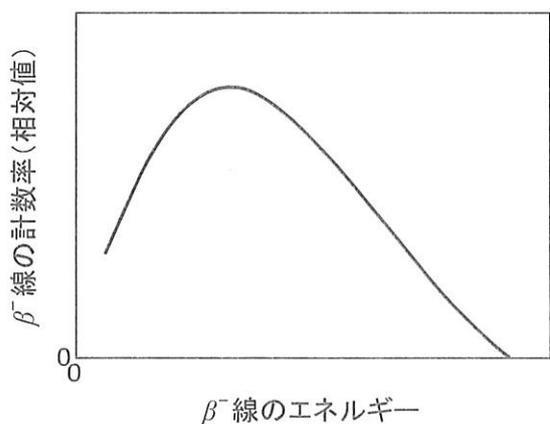


図2 放射性核種 X の壊変で放出される β^- 線のエネルギースペクトル

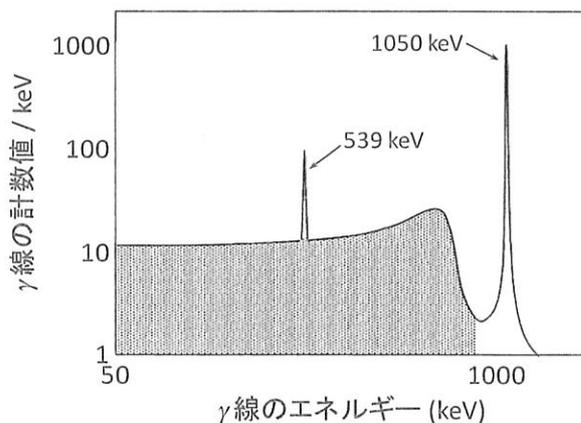


図3 放射性核種 X の壊変で放出される γ 線のエネルギースペクトル

- (1) Y の質量数と原子番号を A および Z を用いて表しなさい。
- (2) この壊変の Q_{β^-} 値 (壊変エネルギー) を求めなさい。
- (3) 一定の Q_{β^-} 値をもつにもかかわらず, 図2に示すとおり, β^- 線のエネルギーは分布を示す。この理由を説明しなさい。
- (4) 放射能強度 10 kBq の X の個数 N を有効数字2桁で求めなさい。
- (5) 図3のスペクトルに観測された網掛け部分の計数は, どのような現象によるものか, 説明しなさい。
- (6) 図3の 539 keV に現れたピークの由来を説明しなさい。

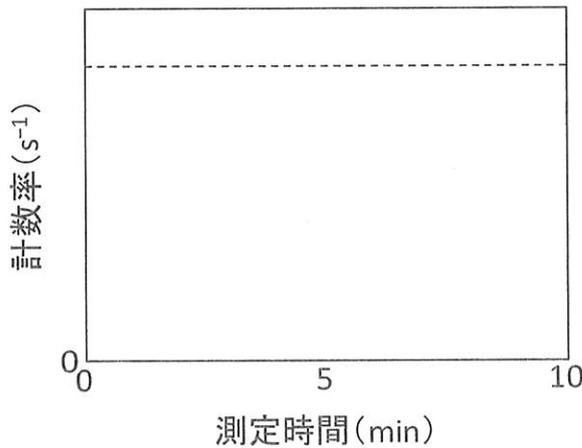
(次ページにつづく)

問題用紙

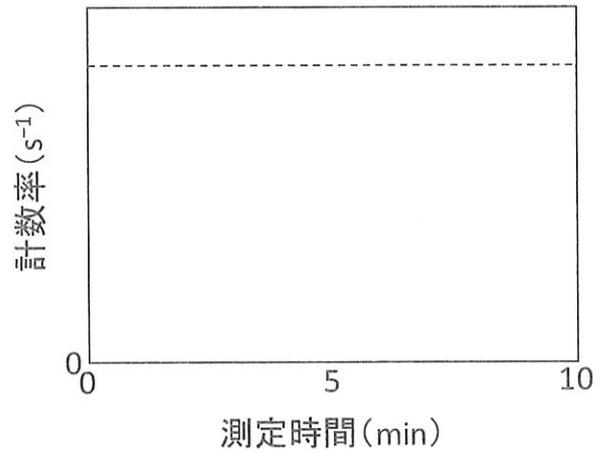
専攻名	物質化学専攻（化学コース）（一般選抜・出身学部等限定特別選抜）	
試験科目名	専門科目 化学 科目群 B: V 放射・核地球化学	P. 9 / 11

- (7) 10 kBq の X を 13.8 時間測定して得られた 1050 keV の γ 線の全吸収ピークの正味の計数値は 2.2×10^5 カウントであった。1050 keV の単位の脱励起における内部転換係数を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、この γ 線の計数効率は 1.0% とし、検出器の数え落としは無視できるものとする。
- (8) 溶液中に溶存している X と Y の 1050 keV 単位の核異性体が放射平衡に達しているとする。この溶液から化学分離によって Y を沈殿としてろ別し、即座に沈殿とろ液からの γ 線をそれぞれ NaI(Tl) シンチレーションカウンターで計数した。次のグラフを答案用紙に描き、沈殿とろ液の γ 線の計数率の時間変化の様子を、模式的にグラフ上に実線で示しなさい。ただし、計数率の最大値を点線 (---) の位置とすること。バックグラウンドの計数は無視してよい。

沈殿



ろ液



問2 次の(1)~(3)から一つを選び、二つの語句の関係がわかるように両者を説明しなさい。

- (1) グレイ (Gy) とシーベルト (Sv)
- (2) オージェ電子と軌道電子捕獲
- (3) 分岐壊変と部分半減期

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.10 / 11

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。

ミトコンドリアは、真核細胞の細胞内小器官として、主にエネルギー生産を担う。ミトコンドリアの祖先は、原核生物であるとされており、内部共生によって真核細胞の細胞内小器官に変化したと考えられている。その理由として、ミトコンドリアは細菌に類似した二つの⁽ⁱ⁾脂質二重膜構造を持つことや、独自の環状二本鎖DNAを持つことなどが挙げられる。しかし、ミトコンドリアで機能する大部分のタンパク質は、細胞質から輸送される。そのため、⁽ⁱⁱ⁾ミトコンドリア外膜には、細胞質からのタンパク質を輸送するTOM(Translocator of the outer membrane)複合体が存在する。一方、ミトコンドリア内膜においては、ATP/ADPトランスロケータやリン酸キャリア等の様々な輸送タンパク質が存在し、それらは⁽ⁱⁱⁱ⁾呼吸鎖電子伝達系に必須である。

ミトコンドリアは、活発な分裂や融合を繰り返し、その形態を変化させている。このダイナミクスの制御が機能しなくなった場合、疾患の原因になることが知られている。ミトコンドリアの分裂に関与するDrp1(Dynamamin-related protein 1)というタンパク質は、マルチドメイン型の^(iv)Gタンパク質である。心筋細胞には、ミトコンドリアが豊富に存在するため、Drp1の変異が心筋の機能障害を引き起こすと考えられている。一方、呼吸鎖電子伝達系において、副産物として生じる^(v)活性酸素種を除去する機能が低下すると、パーキンソン病等の発症につながるようになってきている。

- (1) 下線部(i)の脂質二重膜に関し、次の(a)および(b)の問いに答えなさい。
 - (a) ミトコンドリアの膜の主要なリン脂質はホスファチジルコリンである。一般的な真核細胞の脂質二重膜を構成する、ホスファチジルコリン以外のリン脂質の名称を三つ、答えなさい。
 - (b) ミトコンドリアに特異的なリン脂質で、1分子中に四つの脂肪酸がアシル結合している分子の名称を答えなさい。
- (2) 下線部(ii)のミトコンドリア外膜には、ポリンと類似した三次構造を持つTOM複合体など、膜貫通型タンパク質が多数存在する。ポリンの三次構造の名称を答えなさい。また、その三次構造の特徴を簡潔に説明しなさい。
- (3) 下線部(iii)の呼吸鎖電子伝達系において機能する、電子キャリアタンパク質の名称を答えなさい。また、呼吸鎖電子伝達系を構成する複合体IVの最終電子受容体の名称を答えなさい。
- (4) ミトコンドリアにおいて、 F_1F_0 -ATPアーゼによるATP合成が行われる、内部空間の名称を答えなさい。また、 F_1F_0 -ATPアーゼの作用機序を簡潔に説明しなさい。

(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・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. 11 / 11

(5) 下線部(iv)のGタンパク質は、GTPを加水分解してタンパク質のコンフォメーションを変化させるが、ATPを加水分解して輸送や運動を行うタンパク質の例を、次の語群からすべて選び、番号で答えなさい。

- ① ダイナミン ② ミオシン ③ キネシン
 ④ チューブリン ⑤ クラスリン ⑥ クレアチン
 ⑦ ダイニン ⑧ コルヒチン

(6) 下線部(v)に関し、スーパーオキシドジスムターゼ（SOD）の機能および構造的特徴について、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) アルコール発酵
 (2) ナノディスク
 (3) オートファジー
 (4) リピドミクス
 (5) メバロン酸経路