

2022 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 : 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 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 (その1)

問1 Li_2 分子の基底状態における電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2$ と書くことができる。ここで下付きの添え字 g と u は偶奇性ラベルを表し、それぞれ *gerade* と *ungerade* を示す。また、 σ 結合は $1\sigma_u$ 、 $2\sigma_g$ のように表記し、*は反結合性軌道を示している。次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) 基底状態の F_2 分子の電子配置を、上の Li_2 分子にならって表記しなさい。ただし、 π 結合は $1\pi_u$ 、 $2\pi_g$ のように表記しなさい。
- (2) 基底状態の F_2 分子は常磁性か反磁性か、理由とともに答えなさい。
- (3) F_2^+ は F_2 分子が最外殻軌道の電子が取り除かれることでイオン化されたものである。 F_2^+ の結合次数を求めなさい。計算過程も示しなさい。

問2 MgO 結晶と NaCl 結晶は、岩塩型構造をとる。格子定数は MgO が 420 pm 、 NaCl が 560 pm である。これらの結晶中で最近接の Mg^{2+} と O^{2-} の間にはたらく引力は Na^+ と Cl^- の間にはたらく引力の何倍になるか。有効数字2桁で求めなさい。

問3 硫化亜鉛(ZnS)の結晶は、二種類の多形がある。それぞれの名称を答え、結晶構造に含まれる陽イオンの配位数(最近接陰イオンの数)を答えなさい。

問4 濃度 0.100 mol L^{-1} の NH_4Cl 水溶液の pH の値を小数第二位まで求めなさい。ただし、 NH_4^+ の酸解離定数 K_a の値は $\text{p}K_a=9.24$ で与えられるものとする。イオンの活量係数を1と仮定し、水の自己解離の影響は無視してよい。

問5 酸化還元反応に関する次の(1)と(2)に答えなさい。ただし、説明において数値、単位、化学式はそれぞれ1字に換算し、半反応式は字数に含めないものとする。

- (1) 標準水素電極について、半反応式を示しながら50字程度で説明しなさい。
- (2) ヨウ素滴定はヨージメトリー(ヨウ素標準液を用いる酸化滴定)とヨードメトリーに分類できる。後者のヨードメトリーについて、半反応式を示しながら50字程度で説明しなさい。

問1 以下の(1)～(6)に答えなさい。ただし、光速 $c=3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ 、電気素量 $e=1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 、プランク定数 $h=6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ 、電子の質量 $m_e=9.0 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 、アボガドロ定数 $N_A=6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- (1) 波長 445 nm のレーザー光を照射できるレーザービームポインターがある。このレーザー光は赤色か青色かを答えなさい。
- (2) (1) のレーザー光の振動数を計算して THz 単位で答えなさい。ただし、有効桁数は2桁とする。
- (3) (1) のレーザー光の光子エネルギーを J と eV と kJ/mol 単位でそれぞれ答えなさい。ただし、有効桁数は2桁とする。
- (4) 電位差 Φ で加速された電子のド・ブローイ波長を式で示しなさい。ただし、相対論的効果は無視する。次に $\Phi=2000 \text{ V}$ としたときのド・ブローイ波長を pm 単位で答えなさい。ただし、有効桁数は1桁とする。
- (5) 主量子数 n の状態にある水素原子のエネルギーを E_n ($n=1,2,3,\dots$) とし、バルマー系列に属する波長を $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ とする。 λ_k ($k=1,2,3,\dots$) を式で示しなさい。ただし、 $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots$ とする。
- (6) カルベン(CH_2)の一重項状態の電子配置は $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2$ 、三重項状態の電子配置は $(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^1(1b_1)^1$ である。図1はウォルシュの軌道相関図の一部である。図2は $4a_1$ 軌道の概略図であり、白色と斜線は位相の違いを示している。次の(a)～(c)に答えなさい。
 - (a) $3a_1$ 軌道の概略図を図2にならって描きなさい。
 - (b) $3a_1$ 軌道が屈曲形側で安定化する理由を述べなさい。
 - (c) 一重項と三重項のどちらの結合角が大きいかを答え、ウォルシュ相関図の考え方でその理由を述べなさい。

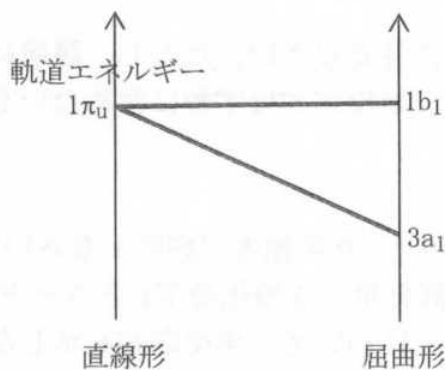


図1. ウォルシュの軌道相関図

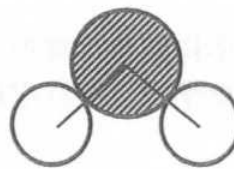


図2. $4a_1$ 軌道の概略図

問2 理想気体とエントロピーに関する次の文を読んで(1)～(3)に答えなさい。

理想気体の内部エネルギー U は体積 V に依存せず、温度変化 ΔT に対する内部エネルギーの変化量は $\Delta U = \text{ア}$ となる。圧力 P と体積 V の関係を $PV^n = \text{一定}$ ($n \neq 1$) に保ちながら、温度を T_1 から T_2 へ変化させたとき、外界から与えられる仕事は $\Delta w = \text{イ}$ 、熱は $\Delta q = \text{ウ}$ となる。

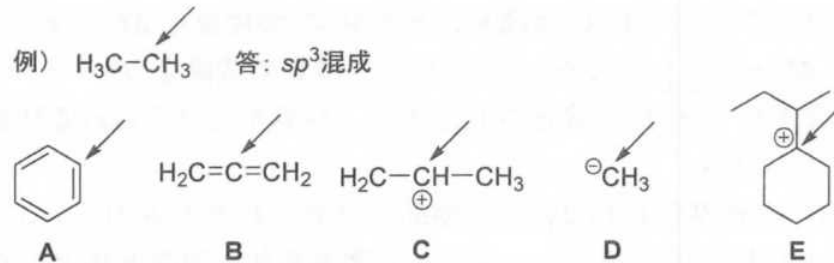
温度 T において外界から熱 dq が可逆的に与えられたときのエントロピーの変化量は $dS = \text{エ}$ と巨視的に定義でき、1モルの理想気体を温度と体積が (T_1, V_1) の状態から (T_2, V_2) へ可逆的に変化させた際のエントロピーの変化量は $\Delta S = \text{オ}$ となる。また、微視的状态の場合の数が W であるときエントロピー S はボルツマンの関係式 カ から微視的に定義される。

- (1) ア ～ カ に当てはまる適切な数式を ΔU を使わないで答えなさい。ただし、ボルツマン定数、気体定数、定積熱容量、熱容量比はそれぞれ k 、 R 、 C_V 、 γ とする。
- (2) Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ を用いて理想気体の内部エネルギーは体積に依存しないことを証明しなさい。
- (3) 等温で1モルの理想気体が体積 V_1 から V_2 へ膨張する場合を考え、巨視的に求まるエントロピーの変化量と微視的に求まるエントロピーの変化量が同じになることを示しなさい。

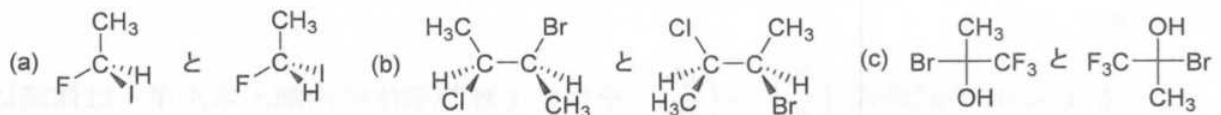
3

(その1)

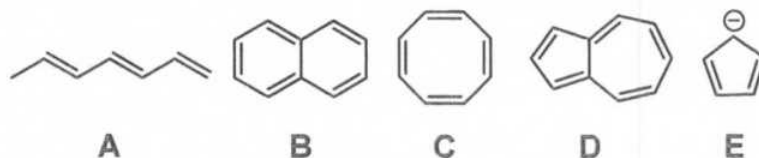
問1 次の化合物A~Eの矢印で示した炭素の混成軌道の名称を例にならって答えなさい。



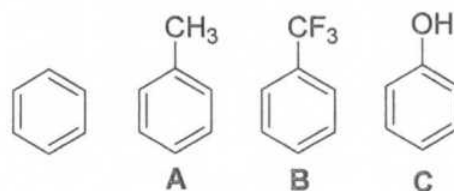
問2 次の(a)~(c)の2つの化合物は互いにエナンチオマーか、ジアステレオマーか、あるいは同一分子であることを示し、光学活性化合物については立体中心の立体配置(R, S)を(不斉炭素の近くに)示しなさい。



問3 次の化合物A~Eのうち芳香族性をもつものすべてを選び、記号で答えなさい。

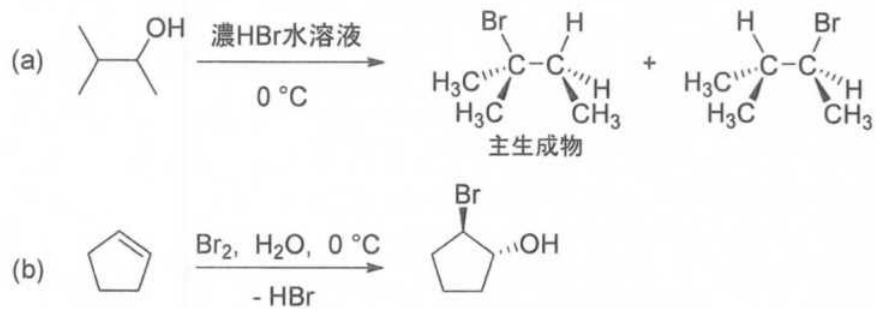


問4 次のベンゼン誘導体A~Cの芳香環に対するモノニトロ化反応における、ニトロ基の配向性を答えなさい。また無置換ベンゼンも含めた相対反応速度の序列はどうなるかも答えなさい。



3 (その2)

問5 以下 (a)、(b) のそれぞれの反応の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。反応の立体化学に注意して記載すること。



問6 次の文章中の ①～④ に当てはまる化合物を構造式で答えなさい。

3-メチル-1-ブテンと臭化水素との反応では ① が主に生成する。同じ反応をジ-*tert*-ブチルペルオキシドのような過酸化物の存在下で行うと、主な生成物は ② となる。また、3-メチル-1-ブテンを硫酸水溶液で処理することでアルコール ③ が主に得られ、テトラヒドロフラン溶媒中で BH_3 との反応、つづく過酸化水素との反応とアルカリ処理により別のアルコール ④ が主に得られる。