

2020 年度

東京都立大学大学院（現 首都大学東京大学院）

大学院理学研究科 博士前期課程

化学専攻入学試験（夏季入試）

化学 I 問題

（ 9 : 3 0 ~ 1 1 : 1 0 ）

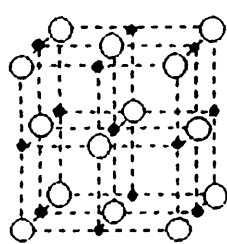
注意事項

- ◎ 試験開始の合図があるまで、頁をめくって問題を見てはいけません。
- ◎ 問題冊子（1部）、答案用紙（3枚）および計算用紙（1枚）が配布されていることを確認して下さい。確認したら、答案用紙すべてに受験番号と氏名を記入して下さい。もし問題冊子、答案用紙および計算用紙のすべてがそろっていない場合には申し出て下さい。
- ◎ 化学 I 問題は、1～3の合計 3 題出題されています。
 - 無機・分析化学（問題 1）
 - 物理化学（問題 2）
 - 有機化学（問題 3）受験生は全ての問題に解答して下さい。
- ◎ 答案用紙 1 枚に 1 問ずつ解答して下さい。答案用紙に問題番号を必ず記入して下さい。表面に書ききれないときは裏面を用いても構いません。ただし、その場合には表面の下段に「裏面有」と記載して下さい。裏面に解答する時は、「裏面」と印刷されている文字が正しく読めるようにして、1 行目から書いてください。

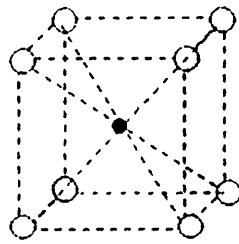
1 (その1)

問1 MX型塩の結晶構造とイオン半径に関する以下の問いに答えなさい。

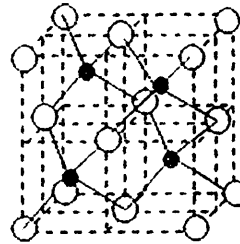
- (1) MX型塩のイオン結晶の構造を下図に示す。黒色の球は陽イオンを、白色の球は陰イオンを示す。(a)、(b)、(c)の結晶の構造の名称を答えなさい。
- (2) 剛体球近似で陽イオンと陰イオンが必ず接するとき、図(a)の結晶構造を安定に取りうるイオン半径比(r_+/r_-)の範囲を有効数字2桁で答えなさい。ただし $\sqrt{2} = 1.41$ 、 $\sqrt{3} = 1.73$ とする。
- (3) イオン間距離が同じ場合、イオン半径比が(2)の範囲よりも大きくなると図(b)と(c)のどちらの結晶構造が安定になるか、理由とともに答えなさい。



(a)



(b)



(c)

問2 濃塩酸の質量濃度が37.0%、密度が 1.20 g cm^{-3} のとき、この濃塩酸のモル濃度 (mol L^{-1}) を求めなさい。計算過程も示しなさい。ただし、塩酸の式量は36.5とする。

問3 乾燥した無水炭酸ナトリウム 5.30 g を少量の純水に溶解し、純水を加えて $5.00 \times 10^2 \text{ mL}$ に希釈した。この炭酸ナトリウム水溶液のモル濃度と水素イオン指数 (pH) を求めなさい。計算過程を示すこと。なお、水のイオン積 (K_w) は 1.0×10^{-14} 、炭酸ナトリウムの式量は106.0とする。また、炭酸は2段階で解離し、第一酸解離定数と第二酸解離定数はそれぞれ $\text{p}K_{a1} = 6.37$ と $\text{p}K_{a2} = 10.3$ とする。

問4 希塩酸の濃度を標定するために、 0.200 mol L^{-1} 炭酸ナトリウム水溶液 10.00 mL を希塩酸で滴定した。5回の滴定を行い、滴下量の平均値として 30.50 mL を得た。また、その標準偏差は 0.61 mL であった。次の問いに答えなさい。

- (1) 滴定の中和反応式を答えなさい。
- (2) 希塩酸のモル濃度をその不確かさとともに答えなさい。なお、不確かさは滴下量の標準偏差のみに由来するものとする。計算過程も示しなさい。

問5 無水炭酸ナトリウムは容量分析における一次標準物質の一つである。一次標準物質が満たすべき条件を2つ答えなさい。

問1 次の(1)～(4)に答えなさい。

(1) 次の文章の(ア)、(イ)に当てはまる語句を答えなさい。

ハイゼンベルクの不確定性原理によれば、量子力学にしたがう粒子の位置と(ア)の両方、もしくは、エネルギーと(イ)の両方を同時に決定することはできない。

(2) 炭素(C)、窒素(N)、酸素(O)原子の中性状態について、それぞれの基底状態を表す項記号を次の(ア)～(カ)から選び記号で答えなさい。

(ア) 1S (イ) 4S (ウ) 2P (エ) 3P (オ) 1D (カ) 2D

(3) Born-Oppenheimer 近似とはどのような近似か、50字以内で説明しなさい。

(4) 長さ a の1次元の箱の中に閉じ込められた粒子の基底状態の波動関数は次式のようになる。

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \quad (0 \leq x \leq a)$$

この波動関数を用いて、運動量の期待値を求めなさい。ただし、運動量演算子は \hbar を換算プランク定数として次式で与えられるものとする。

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

2 (その2)

問2 内部エネルギーを U 、ヘルムホルツ自由エネルギーを A 、温度を T 、エントロピーを S 、圧力を p 、体積を V とする。以下の(1)～(3)に答えなさい。ただし、解答は答のみでよい。

(1) 1モルの理想気体を温度 T の熱源と接触させ、体積を V_1 から V_2 まで準静的に変化させるために、外からしなければいけない仕事 W を求めなさい。また、熱源から気体に移動する熱 Q を求めなさい。ただし、気体定数を R とする。

(2) 体積が一定で相転移がない場合、温度が異なる2つの状態のエントロピーの差は、定積熱容量 C_V を用いて以下のように表される。

$$S(T_2, V) - S(T_1, V) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(T, V)}{T} dT$$

このことを用いて、定積熱容量が C_V で与えられる固体の温度 T でのエントロピーを求めなさい。ただし、 C_V は T 以下の温度で温度の3乗に比例し、 $T = 0\text{K}$ でのエントロピーを0とする。また、結果は C_V を用いて表すこと。

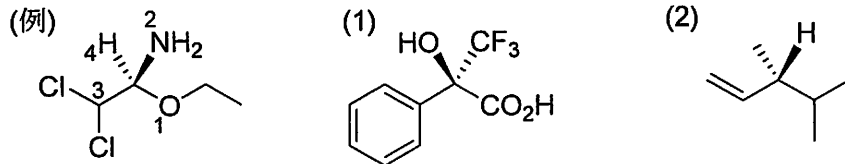
(3) エントロピーの表式

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

を用いて、以下の関係式における関数 $f(T)$ を求めなさい。

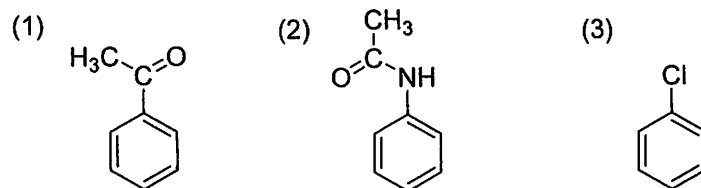
$$U = f(T) \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right) \right]_V$$

問1 次の化合物(1)、(2)は不斉炭素を一つもつ。例にならって、不斉炭素に結合した置換基に優先順位をつけて、不斉炭素上に *R,S* を表記しなさい。



問2 フェノールがシクロヘキサノールより強い酸となる理由を 80 字以内で答えなさい。

問3 次に示す化合物(1)~(3)の芳香環に対してモノニトロ化反応を行うとき、ニトロ化の配向性を答えなさい。また、反応速度が無置換ベンゼンと比べて速くなるか、あるいは遅くなるか答えなさい。



問4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ と適当な出発物質を反応させた後、酸で処理すると、2-フェニル-2-ブタノールが生成した。この反応式を構造式を用いて書きなさい。

問5 次の反応(1)~(3)における反応式を構造式を用いて書きなさい。

- (1) (*E*)-3-メチル-2-ペンテンと塩化水素との反応
- (2) 硫酸-硫酸水銀存在下で3-ヘキシンと水との反応
- (3) フェニルアセチレンと *n*-ブチルリチウムとの反応

問6 次の化合物(1)、(2)の不飽和度(不足水素指標)を答えなさい。答のみで良い。

