

2021 年度

東京都立大学

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 : 30 ~ 11 : 10)

### 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 題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

問1 図1に示す、格子定数  $a=5.0 \text{ \AA}$ 、 $b=4.0 \text{ \AA}$ 、 $c=3.0 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ の単位格子を考える。次の(1)と(2)に答えなさい。

- (1) 図1の単位格子の晶系を答えなさい。
- (2) 図1中に示す面Fのミラー指数を答えなさい。また、この面の面間隔を計算しなさい。

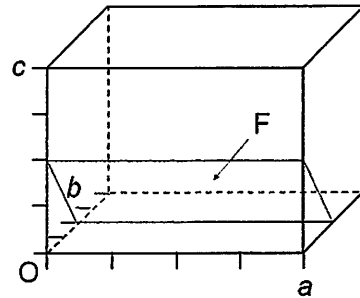


図1

問2 図2のようなO、Na、Nb原子からなる結晶構造を考える。次の(1)と(2)に答えなさい。

- (1) 図2の結晶構造の名称と組成式を答えなさい。
- (2) 図2の結晶構造を持つ固体材料の中に強誘電体になるものがある。強誘電体について50字程度で説明しなさい。

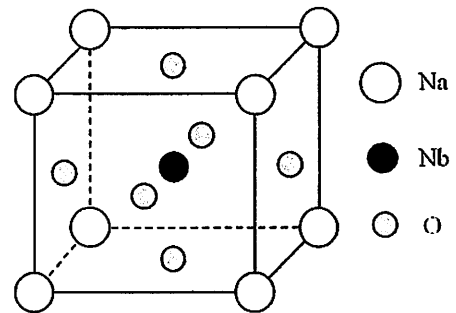


図2

問3 水溶液中の平衡反応における共存イオン効果について、「イオン強度」という用語を用いて80字程度で説明しなさい。

問4 濃度  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  の HCl 溶液を用いて NaOH 溶液の滴定を行った。NaOH 溶液 20.0 mL を全量ピペットではかりとり、HCl 溶液を滴下したところ、当量点までの滴下量は 10.0 mL であった。HCl 濃度に 1% の誤差、全量ピペットによる計量に 0.2% の誤差、滴下量に 0.2 mL の誤差があるものとする。このとき、導出される NaOH 濃度には何% の相対誤差があるか、誤差の数値を有効数字 1 桁で答えなさい。計算過程も示しなさい。ただし、誤差はいずれも偶然誤差とする。

問5 水溶液中において、酢酸 (HOAc) の酸解離定数を  $pK_a = 4.75$ 、アンモニアの塩基解離定数を  $pK_b = 4.76$ 、水の自己プロトリシス定数を  $pK_w = 14.00$  とする。次の平衡反応の平衡定数を  $K_1$  とするとき、 $pK_1$  の値を求めなさい。



2 (その1)

問1 四種の二原子分子  $^1\text{H}_2$ 、 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{35}\text{Cl}_2$  について、次の (1) ~ (3) に答えなさい。

- (1) それぞれの分子の換算質量を有効数字二桁で求めなさい。ただし、原子質量単位を  $1.7 \times 10^{-27}$  kg とする。
- (2) 回転定数の小さな分子から順に並べなさい。ただし、二原子分子の回転エネルギー準位  $E_J$  は、回転量子数  $J$  と回転定数  $B$  を用いて、 $E_J = BJ(J+1)$  で与えられる。
- (3) 純回転遷移を起こす分子を全て挙げ、その理由を述べなさい。

問2 量子力学における一次元一粒子系について、次の (1)、(2) に答えなさい。

- (1) 波動関数が  $\phi(x)$  で表されるとき、粒子を位置  $x$  と  $x+dx$  の間に見出す確率をボルンの解釈をもとにして求めなさい。ただし、 $\phi(x)$  は規格化されているとする。
- (2) ハミルトニアンを  $\hat{H}$ 、規格化された時間依存の波動関数を  $\psi(x, t)$  とすると、時間依存のシュレーディンガー方程式は、 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t)$  と表される。ただし、 $\hbar$  は換算プランク定数である。ここで、物理量  $A$  の演算子  $\hat{A}$  が時間に陽に依存しない場合、その期待値  $\langle A \rangle$  の時間微分は、

$$\frac{d\langle A \rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int \psi^* \hat{A} \psi dx = \int \left( \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \hat{A} \psi dx + \int \psi^* \hat{A} \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dx$$

で与えられる。上式が成立するとき、 $\hat{H}$  と  $\hat{A}$  が可換ならば、物理量  $A$  についての保存則が成立することを示しなさい。

2 (その2)

問3 1 mol の理想気体を圧力  $P_1$ 、温度  $T_1$  である状態 1 から圧力  $P_2$ 、温度  $T_2$  である状態 2 へ変化させた。過程 A では状態 1 から定積可逆的に温度を  $T_2$  に変化させてから (過程 A1)、等温可逆的に状態 2 に変化させた (過程 A2)。過程 B では状態 1 から定圧可逆的に温度を  $T_2$  に変化させてから (過程 B1)、等温可逆的に状態 2 に変化させた。過程 A1、A2、B1 における内部エネルギーの変化量  $\Delta U$ 、エントロピーの変化量  $\Delta S$ 、系が受けた仕事  $w$ 、系が

	過程 A1	過程 A2	過程 B1
$\Delta U$	$a$	$e$	$i$
$\Delta S$	$b$	$f$	$j$
$w$	$c$	$g$	$k$
$q$	$d$	$h$	$l$

受けた熱  $q$  について、表の  $a \sim l$  に当てはまる数値または数式を答えなさい。数式には  $P_1$ 、 $T_1$ 、 $P_2$ 、 $T_2$ 、定積モル熱容量  $C_V$ 、気体定数  $R$  から必要な記号を用いて答えなさい。

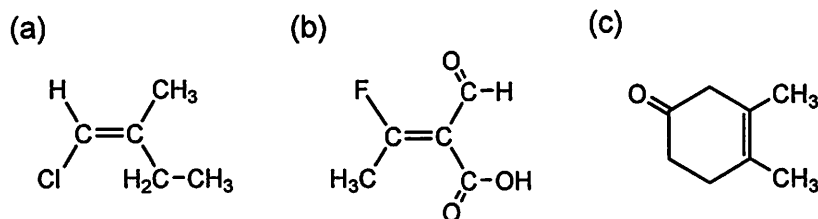
問1 分子式  $C_5H_{12}$  の構造異性体をすべて挙げ、沸点の高い方から順に不等号をつけて構造式で答えなさい。

問2 次の置換シクロヘキサン誘導体について、最も安定ないす型の立体配座をそれぞれ示しなさい。

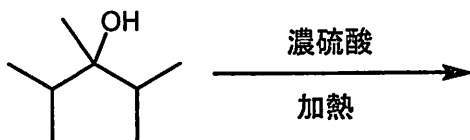
- (1) エチルシクロヘキサン
- (2) *trans*-1-フルオロ-3-メチルシクロヘキサン

問3 アセトンとベンズアルデヒド 1:1 混合物を、水-エタノール溶媒中で NaOH を加えた際、主として生成する交差アルドール反応生成物と、これを脱水してできる化合物の構造式をそれぞれ答えなさい。また、この反応では、アセトンどうしの自己縮合はほとんど起こらない。この理由を 100 字以内で答えなさい。

問4 次に示すアルケン (a)~(c) の二重結合の立体配置は、*E*, *Z* による表記法において *E* 体あるいは *Z* 体のどちらであることを答えなさい。



問5 次の E1 反応で予想される主生成物と副生成物をそれぞれ構造式で答えなさい。



問6 以下の ①~④ に当てはまる化合物を構造式で答えなさい。光学異性体が存在する場合は、*R* 体、*S* 体、あるいはラセミ体かを明記すること。

非プロトン性の極性溶媒中、1-ブロモブタンとヨウ化カリウムとの反応では二分子求核置換反応が進行し、① が生成する。同じ反応を(*S*)-2-ブロモブタンと過剰量のヨウ化カリウムで行うと、主な生成物は ② となる。一方、ギ酸溶媒中、ギ酸による(*S*)-2-ブロモブタンへの求核置換反応における主生成物は ③ となる。また、1-ブロモブタンをアルコール溶媒中、過剰量の  $KOC(CH_3)_3$  (カリウム *tert*-ブトキシド) と反応させると、二分子脱離反応により ④ が主生成物となる。