

2023 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・10月入学）

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ください。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。

問1 電子を一つだけ有した水素原子類似種の軌道エネルギーは、各軌道の主量子数によってのみ規定され、例えば 2s 軌道と 2p 軌道の軌道エネルギーは同じである。これに対し、多電子原子では主量子数のみならず、方位量子数（軌道量子数、あるいは角運動量量子数）が異なると軌道エネルギーも異なる。多電子原子の 2s 軌道の軌道エネルギーが 2p 軌道の軌道エネルギーよりも安定である理由を答えなさい。

問2 最密充填構造には、それを構成する原子やイオンの隙間が存在する。このような隙間には、六つの原子（あるいはイオン）により形成される八面体型の隙間（これを Oh とする）と、四つの原子（あるいはイオン）により形成される四面体型の隙間（これを Td とする）の二種類がある。次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) 陰イオンが形成する最密充填構造の隙間に陽イオンが挿入されることにより、イオン性結晶が形成される。ある最密充填構造のすべての Oh に陽イオンを挿入すると、塩化ナトリウム型構造が得られた。塩化ナトリウム型構造を与える最密充填構造の種類を答えなさい。
- (2) 陰イオンが形成する六方最密構造の Oh の半分を利用して陽イオンを挿入すると、ヨウ化カドミウム型構造が形成される。ヨウ化カドミウム型構造に属する物質はへき開しやすく、この構造を有する硫化モリブデンは潤滑剤として用いられている。一方、Oh の 2/3 を利用すると、コランダム型構造が形成される。コランダム型構造に属する物質の硬度は高く、この構造に属する α -アルミナのモース硬度は 9 である。両者のこれらの性質の違いを、結晶構造の観点から説明しなさい。

問3 EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) に関する次の(1)、(2)に答えなさい。

- (1) 重金属イオンは、人の体内に取り込まれると蓄積し、長期間にわたって重篤な障害を引き起こす。この治療方法の一つとして EDTA のナトリウム塩水溶液を投与することが知られている。なぜ EDTA 塩の投与が有効なのか、答えなさい。
- (2) Ca^{2+} と EDTA とが形成する水溶液中での錯体の配位構造を図示しなさい。ただし、 Ca^{2+} は 6 配位であるとし、 Ca^{2+} と EDTA との錯体以外の対イオンは無視しても良い。もし、立体異性体が存在する場合には、一方のエナンチオマーの構造のみを記すこと。

1 (その2)

問4 試料水中の塩化物イオン濃度を求めるため、試料水 20.0 mL と (0.100 ± 0.002) mol L⁻¹ 硝酸銀水溶液を用いて沈殿滴定を行った。5 回繰り返したときの滴定量の平均値は、 (10.05 ± 0.05) mL であった。この水溶液中の塩化物イオンのモル濃度とその相対不確かさ [%] を答えなさい。計算過程も示しなさい。なお、試料水の体積の不確かさは、無視できるほど小さいものとする。また、“±”に続く数値は不確かさを表す。

問5 酸性水溶液中で Cr₂O₇²⁻ が還元されると Cr³⁺ になる。この還元半反応の標準酸化還元電位 (E°) は 1.33 V である。Cr₂O₇²⁻ は塩化物イオンと臭化物イオンのどちらを酸化することができるか、理由とともに答えなさい。また、この時の自発反応の化学反応式を答えなさい。なお、塩化物イオンと臭化物イオンの半反応と標準酸化還元電位は、次の通りである。



問6 ヨウ素の化学分離の一つの方法に溶媒抽出法がある。I₂ は水にはほとんど溶けないが、KI 水溶液中では I₃⁻ となって容易に溶解する。この生成定数を K_f とし、I₂ の水相と有機相間の分配係数を K_d とする。この時、ヨウ素の水相と有機相間の分配比 D を K_f 、 K_d 、ならびに水相中の I⁻ モル濃度 $[\text{I}^-]_w$ を用いて示しなさい。計算過程も示しなさい。なお、有機溶媒と水間の抽出化学種は I₂ のみとする。また、計算過程において、水相中の I₃⁻ と I₂ の濃度は、それぞれ $[\text{I}_3^-]_w$ と $[\text{I}_2]_w$ 、有機相中の I⁻、I₃⁻、I₂ の濃度は、それぞれ $[\text{I}^-]_o$ 、 $[\text{I}_3^-]_o$ 、 $[\text{I}_2]_o$ で示しなさい。

問1 次の(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 半径 r の球面上を運動する自由粒子 (質量 m) を考える。波動関数 Φ とエネルギー固有値 E を決める時間に依存しないシュレーディンガー方程式を、角運動量演算子 \hat{L} を使って示しなさい。なお、古典力学では角運動量 L を持つ自由粒子のエネルギーは $E = L^2 / 2mr^2$ とあらわされる。
- (2) 酸素分子 (O_2) の電子配置が $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ をとる場合を考える。この電子配置では3つの項 ${}^3\Sigma_g^-$ 、 ${}^1\Delta_g$ 、 ${}^1\Sigma_g^+$ が可能である。 ${}^3\Sigma_g^-$ に含まれる3、 Σ 、 $-$ 、 g の意味をそれぞれ簡潔に答えなさい。次に、これらの項を安定な順番に並べ、この順番になる理由を Hund 則に基づいて述べなさい。
- (3) 二原子分子の伸縮振動のモデルとして調和振動子が用いられる。変位を x として、調和振動子の波動関数を $\phi_n(x)$ 、エネルギーを ε_n とする ($n=0, 1, 2, \dots$, $\varepsilon_0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots$)。次の①～③に答えなさい。
- ① 調和振動子では $\varepsilon_0 \neq 0$ である。 ε_0 で表されるエネルギーの名称を答えなさい。
 - ② 実在の二原子分子の振動と調和振動子のポテンシャルエネルギーの図を描いて、両者の違いを2点述べなさい。
 - ③ $\phi_n(x)$ は $n \rightarrow \infty$ で古典論的運動に漸近する。図1に描かれた $|\phi_{31}(x)|^2$ のグラフを参考にして、古典論的運動へ漸近する際の特徴を2点述べなさい。

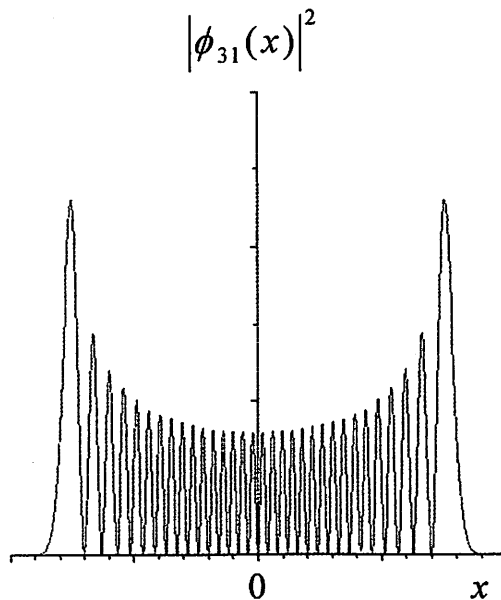


図1. $|\phi_{31}(x)|^2$ のグラフ

2 (その2)

- (4) 図2は極座標 (r, θ, ϕ) で書かれた水素原子の波動関数 $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Phi(\theta, \phi)$ の動径方向 r の確率密度分布図 $r^2|R(r)|^2$ である。3s、3p、3d 軌道に対応する $r^2|R(r)|^2$ として最適なグラフを A、B、C、D、E からそれぞれ選びなさい。また、そのように選んだ理由を答えなさい。横軸の a_0 はボーア半径であり、縦軸の目盛りは任意である。

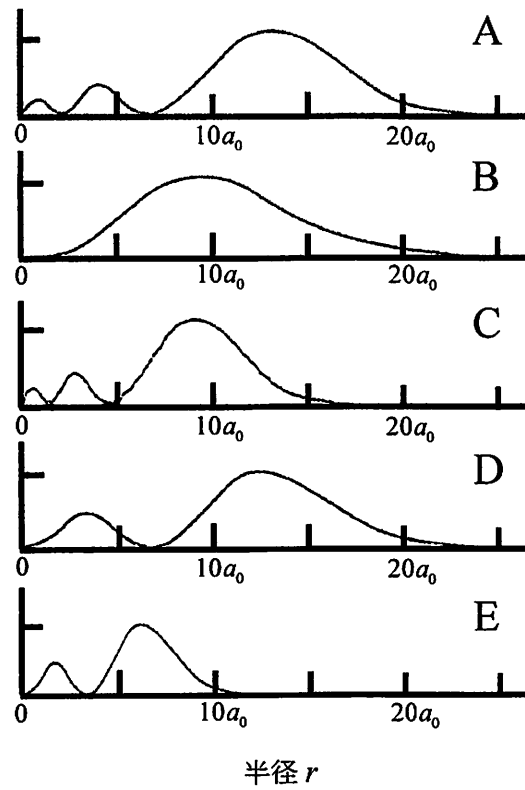


図2. $r^2|R(r)|^2$ の形状

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(3)に答えなさい。必要であれば、アボガドロ定数 $N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、電気素量 $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ を用いること。

元素Mのイオン化エネルギー I は $T = 0 \text{ K}$ における $M(\text{g}) \rightarrow M^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$ の標準反応エンタルピー (標準イオン化エンタルピー) として求めることができる。ここで、気体のカリウム $\text{K}(\text{g})$ およびカリウムイオン $\text{K}^+(\text{g})$ の 298 K における標準生成エンタルピーはそれぞれ 89.2 kJ mol^{-1} と $514.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ と与えられ、 $\text{K}(\text{g})$ 、 $\text{K}^+(\text{g})$ 、および $e^-(\text{g})$ は単原子理想気体としてふるまうとする。

- (1) 298 K における $\text{K}(\text{g})$ の標準イオン化エンタルピーを有効数字3桁で答えなさい。
- (2) 単原子理想気体の定圧モル熱容量を有効数字3桁で答えなさい。
- (3) $\text{K}(\text{g})$ の原子一個当たりの $I[\text{eV atom}^{-1}]$ を有効数字2桁で答えなさい。

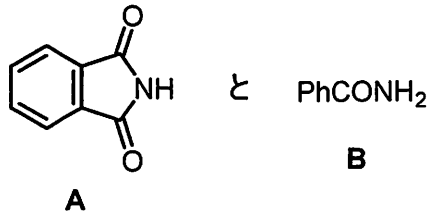
問3 次の(1)、(2)に答えなさい。ただし、気体の熱力学的状態方程式は $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$ 、van der Waals 状態方程式は $\left(P + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$ で与えられるとする。ここで、 T 、 P 、 V 、 U 、 n はそれぞれ気体の温度、圧力、体積、内部エネルギー、物質を表し、 a および b は van der Waals 定数 ($a > 0$ 、 $b > 0$)、 R は気体定数である。

- (1) 熱力学的状態方程式を用いて、理想気体を等温膨張させても U が一定に保たれることを示しなさい。
- (2) van der Waals 状態方程式に従う実在気体を等温膨張させると U が増大することを示し、 U の増大がこの実在気体のどのような性質と関係があるか説明しなさい。

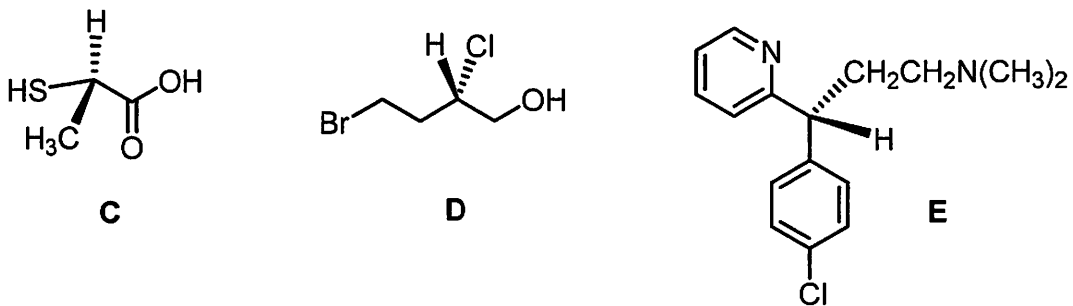
3

(その1)

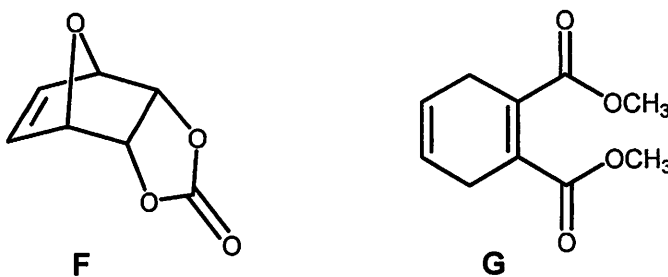
問1 次の化合物 **A**、**B** のうち、より酸性の強い方を答えなさい。またその理由を 80 字程度で説明しなさい。必要に応じて図を用いてもよい。ただし、図は字数に含めない。



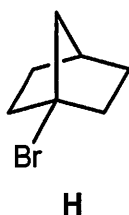
問2 次の化合物 **C** ~ **E** について、不斉炭素に印 (*) をつけ、その近くに絶対配置を表す *R* か *S* かを示しなさい。それぞれ構造式を書き写して答えること。



問3 Diels-Alder 環化付加反応を用い、次の各化合物 **F**、**G** を合成する為に必要なジエンと求ジエン体の組み合わせを、構造式で答えなさい。



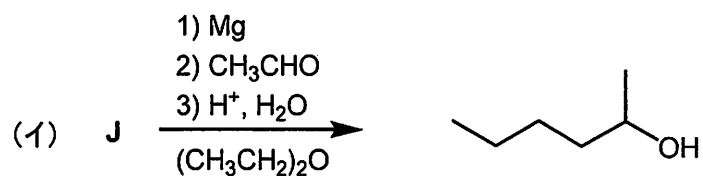
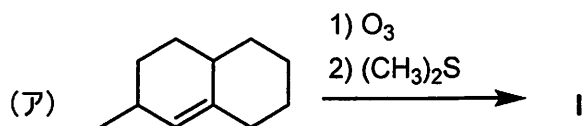
問4 次のかご型のハロアルカン **H** は、 S_N1 、 S_N2 いずれの機構でも求核置換反応が進行しづらいことが知られている。その理由を 80 字程度で説明しなさい。



3

(その2)

問5 次の(ア)、(イ)の反応における主生成物 I および、出発物質 J の構造式をそれぞれ答えなさい。



問6 次の(ア)、(イ)の反応の主生成物である有機化合物 K、L の構造式をそれぞれ答えなさい。

