

2026年4月入学

大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程

物質基礎科学コース

試験問題 <一般入試>

専 門 科 目

志望する教育研究分野に関連した科目

### 注意事項

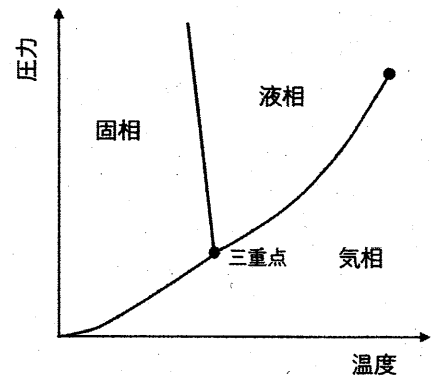
- 1 解答はじめの合図があるまでは、注意事項を読むだけで、問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊、解答用紙は2冊、下書き用紙は2枚です。
- 3 第1問と第2問のうち、志望する教育研究分野の指定する下記の問題を選択して解答してください。  
理論計算化学：第1問  
無機化学：第2問
- 4 選択しなかった問題の解答用紙は、試験30分後に回収します。選択しなかった解答用紙の1枚目には大きく×印をしてください。
- 5 選択した問題のすべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 6 各問題の解答は、それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 7 解答用紙のホッチキスは、外さないでください。
- 8 試験終了後、問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

2026年4月入学  
 大学院環境生命自然科学研究科 博士前期課程 物質基礎科学コース  
 試験問題 <一般入試>

【試験科目：専門科目（志望する教育研究分野に関連した科目）】

第1問 次の問題1～4に答えよ。

問題1 ある一成分系純物質 A について、右の状態図（圧力-温度相図）を考える。固相・液相・気相の三相が平衡に共存する三重点を有し、固相-液相の融解線の勾配は負である。物質 A は気相において、広い温度範囲で理想気体状態方程式に従うものとする。また、固相および液相のモル体積は温度・圧力によらず一定とし、それぞれ  $V_s$ ,  $V_l$  とする（ただし  $V_s > V_l$ ）。三重点の温度と圧力を  $T_{tr}$ ,  $P_{tr}$  とし、三重点における液相から気相へのモル蒸発潜熱を  $L_{tr}$  とする。次の問1～4に答えよ。



問1 三重点温度よりわずかに低い温度  $T < T_{tr}$  で、圧力を三重点圧力より十分に高い領域からゆっくり減少させると、物質 A はどのような相転移を経て気相にいたるか。状態変化の系列を相図の観点から論述せよ。

問2 この物質の固相-液相平衡におけるクラペイロン式を示し、融解線の勾配が負となる理由を、物質 A の体積変化の観点から説明せよ。

問3 三重点近傍において、液相-気相平衡曲線が以下で近似できると仮定する：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{tr}}{T(V_g - V_l)}$$

ただし  $V_g$  は気相のモル体積であり理想気体近似に従うとする。

1 mol の物質 A が三重点の液相から気化するときの蒸気圧曲線の近似式  $P(T)$  を求めよ。（ただし気相を理想気体とし  $V_g \gg V_l$  と近似できるものとする。）

問4 物質 A を気液平衡条件にある一点から断熱的に膨張させたところ、液体から気体に相転移し、その際温度が低下した。外部との熱の授受がない断熱膨張において温度が低下した理由を、蒸発潜熱と内部エネルギーの観点から説明せよ。

問題2 温度  $T_1$  の1モルの単原子理想気体が、準静的な操作により最終温度  $T_2$  に変化させられる。操作は次の連続した2段階からなる：

(A) 等温膨張：温度  $T_1$  を保ったまま、体積を  $V_1 \rightarrow V_2$  に変化させる

(B) 定積加熱：体積を  $V_2$  に固定したまま、温度を  $T_1 \rightarrow T_2$  に変化させる

気体定数を  $R$ 、定積モル比熱を  $C_V = \frac{3}{2}R$  とする。次の問1, 2に答えよ。

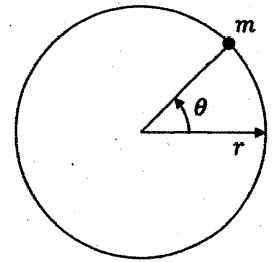
問1 段階(A)と(B)のそれぞれについて、以下の物理量を求めよ。

- ・外界が系に行った仕事  $W$
- ・系が外界から受け取った熱量  $Q$
- ・系の内部エネルギー変化  $\Delta U$

問2 段階(A)および(B)を合わせた過程について、

- ・系（気体）のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{sys}}$
  - ・熱浴（外界）のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{bath}}$
  - ・系+外界（宇宙全体）のエントロピー変化  $\Delta S_{\text{univ}}$
- をそれぞれ求めよ。

問題3 半径  $r$  の円周上のみを自由に運動する粒子を考える。粒子は質量  $m$  をもち、原点を中心とする円周上に拘束されている。粒子の角座標を  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 2\pi$ ) とするとき、系のハミルトニアンは角運動に対する運動エネルギーのみで与えられ、慣性モーメントは  $I = mr^2$  である。



粒子のシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\theta)}{d\theta^2} = E\psi(\theta) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 $\hbar$  はプランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割ったものである。次の問1～4に答えよ。

問1 波動関数  $\psi(\theta) = Ae^{ik\theta}$  は式(1)を満たす。この波動関数に周期境界条件  $\psi(\theta + 2\pi) = \psi(\theta)$  を課したとき、許される波数  $k$  を求めよ。また、対応するエネルギー固有値  $E_k$  を求めよ。

問2 固有状態関数  $\psi_k(\theta)$  を規格化せよ。

問3 角運動量演算子は

$$\hat{L} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}$$

で与えられる。固有状態関数  $\psi_k$  に対する期待値  $\langle \hat{L} \rangle$  と2乗の期待値  $\langle \hat{L}^2 \rangle$  をそれぞれ求めよ。

問4 粒子が外部場によって角運動量を吸収し、状態  $k=0$  から  $k=2$  に遷移したとする。このときエネルギーの増加量  $\Delta E$  を  $I$ ,  $\hbar$  を用いて表せ。さらに、角運動量の増加量  $\Delta L$  も求めよ。

問題4 二原子分子の純回転スペクトルを扱うにあたり、二原子分子の回転を「原子間距離が一定の剛体として回転する」とみなす近似を剛体回転子近似という。この近似のもとでシュレーディンガー方程式を解くと、回転エネルギーは次式で与えられる。

$$E_J = hB J(J+1)$$

ここで、 $J$  は 0 以上の整数である回転量子数、 $h$  はプランク定数である。回転定数  $B$  は次式で定義される。

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

慣性モーメント  $I$  は、質量  $m_1$ ,  $m_2$  の原子からなる二原子分子に対して、換算質量  $\mu$  と原子間距離  $r$  を用いて、 $I = \mu r^2$  と表される。

なお、回転エネルギーの遷移に対する選択則は  $\Delta J = \pm 1$  である。

また、計算の必要に応じて、次の物理定数を用いよ。

プランク定数  $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J s

次の問 1 ~ 6 に答えよ。

- 問 1 HBr, NO, N<sub>2</sub>の3種の分子のうち、回転スペクトルが観測される分子をすべて選び、その理由を述べよ。
- 問 2 換算質量  $\mu$  を、質量  $m_1$  と  $m_2$  を用いた式で表せ。
- 問 3 回転準位  $J \rightarrow J+1$  の遷移に対応する吸収振動数  $\nu$  を  $B$  を用いた式で表せ。
- 問 4 HF分子の原子間距離  $r = 0.9200$  Å を用いて、回転定数  $B$  を求めよ。  
ただし、Hの質量を  $1.673 \times 10^{-27}$  kg, Fの質量を  $3.154 \times 10^{-26}$  kgとする。
- 問 5 <sup>35</sup>Cl<sup>19</sup>F分子の回転スペクトルにおいて、隣接する吸収線の間隔が  $3.080 \times 10^{10}$  Hz で観測された。この吸収線間隔から回転定数  $B$  を求めよ。また、回転準位  $J = 4 \rightarrow 5$  の遷移に対応する吸収振動数を求めよ。
- 問 6 <sup>37</sup>Cl<sup>19</sup>F分子の吸収線間隔は、<sup>35</sup>Cl<sup>19</sup>F分子と比較して狭くなり、線がより密に並ぶ。その理由を説明せよ。

第2問 次の問題1～3に答えよ。

問題1 次の問1～6に答えよ。

問1 第3周期元素の第一イオン化エネルギーは一般に原子番号の増加に伴い増加するが、この傾向に反して減少する場合がある。原子番号の増加に対して第一イオン化エネルギーが極大値をとる第3周期の18族以外の元素を全て指摘してそれぞれ理由を説明せよ。

問2 次の(1)、(2)に答えよ。

(1) フッ素と塩素の電子親和力の大小関係を示し、そのような関係になる理由を説明せよ。

(2) 分極率と分極能の違いについて説明せよ。また、FとIとではどちらの分極能が高いか。

問3  $\text{Na}^+$ と $\text{Ag}^+$ は共に一価の陽イオンであり、イオン半径や水和エンタルピーが互いによく似た値を示す一方で、標準電位は大きく異なる。両者で標準電位が大きく異なる原因について説明せよ。

問4 アルカリ金属の炭酸塩が水溶性であるのに対し、2族元素の炭酸塩は炭酸ベリリウムを除き水に難溶性である理由を説明せよ。

問5 鉛は他の14族元素と異なり、「一部の例外」を除いて酸化数+4よりも+2の状態が安定である。鉛だけ特異な酸化数の傾向を示す理由を説明せよ。また、「一部の例外」に該当する化合物の具体例を答えよ。

問6 dブロック元素の単体の原子化エンタルピーに見られる傾向について述べよ。また、そのような傾向を示す理由を説明せよ。

問題2 以下の問1～3に答えよ。

問1  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  酢酸水溶液 10 mL を  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。滴定量が、① 0 mL, ② 2 mL, ③ 5 mL における溶液の pH を小数点第一位まで求めよ。ただし、酢酸の  $pK_a$  は 4.8 とする。

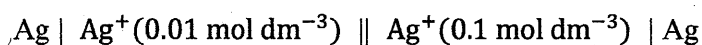
問2  $\text{Cl}^-$  および  $\text{CrO}_4^{2-}$  をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  を含む溶液に  $\text{AgNO}_3$  溶液を少しずつ加えていくと、 $\text{AgCl}$  と  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  のどちらが先に沈殿するか、その理由もわかるように示せ。ただし、 $\text{AgCl}$  と  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  の溶解度積は以下を用いる。

$$K_{\text{sp,AgCl}} = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}, \quad K_{\text{sp,Ag}_2\text{CrO}_4} = 2.4 \times 10^{-12} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

問3 次の(1), (2)に答えよ。ただし、温度  $T = 298 \text{ K}$ , 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ファラデー定数  $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$  とし、各化学種の活量係数は 1 とする。

(1)  $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$  の酸化還元平衡について、起電力  $E$  と  $\text{Ag}^+$  の濃度との関係を示せ。ただし、標準電極電位  $E_{\text{Ag}}^\circ = 0.80 \text{ V}$  とする。

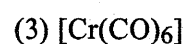
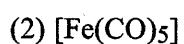
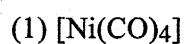
(2) 次の電池の起電力を求めよ。



問題3 一酸化炭素 CO とその遷移金属錯体に関する次の問1～4に答えよ。

問1 一酸化炭素が C $\cdots$ O 間に三重結合性を持つことを、原子価結合法または分子軌道法を用いて説明せよ。

問2 次の(1)～(3)の化学式で表される一酸化炭素と遷移金属との化合物の名称を日本語または英語で答えよ。また、各々の化合物の構造を図示せよ。さらに、各々の化合物中の金属原子が有する d 軌道の分裂の様子と基底状態の電子配置を図示せよ。



問3 CO は分光化学系列において  $\text{NH}_3$  よりも上位に位置する。この理由を配位子場理論に基づいて説明せよ。

問4 CO を含むマンガン(I)錯体  $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CH}_3)]$  と  $\text{PPh}_3$  の反応は 1,1-移転挿入反応で進行する。予想される反応生成物を、その立体構造がわかるように図示せよ。