

2025 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Ⅱ問題
(11 : 30 ~ 12 : 50)

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Ⅱ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3題中から任意に2題を選択して解答して下さい（3題以上解答してはいけません）。

- ◎ 答案用紙1～2枚に1題ずつ解答して下さい。なお、物理化学は問1と問2とは別々の答案用紙に記入して下さい。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 次の文章を読んで、以下の(1)～(4)に答えなさい。

配位数4の金属錯体は、主要な配位形式として四面体構造と平面四角形構造がある。
 (ア)四面体構造は多くの第一遷移系列の金属にみられ、 d^0 や d^{10} のような球対称の電子配置を持つ場合において、配位子場による安定化エネルギーがないため、配位子間の静電反発が小さい四面体構造になる傾向がある。一方、(イ)平面四角形構造の金属錯体は、Pd(II)、Pt(II)、Ir(I)、Au(III)などの d^8 金属種においてよく見られる。平面四角形錯体の電子配置を考える場合に、形式上、八面体錯体から z 軸上の2つの配位子を取り除くと、相対的に a 軌道のエネルギーが大きく低下し、b 軌道のエネルギーは増加する。(ウ)平面四角形型 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 錯体が反磁性であるという事実は、b 軌道と c 軌道のエネルギー差が大きいことに起因する。

(1) 文中の a ～ c に当てはまる適切な d 軌道の名称を答えなさい。

(2) 下線部(ア)について、基底状態で四面体構造を有する金属錯体を下記の化合物群からすべて選び、その錯体の名称をIUPAC命名規則にしたがって英語もしくは日本語で記述しなさい。ただし、acacはアセチルアセトナトイオン、oxはシュウ酸イオン、dienはジエチレントリアミンとする。

化合物群： $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 、 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 、 $[\text{AuCl}_4]^-$ 、 $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、 $[\text{Fe}(\text{ox})_2(\text{OH}_2)_2]^-$ 、 $[\text{HgCl}_2(\text{dien})]$

(3) 下線部(イ)について、抗がん剤の一種として知られるシスプラチン ($\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$) は、平面四角形錯体であり、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 錯体を出発原料として、アンモニアを反応させて合成する。しかしながら、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 錯体に塩化物イオンを作用させて合成する方法では目的のシスプラチンはほとんど得られない。この事実について、生成する中間体の構造を示して、理由を200字以内で説明しなさい。

(4) 下線部(ウ)について、シアン化物イオンではなく塩化物イオンが配位した場合、得られる $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 錯体が反磁性ではなく常磁性となる理由を d 軌道分裂の様子を図示して100字程度で説明しなさい。また、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 錯体に予想される有効磁気モーメントをスピノンの式を用いて有効数字2桁で答えなさい。ただし、ボーア磁子 (μ_B) を単位として表しなさい。必要に応じて以下の数値を使ってもよい。 $\sqrt{2}=1.41$ 、 $\sqrt{3}=1.73$ 、 $\sqrt{5}=2.24$

問2 ウスタイトは鉄イオンと酸化物イオンにより構成される酸化鉄の一種で、岩塩型構造を有する。また、その結晶構造は立方晶に分類される。次の(1)～(3)に答えなさい。

- (1) ウスタイトの X 線回折測定を行ったところ、回折パターンが観測された。回折で用いた X 線の波長は 0.154 nm とする。得られた X 線回折パターンの中で、相対強度の最も強い回折線の 2θ の値は 42° で、対応する面のミラー指数は (2 0 0) であった。この測定結果に基づき、ウスタイトの格子定数 a を有効数字 2 桁で求めなさい。必要に応じて以下の数値を使ってもよい。

$$\sin(21^\circ) = 0.358$$

$$\sqrt{2} = 1.41, \sqrt{3} = 1.73, \sqrt{5} = 2.24$$

- (2) 室温、大気圧下で、ウスタイトの化学式は $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ (x は正の数) と表記されることがある。酸化物イオンが全ての格子点を占めるとき、ウスタイト中の鉄イオンの状態を①結晶構造、②酸化数の二つの観点から説明しなさい。
- (3) 全ての格子点が鉄および酸化物イオンで占められていると仮定した場合、ウスタイトの密度は 5.93 g cm^{-3} と見積もられる。これに対し、(2) の条件を満たすようなウスタイト試料について、その密度が 5.73 g cm^{-3} であったとする。このウスタイト試料の x の値を有効数字 2 桁で求めなさい。ただし、それぞれのウスタイトの格子定数は同一であるものとする。また、アボガドロ定数を $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とする。必要であれば鉄の原子量 $M_{\text{Fe}} = 56.0$ 、酸素の原子量 $M_{\text{O}} = 16.0$ を用いなさい。

問3 銀イオン Ag^+ を滴定剤としたハロゲン化物イオン X^- (Cl^- または I^-) の沈殿滴定を考える。滴定溶液中における Ag の全濃度を C_{Ag} 、 X の全濃度を C_{X} とし、滴定率 α を $\alpha = C_{\text{Ag}}/C_{\text{X}}$ で定義する。 AgX の溶解度積を K_{sp} とし、イオンの活量係数は1とする。このとき、次の(1)～(6)に答えなさい。ただし、溶質 Y の全濃度は、溶液 1 L 中に含まれる Y の総物質質量 (イオン、沈殿含む) を表すものとする。また、 $[\text{Y}]$ は溶質 Y のモル濃度を表す。

- (1) 当量点における $[\text{X}^-]$ を C_{X} 、 K_{sp} のうち必要なものを用いて表しなさい。
- (2) 沈殿 AgX が仮想的に溶液中に均一分散したときのモル濃度を便宜的に $[\text{AgX}]$ と表す。 $[\text{AgX}]$ を C_{Ag} と $[\text{Ag}^+]$ を用いて表しなさい。
- (3) (2) と同様に $[\text{AgX}]$ を C_{X} と $[\text{X}^-]$ を用いて表した上で、滴定率 α を C_{X} 、 $[\text{X}^-]$ 、 K_{sp} を用いて表しなさい。
- (4) 当量点前 ($\alpha < 1$) で $[\text{Ag}^+]$ が $[\text{X}^-]$ に比べて無視できるとき、 $[\text{X}^-]$ を C_{X} 、 K_{sp} 、 α のうち必要なものを用いて表しなさい。
- (5) 当量点後 ($\alpha > 1$) で $[\text{X}^-]$ が $[\text{Ag}^+]$ に比べて無視できるとき、 $[\text{X}^-]$ を C_{X} 、 K_{sp} 、 α のうち必要なものを用いて表しなさい。
- (6) X^- として Cl^- のみを含む溶液 1 と、 I^- のみを含む溶液 2 がある。いずれの溶液についても $C_{\text{X}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ とする。また、 AgCl 、 AgI の $\text{p}K_{\text{sp}}$ をそれぞれ 10.0、16.0 とする。横軸を滴定率 α 、縦軸を $\text{pX} (= -\log_{10}[\text{X}^-])$ として、溶液 1 および 2 についての滴定曲線の概形を描画しなさい。ただし、同一の座標に上記 2 つの滴定曲線を描画するものとし、当量点の pX の数値を明示するとともに、2 つの曲線の重なりや大小関係が明確になるようにすること。

問1 ヘリウム原子に関する以下の(1)～(6)に答えなさい。ただし、換算プランク定数を $\hbar$ 、電子の質量を m 、電気素量を e 、真空の誘電率を ϵ_0 とする。このときボーア半径 a_0 は

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$$

で与えられる。また、必要に応じて次の積分公式を利用しなさい(α は正の実数、 n は正の整数)。

$$\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \frac{n!}{\alpha^{n+1}}$$

- (1) 原子核を原点とした極座標を用いて、2個の電子の位置座標をそれぞれ $\mathbf{r}_1 = (r_1, \theta_1, \phi_1)$ 、 $\mathbf{r}_2 = (r_2, \theta_2, \phi_2)$ とし、電子間距離を $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ とする。電子1、2に対するラプラス演算子をそれぞれ ∇_1^2 、 ∇_2^2 としたとき、ヘリウム原子のハミルトニアン H は次の式で与えられる。

$$H = \sum_{i=1,2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_i} \right\} + \boxed{a}$$

この数式の空欄 $\boxed{a}$ に当てはまる数式を答えなさい。

- (2) ヘリウムイオン He^+ のハミルトニアン H_+ は、原子核を原点とした極座標を使って電子の位置を $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ と書けば、ラプラス演算子 ∇^2 を用いて

$$H_+ = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} a_0 \nabla^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

で与えられる。 He^+ の基底状態の波動関数が $\psi_+ = N_+ e^{-2r/a_0}$ (N_+ は規格化定数)であることに注意して、 He^+ の基底状態のエネルギーが $-2E_H$ となることを示しなさい。ただし、

$$E_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

であり、計算の際には次の関係式を利用しなさい。

$$\nabla^2 \psi_+ = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_+}{dr} \right)$$

- (3) 変分法によりヘリウム原子の基底状態のエネルギーを求めるため、次の試行関数を用いる。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N e^{-Z(r_1+r_2)/a_0}$$

ここで N は規格化定数、 Z は変分パラメーターであり、共に実数とする。次の積分計算を参考にして、規格化定数 N を a_0 、 Z を用いて表しなさい。

2

(その 2)

$$\int \int |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 = (4\pi)^2 N^2 \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)/a_0} dr_1 dr_2 = 1$$

- (4) 試行関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ を用いたエネルギー期待値 $E(Z)$ は次の式で与えられる。

$$E(Z) = E_H \left(Z^2 - \frac{27}{8} Z \right)$$

変分法に基づき、 Z の最適値 Z_0 を求めなさい。また、そのときのエネルギー E_0 を E_H を用いて表しなさい。ただし、有効桁数は2桁とする。

- (5) (4)の結果を利用して、 $E_H = 27 \text{ eV}$ としたときのヘリウム原子の第一イオン化エネルギーを eV 単位で求めなさい。ただし、有効桁数は2桁とする。
- (6) Z_0 は有効核電荷と呼ばれる。 $Z_0 e$ は真の原子核電荷 $(+2e)$ よりも小さい。その理由を50字程度で答えなさい。

問2 次の文章を読んで以下の(1)～(5)に答えなさい。ただし、文章中に示されていない反応は無視でき、各物質は理想気体として振る舞うものとする。また、気体定数を R 、標準圧力を P° とする。

二酸化窒素は次の反応①を経て四酸化二窒素を形成する。



体積 V が可変の真空容器に物質 n_0 の純粋な二酸化窒素のみを入れ、温度 T 、圧力 P を一定に保って反応を進行させることを考える。反応①の進行によって生じる混合気体のギブズエネルギー G およびその全微分は、それぞれ次の式②、③のように表される。

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad \text{②}$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{③}$$

ただし、 S は混合気体のエントロピー、 μ_i ($i = \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}_4$)は成分 i の化学ポテンシャル、 n_i は成分 i の物質質量である。さらに、化学ポテンシャル μ_i は次の式④のように表される。

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad \text{④}$$

ただし、 μ_i^* は温度 T において成分 i が純物質として存在するときの標準化学ポテンシャル、 P_i は成分 i の分圧である。したがって、(A)定温・定圧条件下ではギブズエネルギーは分圧のみの関数となる。

(B)式③、④より平衡条件は、温度 T における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を用いて次の式⑤のように表される。

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4} P^\circ}{P_{\text{NO}_2}^2} \quad \text{⑤}$$

よって、平衡定数 K は次の式⑥のように定義され、(C)その値から平衡時の四酸化二窒素の物質質量 n_{eq} を計算することができる。

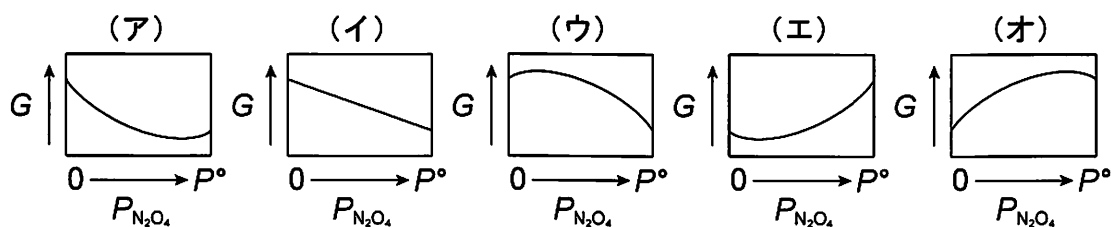
$$K \equiv \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad \text{⑥}$$

- (1) 表1に示す二酸化窒素と四酸化二窒素の標準モル生成エンタルピーおよび標準モルエントロピーの値から温度300 Kにおける反応①の標準反応エンタルピーおよび標準反応エントロピーを有効数字3桁で、標準反応ギブズエネルギーを有効数字2桁で、それぞれ符号に注意して単位もつけて求めなさい。

表 1. 300 K における標準モル生成エンタルピーおよび標準モルエントロピー

	標準モル生成エンタルピー kJ mol^{-1}	標準モルエントロピー $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{NO}_2(\text{g})$	33.2	240
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	9.2	304

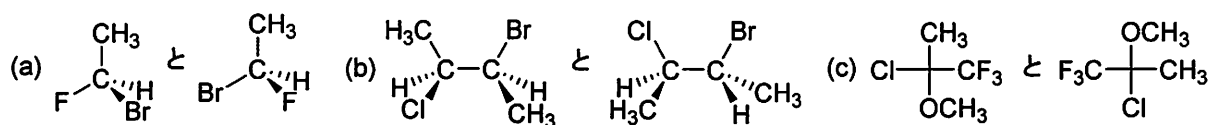
- (2) 分圧 P_{NO_2} と $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ を、 P° 、 P 、 n_0 、 $n_{\text{N}_2\text{O}_4}$ のうちから必要なものを用いてそれぞれ表しなさい。
- (3) ある温度における二酸化窒素と四酸化二窒素の標準モル生成ギブズエネルギーはそれぞれ、 54.5 kJ mol^{-1} 、 $113.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった。下線部(A)に関して、標準圧力下、この温度における混合気体のギブズエネルギー G と四酸化二窒素の分圧 $P_{\text{N}_2\text{O}_4}$ の関係の概形を表した図として適切なものを次の(ア)～(オ)から1つ選び記号で答えなさい。



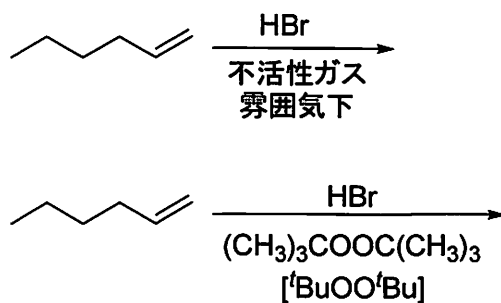
- (4) 下線部(B)に関して、式③、④より式⑤を導きなさい。
- (5) 下線部(C)に関して、 n_{eq} を P° 、 P 、 n_0 、 K のうちから必要なものを用いて表しなさい。導出過程も示しなさい。

問1 次の(1)～(3)に答えなさい。

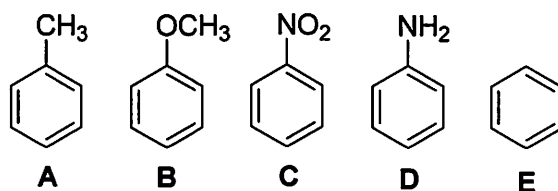
(1) 次の (a)～(c) の2つの化合物は互いにエナンチオマー、ジアステレオマー、あるいは同一分子のいずれであるかを答えなさい。光学活性化合物については立体中心の立体配置(*R*, *S*)を(不斉炭素の近くに)示しなさい。



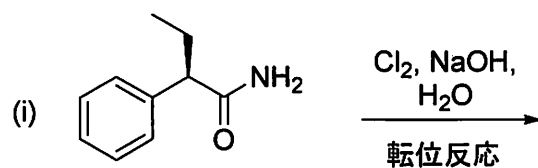
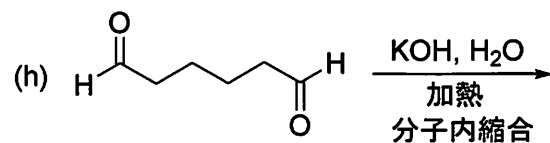
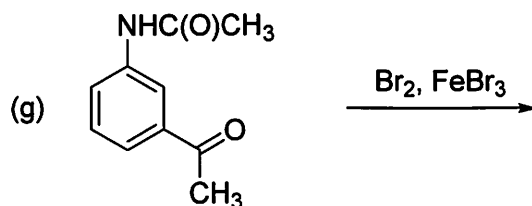
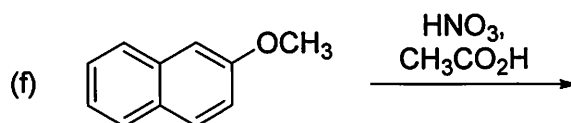
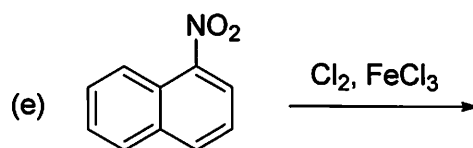
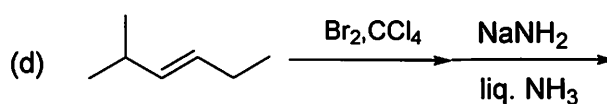
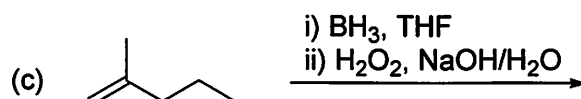
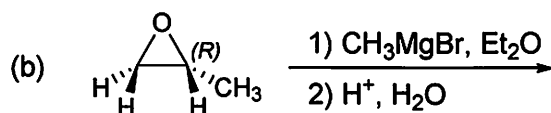
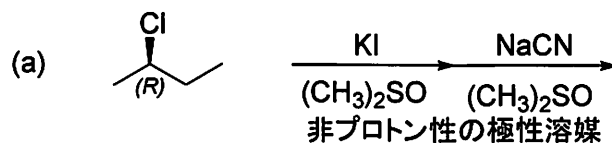
(2) 1-へキセンと臭化水素との反応を、(a) 不活性ガス雰囲気下で実施する場合と (b) $t\text{BuOO}t\text{Bu}$ の様な過酸化物の存在下で実施する場合では、主生成物が異なる。この理由を反応機構により説明しなさい。



(3) 次のベンゼン誘導体 **A**～**D** 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。また化合物 **A**～**E** を相対反応速度が大きいものから順に並べなさい。



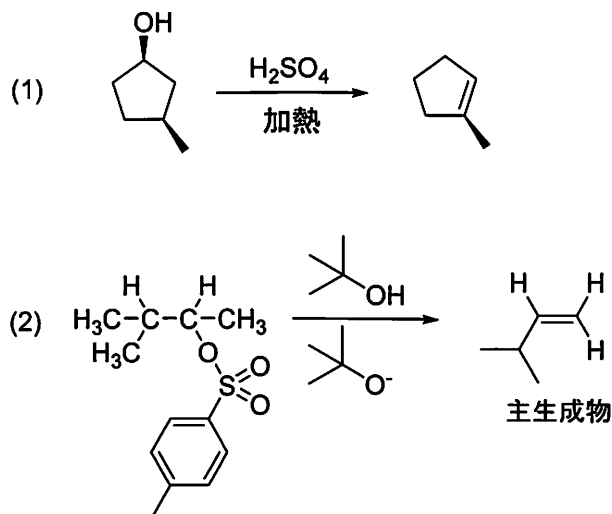
問2 以下の合成反応 (a)~(i) で主に生成する有機化合物の構造式を書きなさい。
 なお、各段階の反応は完全に進行するものとする。生成物の立体化学に注意して記載すること。



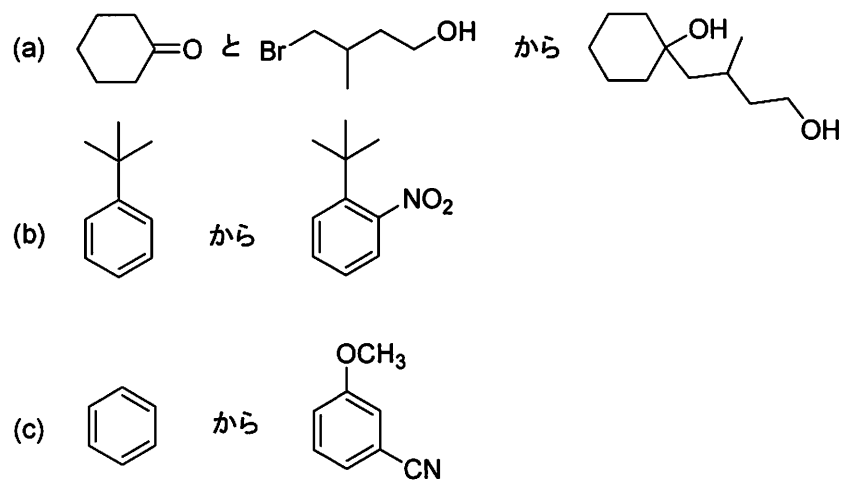
3

(その3)

問3 次の反応 (1)、(2) の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。

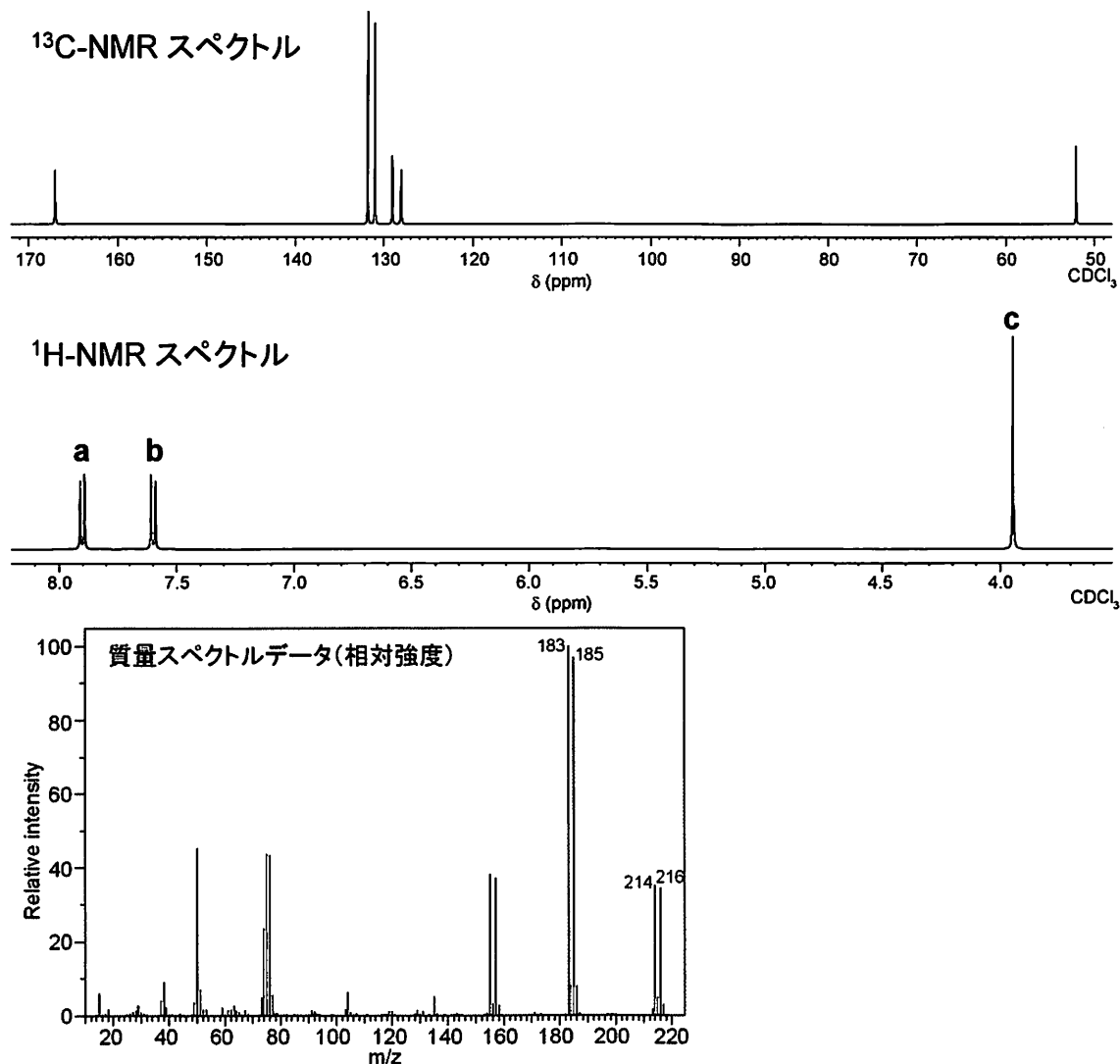


問4 以下の (a)～(c) に示す出発物質から目的物を合成する反応式を書きなさい。
ただし、一段階の反応とは限らない。



3 (その4)

問5 ベンゼンの二置換体であるエステル **X** の ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR、および質量スペクトルを下に示した。 ^1H -NMR スペクトルで観測された **a**~**c** のシグナルの積分強度比は **a:b:c** = 2:2:3 であった。また **a** および **b** のシグナルで観測されたカップリングはいずれも約 8 Hz であった。次の(1)~(3)に答えなさい。



- (1) ^1H -NMR スペクトルで観測されるシグナル **a** および **b** はベンゼン環由来と考えられる。これらのシグナルが示すカップリングと積分強度比、および ^{13}C -NMR スペクトルから、ベンゼン環の 2 つの置換基は、オルト位、メタ位、パラ位のうちどれと考えられるかを書きなさい。
- (2) エステル **X** の構造式を書きなさい。
- (3) ^{13}C -NMR スペクトルにおいて、167 ppm 付近に観測されるシグナルを与える炭素原子を、(2) で書いた構造式の中に○で囲んで示しなさい。