

2024 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 三酸化ナトリウムビスマス(V) NaBiO_3 はマンガンの定性分析試薬として用いられ、 Mn(II) を過マンガン酸イオンへと酸化することが出来る強力な酸化剤である。この化合物が強い酸化剤として挙動する理由を答えなさい。

問2 Ca^{2+} イオンを含む試料水溶液をキレート滴定法により定量する際、試料溶液に金属指示薬を加えた後に、キレート試薬の標準溶液で滴定を行うことが一般的である。キレート滴定に用いられる代表的なキレート試薬 **1** と金属指示薬 **2** の例を図1に示した。金属指示薬に求められる条件をすべて答えなさい。

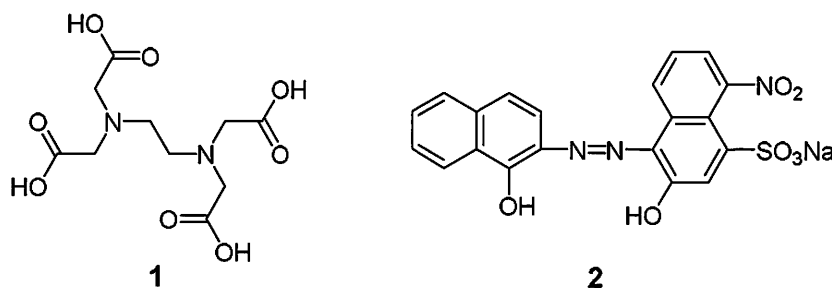


図1 キレート滴定に用いられるキレート試薬 **1** と金属指示薬 **2**。 **1** は、市販されている二ナトリウム塩二水和物を用いるのが一般的である。

問3 原子価殻電子対反発則を用いて SF_4 および XeF_4 の立体構造を予測し、図示しなさい。その際、理由も答えなさい。

問4 あるイオン結晶の陽イオン A が立方最密充填構造をとっており、陰イオン B は四面体サイト全てを占めている。このイオン結晶の組成と結晶構造の名称を答えなさい。

問5 容量分析における滴定に関する次の(1)と(2)に答えなさい。

- (1) 適切に溶解するだけで標準液を調製することができる試薬を一次標準物質と呼ぶ。一次標準物質が満たすべき条件を2つ答えなさい。また、一次標準物質の例を一つ答えなさい。

1

(その2)

- (2) KMnO_4 溶液を滴定剤とするシュウ酸溶液の酸化還元滴定を行う。この滴定の終点の色の变化を答えなさい。なお、指示薬を用いないものとする。また、この滴定では定量目的物質を含まないブランク試料の滴定が必要である。この理由も答えなさい。

問6 次の図2の酸性溶液中でのラチマー図より、 $\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ 半反応の標準酸化還元電位[V]を求めなさい。計算過程も示しなさい。

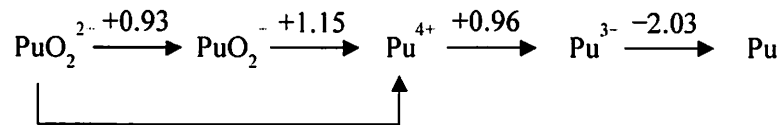


図2 酸性溶液中でのPuのラチマー図。矢印の上の数値は、矢印両端の半反応の標準酸化還元電位[V]を表す。

問1 次の(1)～(4)に答えなさい。

- (1) 水素原子の発光スペクトルのうち、可視領域に観測される一連の輝線の名称を答えなさい。また、始状態の主量子数を m 、終状態の主量子数を n とするとき、この一連の輝線スペクトルのエネルギーと m 、 n の関係を、 m 、 n の具体的な数値を示して 100 字程度で説明しなさい。必要であれば、図や数式を用いてよい。ただし、図や数式は字数に含めないものとする。
- (2) 以下の(ア)～(エ)の演算子の組み合わせのうち、可換なものをすべて選び、記号で答えなさい。また、可換でないものについては交換関係を求めなさい。ただし、運動量演算子 ($\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$) と角運動量演算子 ($\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$) は、 \hbar を換算プランク定数として、それぞれ次式で与えられる。

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \hat{L}_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \hat{L}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

- (ア) 位置演算子 \hat{x} と運動量演算子 \hat{p}_x
- (イ) \hat{p}_x と \hat{p}_y
- (ウ) \hat{L}_x と \hat{L}_y
- (エ) \hat{L}_z と全角運動量演算子の二乗 $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$
- (3) 電子基底状態の分子の振動スペクトルや回転スペクトルに関する、以下の(ア)～(キ)の記述のうち、下線部が正しくないものをすべて選び記号で答えなさい。また、その理由をそれぞれ 50 字程度で説明しなさい。なお、指定がない限り、同じ元素の質量数は同一であるとする。
- (ア) CH₄ 分子の振動運動の自由度は 9である。
- (イ) CO₂ 分子の振動運動の自由度は 3である。
- (ウ) SO₃ 分子の振動モードはすべて赤外活性である。
- (エ) H₂O 分子の振動モードはすべてラマン活性である。
- (オ) N₂ 分子では、純回転スペクトルが観測される。
- (カ) CO 分子では、純回転スペクトルが観測される。
- (キ) ¹H³⁷Cl 分子の回転定数は ¹H³⁵Cl 分子の回転定数よりも小さい。
- (4) クーロン積分を α 、共鳴積分を β として、エチレン分子の π 電子について、ヒュッケル法の永年行列式を書きなさい。また、これを解いて基底状態におけるエチレン分子の全 π 電子エネルギーを求めなさい。

問2 絶対温度を T 、圧力を P 、体積を V 、内部エネルギーを U 、エンタルピーを H 、エントロピーを S 、ギブズエネルギーを G 、気体定数を R とする。閉鎖系に関する次の(1)～(5)に答えなさい。

- (1) 独立変数を T 、 V とするとき、理想気体における偏微分 $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$ を求めなさい。
- (2) 一般の気体に対して、定積モル熱容量 \bar{c}_V および定圧モル熱容量 \bar{c}_P はそれぞれ次式のように書ける。

$$\bar{c}_V = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_V, \quad \bar{c}_P = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P$$

ただし、 \bar{U} と \bar{H} はそれぞれ物質量が1 molのときの U と H を表す。これらの式を用いて理想気体に対するマイヤーの関係式 $\bar{c}_P = \bar{c}_V + R$ を導出しなさい。

- (3) 独立変数を S 、 V とするとき、 U の全微分は $dU = TdS - PdV$ と書ける。これにならって独立変数を P 、 T とするとき、 G の全微分を答え、次式を導出しなさい。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

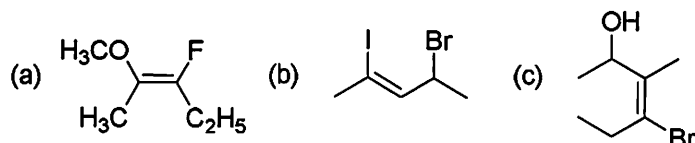
- (4) (3)を利用して次のギブズ—ヘルムホルツの式を導出しなさい。

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$$

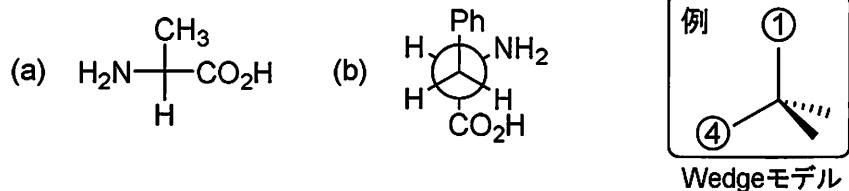
- (5) 標準圧力において、ある化学反応のギブズエネルギー変化 ΔG は温度 T の関数として $\Delta G = A + BT \ln T + CT$ と表される。ここで A 、 B 、 C は定数である。ギブズ—ヘルムホルツの式を用いて、この化学反応の標準圧力におけるエンタルピー変化 ΔH を温度 T の関数として表しなさい。計算過程も示しなさい。

3 (その1)

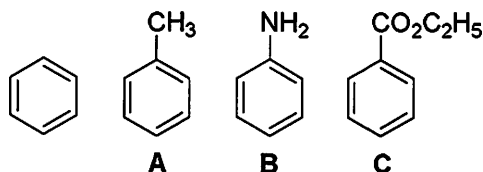
問1 次に示すアルケン(a)~(c)の二重結合の立体配置は、*E*, *Z* による表記法において *E* 体または *Z* 体のどちらであることを答えなさい。



問2 Fischer 投影式で描かれたアミノ酸 (a)、および Newman 投影図で描かれたアミノ酸 (b) について、それぞれを例にならって (Wedge モデルで) 表記し、不斉炭素上に *R*, *S* を示しなさい。なお、この表記では、優先順位が最も高い置換基を①、最も低い置換基を④の場所に配置することとする。

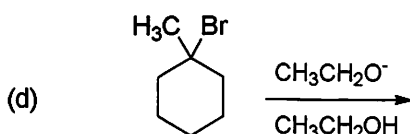
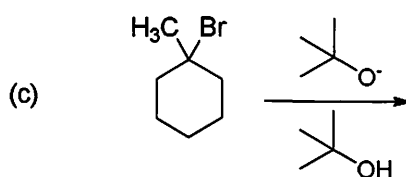
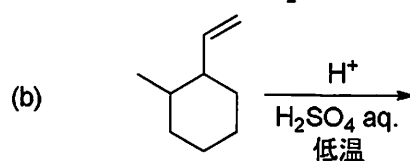
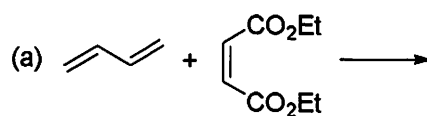


問3 次のベンゼン誘導体 **A**~**C** の芳香環に対するモノニトロ化反応における配向性を答えなさい。また無置換ベンゼンも含めた相対反応速度が速いものから順に並べなさい。



3 (その2)

問4 次の各反応における主生成物である有機化合物の構造式を書きなさい。立体異性体が存在する時には、その立体構造がわかるように書くこと。



問5 以下のアルコールと強酸との反応では、以下の生成物を与えることが知られている。この事実について、曲がった矢印を用いて反応機構を書きなさい。

