

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（冬季入試）

化学専門問題
(9 : 30 ~ 11 : 00)

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（2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。
- ◎ 化学専門問題は、以下の3分野より各1問、合計3問出題されています。
 - 無機・分析化学（問題 $\boxed{1}$ ）
 - 物理化学（問題 $\boxed{2}$ ）
 - 有機化学（問題 $\boxed{3}$ ）受験生は3問中から2問を選択して解答して下さい（2問以上解答してはいけません）。
- ◎ 答案用紙1枚に1問ずつ解答して下さい。答案用紙の受験科目欄に「化学」と記入し、問題番号欄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「裏面記載有」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。

銅(I)塩は水溶液中で不安定で、自発的に(ア)不均化反応が進行する。一方で、銅(II)塩は、配位子置換活性な安定化学種として様々な(イ)常磁性金属錯体を与える。 Cu^{2+} を含む水溶液に NaOH を加えると、青白色の **a** が沈殿し、さらに得られた沈殿を加熱脱水すると、黒色の **b** が生じる。また、**a** に対して過剰量のアンモニア水を加えると深青色の **c** が生じる。 Cu^{2+} の水溶液に過剰の濃塩酸を加えると、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 錯体を与える。 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 錯体は対イオンに依存して様々な固体構造が知られており、例えば(ウ) $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$ 中の $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ は歪んだ四面体構造である。

(1) 文中の **a** ～ **c** に当てはまる適切な銅化合物を化学式で答えなさい。

(2) 下線部(ア)について、希硫酸水溶液中で酸化銅(I)が不均化する化学反応式を書きなさい。また、この反応式を用いて不均化反応について100字程度で説明しなさい。

(3) 下線部(イ)について、室温における $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 錯体の有効磁気モーメントの値と比較して、大きな磁気モーメントを示すと推測される金属錯体を次の化合物群からすべて選んで答えなさい。ただし、en はエチレンジアミンとする。

化合物群： $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 、 $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

(4) 下線部(ウ)について、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 錯体は通常为正四面体構造から歪んだ形状を有する。この理由について、d 軌道の結晶場分裂の変化の様子を図示して、100字程度で説明しなさい。

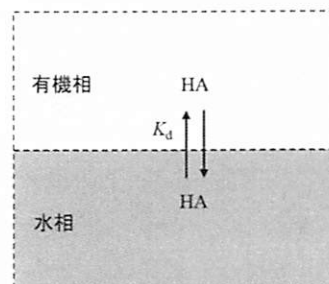
問2 金属鉄の単位格子は室温では体心立方構造の α -Fe となる。温度を上げると、約 900 °C で面心立方構造の γ -Fe に変化する。それぞれの結晶の中で一つの原子からみて最も近い位置にある原子を最近接原子、2 番目に近い位置にある原子を第二近接原子とよぶ。以上の事柄を踏まえ、次の(1)～(3)に答えなさい。鉄の原子量は 55.8 とし、鉄原子の半径は温度の上昇で変化しないものとする。また、鉄原子は互いに接触しているものとする。必要に応じて以下の数値を使ってもよい。

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

- (1) 金属は高い導電性を持つ。バンド構造の理論を用い、その理由を 100 字程度で説明しなさい。
- (2) 次の(a)～(c)の下線部の数値が正しいか誤っているか答えなさい。また、誤っているものについては正しい数値を理由とともに示しなさい。
- (a) 単位格子に含まれる原子の数を比べると、 α -Fe は γ -Fe の 1/2 倍である。
- (b) 単位格子の一辺の長さを比べると、 α -Fe は γ -Fe の $\sqrt{1/2}$ 倍である。
- (c) 第二近接原子の数を比べると、 α -Fe は γ -Fe の 2/3 倍である。
- (3) 質量 1 g の α -Fe と γ -Fe を比べると、 γ -Fe の体積は α -Fe の体積の何倍になるか。有効数字 2 桁で答えなさい。計算過程も示しなさい。

1 (その3)

問3 水相と有機相における一価有機酸 HA の分配を考える (右図)。HA の分配係数を K_d とし、水相における HA の酸解離定数を K_a とする。分配比 D は水相の HA 化学種の全濃度に対する有機相の HA 化学種の全濃度の比で定義される。ここで、溶質 X の全濃度は、水相または有機相 1 L 中に含まれる X の総物質質量 (電離したものを含む) を表す。このとき、以下の (1) ~ (4) に答えなさい。ただし、水の自己プロトシスは無視できるものとし、活量係数は 1 とする。水相および有機相の HA モル濃度をそれぞれ $[HA]_{aq}$ および $[HA]_{org}$ とするとき、以下の関係が成り立つ。



HA の分配を表す概念図。HA の電離は図示していない。

$$K_d = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}}$$

- (1) 分配比 D を K_d 、 K_a 、および水相の水素イオン濃度 $[H^+]_{aq}$ を用いて表しなさい。導出過程も示しなさい。
- (2) (1) で K_a に比べて $[H^+]_{aq}$ が無視できるほど小さいとき、 D の常用対数 $\log D$ を K_d 、 K_a 、および水相の pH を用いて表しなさい。導出過程も示しなさい。
- (3) 横軸を pH、縦軸を $\log D$ として、グラフの概形を描きなさい。グラフの曲線で直線に漸近する部分がある場合は、その傾きを答えなさい。
- (4) $\log K_d = 1.9$ 、 $pK_a = 4.2$ のとき、有機相の HA の全濃度と水相の HA の全濃度が等しくなるような pH の値を求めなさい。導出過程も示しなさい。

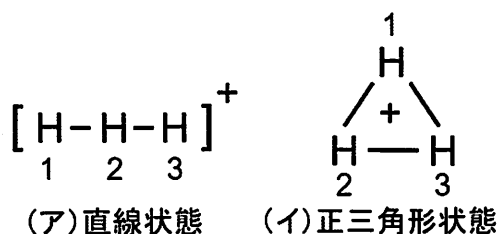
問1 ヒュッケル法による H_3^+ の分子軌道計算に関する以下の(1)～(5)に答えなさい。ただし、 i 番目の水素原子の $1s$ 軌道の規格化された波動関数を ϕ_i ($i = 1, 2, 3$)、クーロン積分を α 、共鳴積分を β とし、 $\beta < 0$ とする。

(1) H_3^+ の分子軌道 ψ を次の式で近似する。

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

ただし、 c_1, c_2, c_3 は実数である。この近似法の名称を答えなさい。

(2) H_3^+ の構造として、下図に示す直線状態と正三角形状態の2つが考えられる。軌道エネルギーを ε とし、(ア) 直線状態と (イ) 正三角形状態の H_3^+ に関する永年行列式を書きなさい。



(3) (ア) 直線状態の H_3^+ についての永年行列式を解き、軌道エネルギーを求めなさい。また、係数 c_1, c_2, c_3 を決定することで、最もエネルギー準位が低い軌道に対する規格化された分子軌道 ψ を求めなさい。

(4) (イ) 正三角形状態の H_3^+ についての永年行列式を解き、軌道エネルギーを求めなさい。また、係数 c_1, c_2, c_3 を決定することで、最もエネルギー準位が低い軌道に対する規格化された分子軌道 ψ を求めなさい。必要であれば次の式を用いて良い。

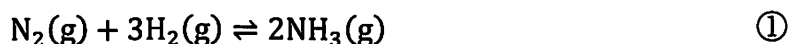
$$x^3 - 3x + 2 = (x - 1)^2(x + 2)$$

(5) (ア) 直線状態と (イ) 正三角形状態の全電子エネルギーを求めることで、 H_3^+ はどちらの状態が安定なのか示しなさい。

2 (その2)

問2 次の文章を読んで、以下の(1)～(5)に答えなさい。ただし、各気体は理想気体として振る舞い、気体定数を R 、標準圧力を P° とする。

次に示すアンモニアの合成反応①について考える。



体積可変の真空容器に1 molの窒素と3 molの水素を入れ、触媒存在下、温度 T と圧力 P を一定に保って静置したところ、 α molの窒素が反応して平衡に達した。このとき、標準圧力 P° を基準として圧平衡定数 K_p と α の関係は次の式②のように表される。

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\circ)(P_{\text{H}_2}/P^\circ)^3} = \boxed{\text{a}} \quad \text{②}$$

ここで、 P_i ($i = \text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3$)は成分 i の分圧である。温度 T における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ を用いると、平衡条件は次の式③のように表される。

$$K_p = \boxed{\text{b}} \quad \text{③}$$

よって、 $\Delta_r G^\circ$ が既知であれば、式②と③の比較から α の値を計算することができる。

これに対し、モル分率を用いた平衡定数 K は次の式④のように表される。

$$K = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2}x_{\text{H}_2}^3} \quad \text{④}$$

ここで、 x_i は成分 i のモル分率である。 K_p は圧力 P に依存しないことから、 K の圧力依存性は次の式⑤のように表される。

$$\frac{K}{K_p} = \boxed{\text{c}} \quad \text{⑤}$$

したがって、圧力 P の上昇により α の値は $\boxed{\text{ア}}$ 。

一方、標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ の温度依存性は、標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ を用いて次のギブズーヘルムホルツの式⑥で表される。

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right)_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad \text{⑥}$$

$T = 300 \text{ K}$ におけるアンモニアの標準モル生成エンタルピーは $\Delta_f H_{\text{NH}_3}^\circ = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるから、標準圧力下、 $\Delta_f H_{\text{NH}_3}^\circ$ の温度変化が無視できるほど小さい温度範囲において、温度 T の上昇により α の値は $\boxed{\text{イ}}$ 。

- (1) 温度 300 K における窒素、水素、アンモニアの標準モルエントロピーは、それぞれ $192 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $193 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、アンモニアの標準モル生成エンタルピーは -46 kJ mol^{-1} である。温度 300 K における反応①の標準反応ギブズエネルギーを有効数字2桁で、単位もつけて求めなさい。計算過程も示しなさい。

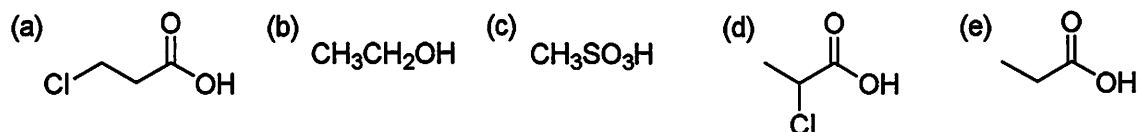
2

(その3)

- (2) 、に当てはまる数式を R 、 P° 、 T 、 P 、 α のうちから必要なものを用いて答えなさい。導出過程も示しなさい。
- (3) に当てはまる数式を R 、 P° 、 T 、 P 、 $\Delta_r G^\circ$ のうちから必要なものを用いて答えなさい。
- (4) ・には「増加する」、「変わらない」、「減少する」のいずれかの語句が当てはまる。適当な語句をそれぞれ答えなさい。
- (5) 標準圧力下、 165°C における反応①の圧平衡定数は $K_p = 3.0$ である。このとき、 α を有効数字2桁で求めなさい。必要であれば、 $\sqrt{13} = 3.6$ を用いてよい。計算過程も示しなさい。

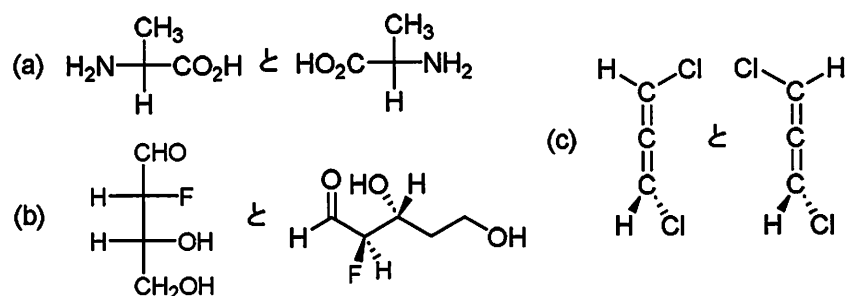
問1 次の(1)～(4)に答えなさい。

(1) 以下の(a)～(e)の5つの化合物を酸性度が強い方から順番に並べなさい。またその理由を100字程度で説明しなさい。



(2) 2分子求核置換($\text{S}_{\text{N}}2$)反応では、脱離基のついた炭素原子の周囲の構造が求核攻撃の速度に大きな影響を及ぼす。ハロアルカンの相対反応性の傾向は第2級アルキル基 $\ll$ 第1級アルキル基で、3級のハロアルカンでは $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応はほとんど起こらない。この理由を「協奏反応」、「求核剤」、「脱離基」の3つの用語を用いて、150字程度で説明しなさい。

(3) 次の(a)～(c)の3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。

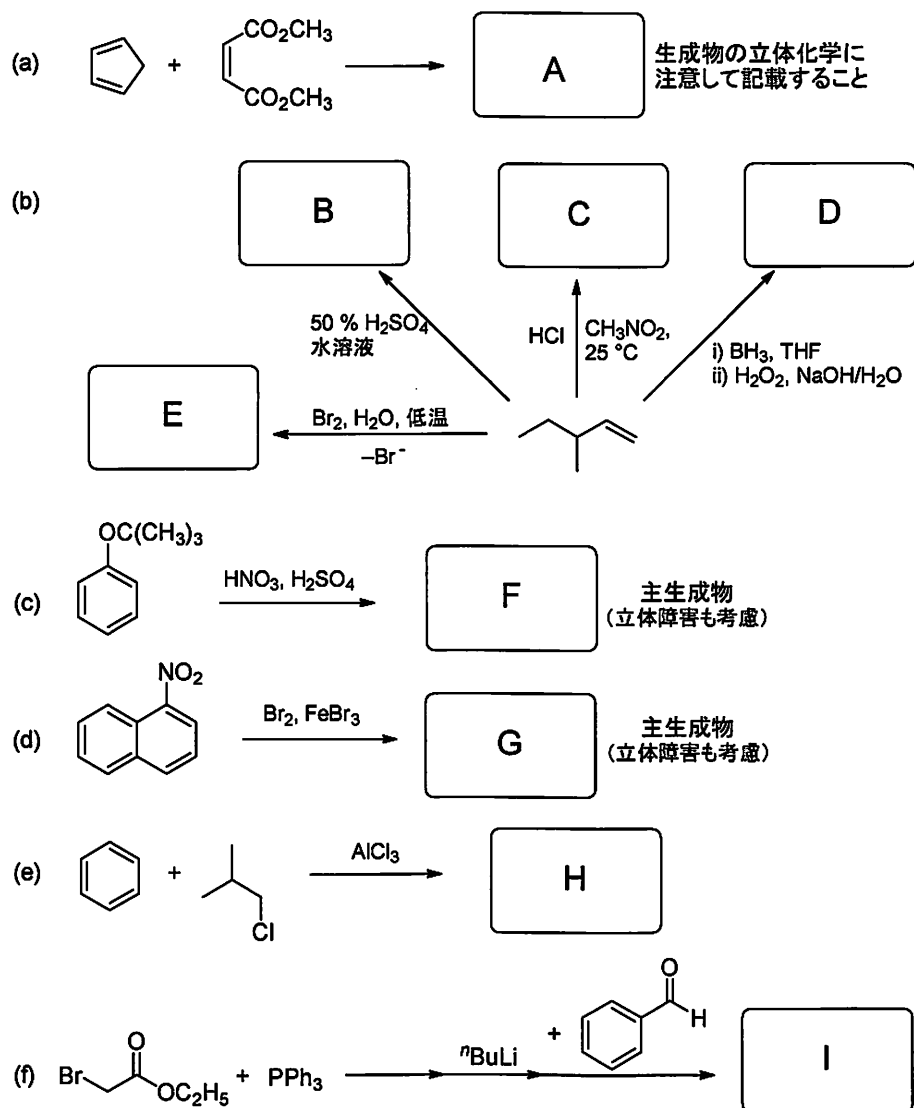


(4) 次の(a)～(c)の3つの置換シクロヘキサン誘導体について、それぞれ最も安定な立体配座を書きなさい。(a) エチルシクロヘキサン、(b) *trans*-1-クロロ-4-メチル-シクロヘキサン、(c) *cis*-1-*tert*-ブチル-4-メチルシクロヘキサン

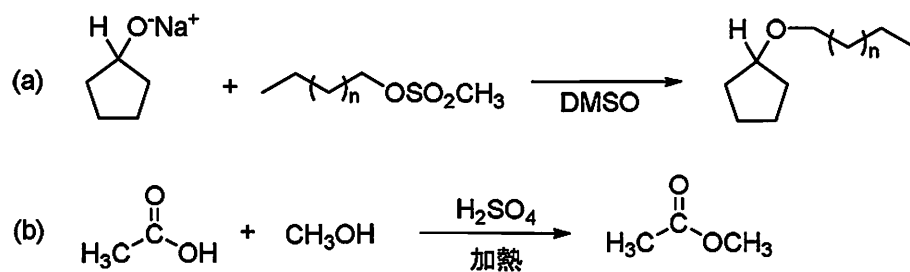
3

(その2)

問2 次の反応 (a)~(f) の A~I に当てはまる主生成物の構造式を書きなさい。なお、(c)~(e) については、芳香族求電子置換反応は1箇所のみ起こると考える。



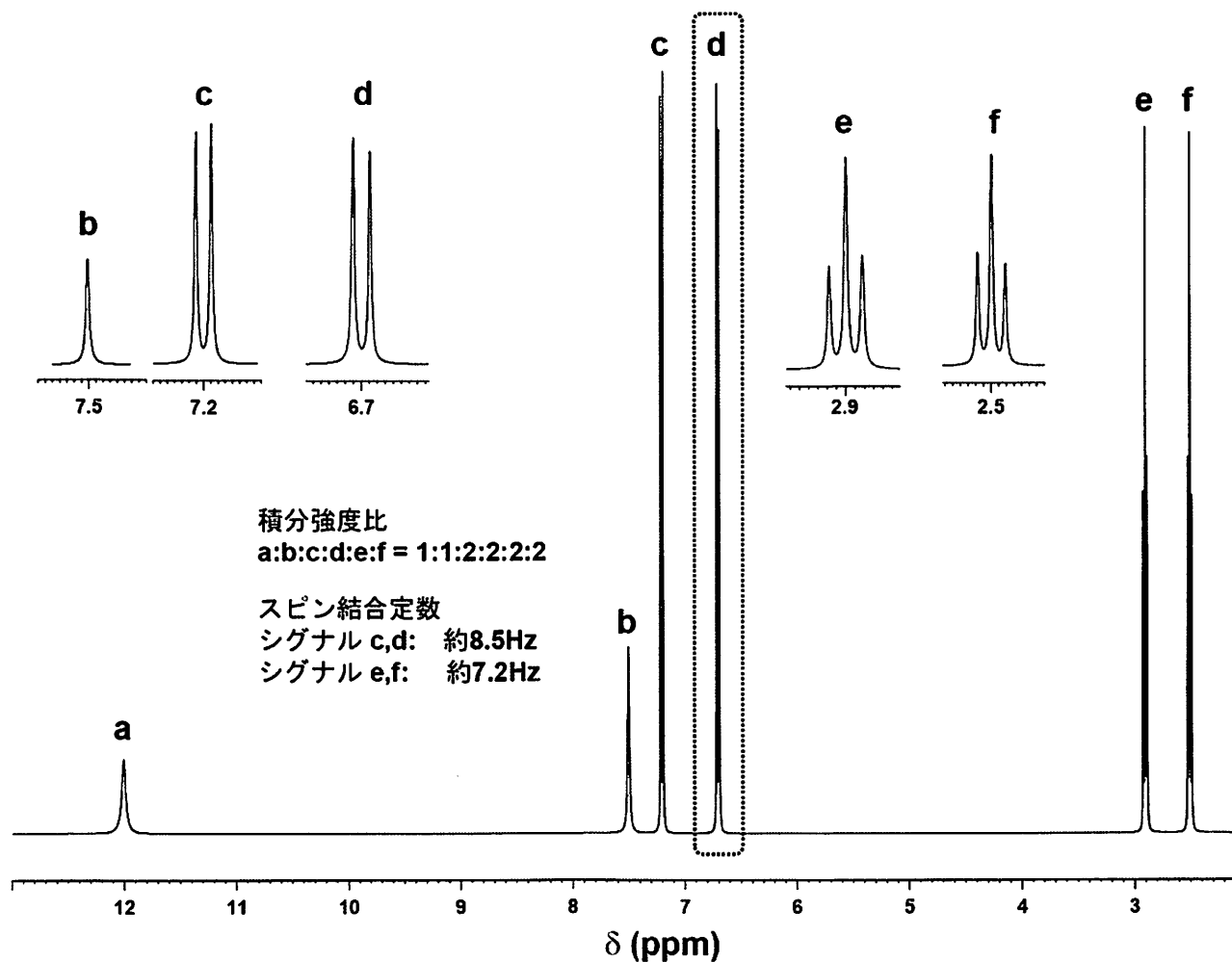
問3 次の反応 (a)、(b) の反応機構を曲がった矢印を用いて書きなさい。



3

(その3)

問4 分子式が $C_9H_{10}O_3$ である化合物 X の重クロロホルム中の 1H -NMR スペクトルを下に示した。NMR スペクトル中のシグナル b~f の拡大図、スピン結合定数、および積分強度比も示してある。次の (1)、(2) に答えなさい。



(1) 化合物 X の構造式を書きなさい。

(2) 1H -NMR スペクトル上で [] で囲んだシグナル d を与える水素原子の位置を、(1) で書いた構造式の中に記号をつけて示しなさい。

問 1

出題意図：銅錯体に関する化合物の酸化還元状態や d 軌道のエネルギー準位に着目し、反応性、磁性、構造に関する理解度を問う問題である。

模範解答：

(1) a: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ b: CuO c: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ または $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$

(3) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

問 2

出題意図：鉄をはじめとする金属のバンド構造と導電性、および金属鉄の構造と体積に関する理解度を問う問題である。解答だけでなく計算過程も重視して評価する。

模範解答：

(2) (a) 正

(b) 誤 (正しい値 $\sqrt{2/3}$)

(c) 誤 (正しい値 1)

(3) 0.92

問 3

出題意図：水相と有機相における一価有機酸の分配反応、および分配比の pH 依存性に関する理解度を問う問題である。解答だけでなく計算過程も重視して評価する。

模範解答：

$$(1) D = \frac{K_d}{1 + (K_a/[\text{H}^+]_{\text{aq}})}$$

$$(2) \log D = \log K_d - \log K_a - \text{pH}$$

$$(4) \text{pH} = 6.1$$

問 1

出題意図： H_3^+ の分子軌道計算を例として、分子の電子状態の量子力学的な取り扱いやヒュッケル法による電子状態計算の理解度を問う問題である。解答だけでなく計算過程も重視して評価する。

模範解答：

(1) LCAO 近似

(2) (ア)

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

(イ)

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

(5) 全電子エネルギーは、直線状態： $2(\alpha + \sqrt{2}\beta)$ 、正三角形状態： $2(\alpha + 2\beta)$ であり、正三角形状態の方が安定である。

問 2

出題意図：アンモニアの合成反応における化学平衡を例として、化学量論的計算の習熟度や、標準反応エンタルピーや標準反応ギブズエネルギー、平衡定数に関する熱力学的な理解度を問う問題である。解答だけでなく計算過程や導出過程も重視して評価する。

模範解答：

$$(3) K_p = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right)$$

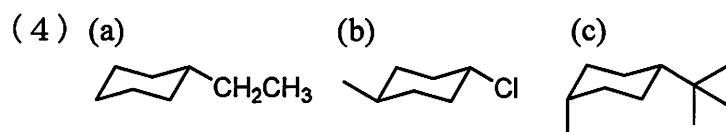
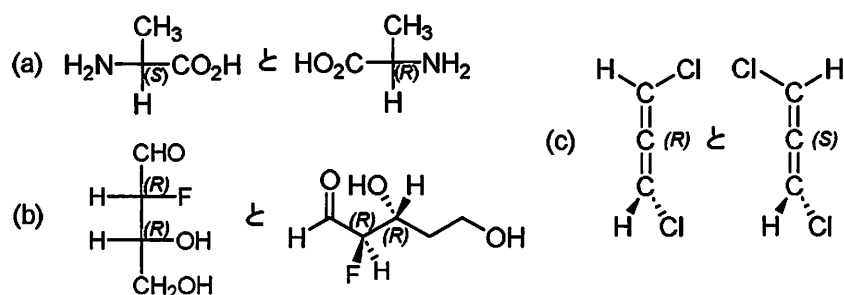
(4) ア：増加する、イ：減少する

問 1

出題意図：有機化合物の構造や性質など、有機化学における基礎事項の理解度を問う問題である。

模範解答：

(3)



問 2

出題意図：アルケンや芳香族化合物等の代表的な有機反応に関する出題で、基本的な反応形式の理解度を問う問題である。

問 3

出題意図：有機反応の基本的な反応機構を問う問題で、最終的な解答だけでなく、過程も考慮して評価する。

問 4

出題意図：有機構造解析、特に NMR スペクトルによる有機化合物の構造解析に関する基礎事項の理解度を問う問題である。