物理化学

1.

(a)

- ネオン： $U_m = \frac{3}{2} \times 8.31 \times 300 = 3.74\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
- メタン： $U_m = \frac{(3+3)}{2} RT = 3RT = 7.48\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$
- CO2： $U_m = \frac{(3+2)}{2} RT = 3RT = 6.23\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

(b) $\Delta U = Q - W = 100 - 30 = 70\ \mathrm{kJ}$

(c) $\Delta U = Q - W = 0 = C_V \Delta T \quad \therefore\ \Delta T = 0$

2.

(a)

$$\varepsilon = \frac{E}{V} = \frac{0.9}{1.0} = 0.9$$

$$16\varepsilon(1-\varepsilon) = 1.44$$

$$V - E = 0.1\ \mathrm{eV} = 0.1 \times 1.602 \times 10^{-19} = 1.602 \times 10^{-20}\ \mathrm{J}$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 \times 1.673 \times 10^{-27} \times 1.602 \times 10^{-20}}}{1.055 \times 10^{-34}} = 6.94 \times 10^{10}\ \mathrm{m^{-1}}$$

$$2\kappa L \sim 2 \times 6.94 \times 10^{10} \times 1.0 \times 10^{-11} = 1.39$$

$$T_H = 1.44 \times e^{-1.39} \sim 0.36$$

2(b)

$$\frac{T_D}{T_H} = e^{-2L(\kappa_D - \kappa_H)} = e^{-2L\left(\sqrt{2}\kappa_H - \kappa_H\right)}$$

$$2\kappa_H L \sim 13.9$$

$$\therefore T = \frac{T_D}{T_H} = e^{-13.9\left(\sqrt{2}-1\right)} \sim 3.2 \times 10^{-3}$$

3.

(a) 反応熱は反応経路によらず初状態と終状態だけで決まるという法則。

(b) 高熱源と低熱源の間で働く理想的な可逆熱機関のサイクル。

(c) 中間生成物を経て段階的に進行する反応

(d) 物質中の電子の運動を議論する際、原子核は電子に比べて非常に遅く運動するため、原子核を固定して扱う近似

２０２６年度　岡山理科大学大学院　修士課程一般入試（Ｉ期）

理工学研究科 自然科学専攻 物質科学コース（解答用紙）

専門科目〔分析化学〕　１／１

１．

（a）$1.8 \times 10^{-5} = x^2 / 0.200$　$x = 1.89736\cdots \times 10^{-3}$　pH = 2.72

（b）$K_b = 1.0 \times 10^{-14} / (1.8 \times 10^{-5}) = 5.5555\cdots \times 10^{-10} ≒ 5.6 \times 10^{-10}$　$5.6 \times 10^{-10} = x^2 / 0.400$　$x = 1.49666\cdots \times 10^{-5}$ pOH = 4.82487…≒4.82　pH = 14.00 – 4.82 = 9.18

（c）$pK_a = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.7447\cdots ≒ 4.74$　pH = 4.74 + log (0.200 / 0.100) = 5.0410…≒5.04

（d）$[CH_3COO^-] = (0.200 \times 50.0 – 1.0 \times 2.0) / (50.0 + 2.0) = 8.0 / 52.0$　$[CH_3COOH] = (0.100 \times 50.0 + 1.0 \times 2.0) / (50.0 + 2.0) = 7.0 / 52.0$　pH = 4.74 + log (8.0 / 7.0) = 4.79799…≒4.80

（e）$[CH_3COO^-] = 0.200 \times 50.0 / (50.0 + 2.0) = 10.0 / 52.0$　$[CH_3COOH] = (0.100 \times 50.0 + 1.0 \times 2.0) / (50.0 + 2.0) = 7.0 / 52.0$　pH = 4.74 + log (10.0 / 7.0) = 4.89490…≒4.89

（f）$[OH^-] = (1.0 \times 20.0 – 0.100 \times 50.0) / (50.0 + 20.0) = 15 / 70.0$　pOH = 0.66900…≒0.67　pH = 14.00 – 0.67 = 13.33

２．

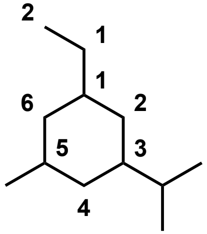
（a）反応が化学量論的である．目的成分の 99.99%以上が反応し，反応が定量的である．反応速度が大きい．副反応がない．終点で溶液の性質が明瞭に変化する．当量点と終点が一致または補正できる．

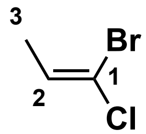
（b）純度が 99.99%以上である．乾燥操作により一定組成となり安定である．分子量または式量が大きい．

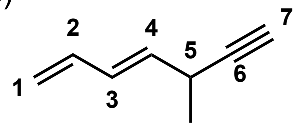
（c）組成が一定である．安定であり，吸湿や揮散を起こさない．式量が大きく，目的成分の組成比が小さい．

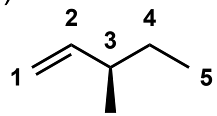
（d）希薄溶液から沈殿を生成させる．よくかきまぜながら，低濃度の沈殿剤をゆっくり加える．熱い溶液から沈殿を生成させる．金属イオンの沈殿生成は，できるだけ低い pH で行う．

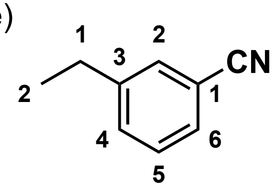
受験番号	総点

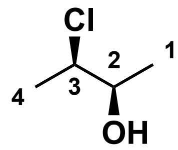
1. (a)


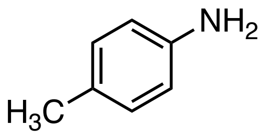
(b)


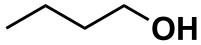
(c)


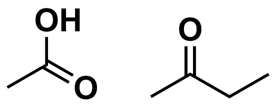
(d)


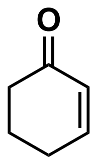
(e)


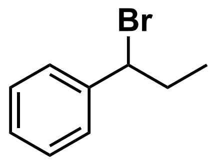
(f)


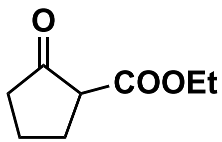
2. (a)


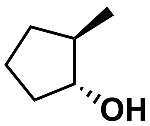
(b)


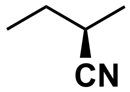
(c)


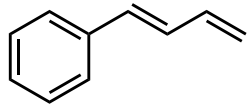
(d)


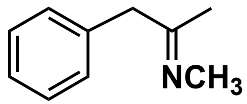
(e)


(f)


(g)


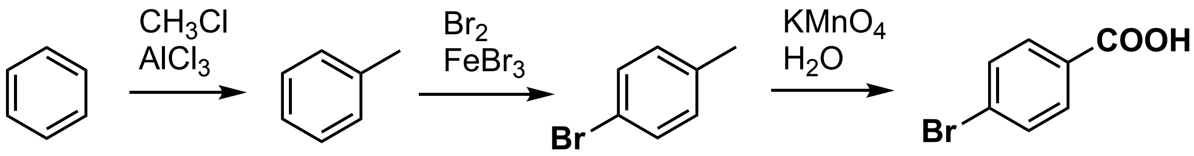
(h)


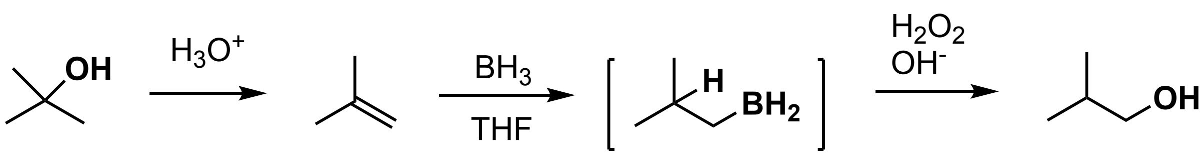
(i)


(j)


3. (a) 反応Aで生成するカルボカチオンは第１級であり，安定な第２級カルボカチオンへ変化するため.

(b) Friedel-Craftsアシル化反応を利用して，エチルケトンを導入し，その後，還元することで目的物を得ることができる.

4. (a)


(b)


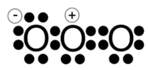
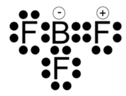
２０２６年度　岡山理科大学大学院　修士課程一般入試（Ⅰ期）

理工学研究科 自然科学専攻 物質科学コース（解答用紙）

専門科目〔無機化学〕　１／１

1.　以下の(a)～(c)の問いに答えよ．

(a)　次の(ア)～(ウ)の分子またはイオンのルイス構造を描け．その際，H を除くすべての元素がオクテット則を満たすようにし，形式電荷も記入せよ．

（ア） 　（イ） 　（ウ） 

(b)　次の(ア)～(ウ)の物質の各組において，共有結合性の高い物質を選び記せ．

（ア）$BeCl_2$　（イ）AgCl　（ウ）ZnO

(c)　次の(ア)～(ウ)の分子について，極性がある場合は○を，極性が無い場合は×を，それぞれ記せ．

（ア）H_2O（○）　（イ）CO_2（×）　（ウ）*cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$（○）

2.　右の図は，原子番号 3～12 の元素における第 1 イオン化エネルギーの変化を示したものである．これを参考に，以下の(a)および(b)の問いに答えよ．

(a)　Li から Ne にかけて，原子番号が大きくなるにつれて第 1 イオン化エネルギーは増加する．この理由を，原子構造の観点から説明せよ．

（解答）Li～Ne にかけては原子番号の増加に伴い、原子核中の陽子数は増加する。一方、内殻電子数は変化せず、同じ電子殻に属する電子による遮蔽効果は完全ではないため、有効核電荷は次第に増大する。その結果、最外殻電子は原子核により強く引き付けられ、電子を取り去るために必要なエネルギーが大きくなる。このため、Li から Ne に向かって第 1 イオン化エネルギーは全体として増加する。

(b)　Be→B および N→O の間では，第 1 イオン化エネルギーが減少する．この理由を，それぞれ電子配置の違いに着目して説明せよ．

（解答）Be は電子配置が $1s^22s^2$ であり、2s 軌道が完全に満たされた安定な状態にある。一方、B では電子配置が $1s^22s^22p^1$ となり、イオン化される電子は、2s 電子よりもエネルギーが高く、原子核への浸透性が低い 2p 電子である。このため、原子核からの引力が相対的に弱く、電子は取り去られやすい。よって、Be から B に移ると第 1 イオン化エネルギーは低下する。また、N は $1s^22s^22p^3$ の電子配置をとり、3 つの 2p 軌道がそれぞれ 1 個ずつ電子をもつ半充填状態であり、交換エネルギーの効果によって安定化されている。一方、O では電子配置が $1s^22s^22p^4$ となり、いずれかの 2p 軌道に電子対が形成される。この電子対では電子間反発が増大するため、電子を 1 個取り去るのが相対的に容易になる。その結果、N から O に移る際に第 1 イオン化エネルギーは減少する。

3.　メタン(CH_4)，アンモニア(NH_3)，水(H_2O)について，以下の(a)～(c)の問いに答えよ．

(a)　上記の 3 分子について，共通する特徴を 3 つ挙げ記せ．

（解答）原則として、以下の①～⑥の内容の内、3 つ含んでいれば正解とする。

①中心原子が第 2 周期元素で構成された共有結合性分子である。

②いずれの分子とも単結合のみから形成される。

③中心原子の周囲には、結合電子対および非共有電子対を合わせて 4 つの電子対が存在する。

④いずれの分子とも四面体構造をとる。

⑤いずれの分子とも電子対反発理論（VSEPR 則）によって分子形を説明できる。

⑥中心原子は sp^3 混成軌道を形成する。

受験番号	総点

(b) 中心元素(C，N，O)と水素との間の結合角は，$CH_4 > NH_3 > H_2O$ の順で小さくなる．この理由を，電子対の配置と反発の観点から説明せよ．

（解答）CH_4、NH_3、H_2O はいずれも中心原子の周囲に 4 つの電子対を有し四面体構造をとるが、非共有電子対の数が異なる。CH_4 では非共有電子対は存在せず、NH_3 では 1 個、H_2O では 2 個存在する。これらの電子対間の反発の大きさは、一般に「非共有電子対-非共有電子対 ＞ 非共有電子対-結合電子対 ＞ 結合電子対-結合電子対」の順に大きい。非共有電子対は結合電子対よりも空間的に広がるため反発が強く、結合電子対をより強く押し縮める。その結果、非共有電子対の数が増えるにつれて結合角は小さくなり、$CH_4 \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2O$ の順に結合角が減少する。

(c) 上記の３分子の点群をそれぞれ記せ．

（解答）CH_4 : T_d，NH_3 : C_{3v}，H_2O : C_{2v}

４．下の図は，NaCl のボルン・ハーバーサイクルである．以下の(a)および(b)の問いに答えよ．

(a) 下記の語句群から適切なものを選び，図中の空欄(①)～(④)に当てはまる語句を記入せよ．

①昇華エネルギー : ΔH_s，②イオン化エネルギー : E_I，③電子親和力 : $-E_A$，④生成熱 : ΔH_f

(b) 図中の数値を用いて，格子エネルギー： $-U_{NaCl}$ (⑤)を計算せよ．ただし，単位は kJ/mol とする．

$$
\begin{aligned}
-U_{NaCl} &= \Delta H_f - E_I + E_A - \Delta H_s - 1/2 D_{Cl\text{-}Cl} \\
&= -411 - 496 + 349 - 108 - 121 \\
&= -787 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}
$$

受験番号	総点

1.

(1) $\dfrac{d}{dx}(4x^3-2x^2+5x+1)=12x^2-4x+5$

(2) $\dfrac{d}{dx}(e^x\log x)=e^x\left(\log x+\dfrac{1}{x}\right)$

(3) $\displaystyle\int_0^3 5x^2dx=\left[\frac{5}{3}x^3\right]_0^3=45$

(4) $\displaystyle\int_1^2 x\log x dx=\left[\frac{1}{2}x^2\log x\right]_1^2-\int_1^2\frac{1}{2}x^2(\log x)'dx=2\log 2-\left[\frac{1}{4}x^2\right]_1^2=2\log 2-\frac{3}{4}$

(5) $\displaystyle\int_0^\infty\frac{1}{1+x^2}dx=\int_0^{\frac{\pi}{2}}\frac{1}{1+\tan^2\theta}\frac{d\theta}{\cos^2\theta}=\int_0^{\frac{\pi}{2}}d\theta=\frac{\pi}{2}$

ただし (5) では $x=\tan\theta$ と変数変換している。そこでは $dx=\frac{d\theta}{\cos^2\theta}$、$1+\tan^2\theta=\frac{1}{\cos^2\theta}$ を利用している。

2. (1) 固有値を λ、単位行列を I としたとき $|A-\lambda I|=0$ を満たす λ を求める。

$$|A-\lambda I|=\begin{vmatrix}5-\lambda & 2\\ 2 & 2-\lambda\end{vmatrix}=(5-\lambda)(2-\lambda)-(2^2)=\lambda^2-7\lambda+6=(\lambda-1)(\lambda-6)=0$$

よって $\lambda=1,6$。

(2) $\lambda=1$ について、固有ベクトルを (x,y) としたとき

$$\begin{pmatrix}5&2\\2&2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}\Leftrightarrow\begin{pmatrix}4&2\\2&1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}4x+2y\\2x+y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix}\Leftrightarrow y=-2x$$

となる。$x=c_1$ とすると、$y=-2c_1$ となる。

$\lambda=6$ について、固有ベクトルを (x,y) としたとき

$$\begin{pmatrix}5&2\\2&2\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=6\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}\Leftrightarrow\begin{pmatrix}-1&2\\2&-4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-x+2y\\2x-4y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\0\end{pmatrix}\Leftrightarrow x=2y$$

となる。$y=c_6$ とすると、$x=2c_6$ と

以上より

$$\vec{x}_1=\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}c_1\\-2c_1\end{pmatrix},\vec{x}_2=\begin{pmatrix}x\\y\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2c_6\\c_6\end{pmatrix}$$

(3)

$$\vec{x}_1\cdot\vec{x}_2=(c_1,-2c_1)\begin{pmatrix}2c_6\\c_6\end{pmatrix}=2c_1c_6-2c_1c_6=0$$

3. (1)

$$\frac{d}{dr}(e^{-ar^2})=-2are^{-ar^2}$$

(2) ガウス積分 $x=r\cos\theta$、$y=r\sin\theta$ と変数変換すると、積分範囲は $0\le r\le\infty$、$0\le\theta\le 2\pi$、ヤコビアン $J=r$ に注意して、

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-a(x^2+y^2)}dxdy=\int_0^\infty\int_0^{2\pi}re^{-ar^2}drd\theta=\int_0^\infty re^{-ar^2}dr\int_0^{2\pi}d\theta=2\pi\int_0^\infty re^{-ar^2}dr$$
$$=2\pi\left[-\frac{1}{2a}e^{-ar^2}\right]_0^\infty=\frac{\pi}{a}$$

ただし、１行目最後から２行目へは (1) の結果を利用している。したがって、$I^2=\frac{\pi}{a}$ より、

$$I=\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ax^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

となる。

受験番号	総点

(1) 原子が中心対称であることから電子の平均位置は常に中心

$$\langle g|\hat{\boldsymbol{\mu}}|g\rangle = \langle e|\hat{\boldsymbol{\mu}}|e\rangle = 0$$

従って

$$E_n^{(1)} = -\langle g|\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\mathbf{F}|g\rangle = -\langle g|\hat{\boldsymbol{\mu}}|g\rangle\cdot\mathbf{F} = 0$$

(2) $\psi_g^{(1)} = -\frac{\langle e|-\hat{\boldsymbol{\mu}}\cdot\mathrm{F}|g\rangle}{E_e-E_g}|e\rangle = \frac{tF}{2\epsilon}|e\rangle$

(3)

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ind}} = \left[\langle g| + \langle g^{(1)}|\right]\hat{\boldsymbol{\mu}}\left[|g\rangle + |g^{(1)}\rangle\right]$$

$$= \langle g|\hat{\boldsymbol{\mu}}|g\rangle + \langle g|\hat{\boldsymbol{\mu}}|g^{(1)}\rangle + h.c. + \langle g^{(1)}|\hat{\boldsymbol{\mu}}|g^{(1)}\rangle \sim \frac{t^2}{\epsilon}F + \frac{\langle e|\hat{\boldsymbol{\mu}}|e\rangle^2}{4\epsilon^2}F^2$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{t^2}{\epsilon}$$

ψ_eの一次補正関数は

$$\psi_e^{(1)} = -\frac{\langle e|\hat{\boldsymbol{\mu}}|g\rangle F}{E_e - E_g}|g\rangle = -\frac{tF}{2\epsilon}|\mathrm{g}$$

なので

$$\boldsymbol{\mu}_{\mathrm{ind},e} = \left[\langle e| + \langle e^{(1)}|\right]\hat{\boldsymbol{\mu}}\left[|e\rangle + |e^{(1)}\rangle\right]$$

$$= \langle e|\hat{\boldsymbol{\mu}}|e^{(1)}\rangle + h.c. + \langle e^{(1)}|\hat{\boldsymbol{\mu}}|e^{(1)}\rangle \sim -\frac{t^2}{\epsilon}F$$

$$\Rightarrow \alpha_e = -\frac{t^2}{\epsilon}$$

(4)

$$\Delta E_{eg}^{(\mathrm{shift})} = (E_e + \Delta E_e) - (E_g + \Delta E_g) = -\frac{1}{2}\alpha_e\mathbf{F}^2 + \frac{1}{2}\alpha\mathbf{F}^2$$

$$= -\frac{1}{2}\left(-\frac{t^2}{\epsilon} + \frac{t^2}{\epsilon}\right)\mathbf{F}^2 = \frac{t^2}{\epsilon}\mathbf{F}^2$$

総点

受験番号

【解答】

1. 水素原子
(1) クーロン力 F_c
$F_c = k q_1 q_2 / r^2$
$q_1=-e,\ q_2=+e \rightarrow |q_1 q_2|=e^2$
$F_c = k e^2 / r^2$
$= (9.0\times10^{9})(1.6\times10^{-19})^2 / (5.3\times10^{-11})^2$
$= 9.0\times10^{9} \times (2.56\times10^{-38})/(2.809\times10^{-21})$
$\approx 8.2\times10^{-8}$ N　（引力）

(2) 電子の速さ v
$mv^2/r = F_c \rightarrow v = \sqrt{F_c r / m}$
$= \sqrt{(8.2\times10^{-8})(5.3\times10^{-11}) / (9.1\times10^{-31})}$
$\approx 2.2\times10^{6}$ m/s

2. LC回路
(1) 充電後の電荷 Q
$V_c = V_0 \rightarrow Q = C V_0$

(2) SWを2側にした後の電流 $i(t)$
$L\, di/dt + q/C = 0,\ \ i = dq/dt$
$d^2q/dt^2 + (1/LC)\, q = 0$
$\omega = 1/\sqrt{LC}$
初期条件 $q(0)=CV_0,\ i(0)=0$
$q(t)=CV_0 \cos(\omega t)$
$i(t)=dq/dt = -CV_0\, \omega \sin(\omega t)$
$i(t)= -V_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC})$
周期 $T = 2\pi \sqrt{LC}$

(3) 抵抗 R を直列に入れる（$R \ll \sqrt{L/C}$）
$i(t)= I_0 e^{-(R/2L)t} \sin(\omega' t + \phi)$
$\omega' = \sqrt{1/LC - (R/2L)^2} \approx 1/\sqrt{LC}$
→ 正弦波が指数包絡で減衰し 0 に収束

3. マクスウェル方程式（微分形）
(1) 真空中（$D=\varepsilon_0 E,\ B=\mu_0 H$）
$\nabla\cdot E = \rho / \varepsilon_0$　　（電荷が電場の源）
$\nabla\cdot B = 0$　　　（磁荷なし、磁力線は閉じる）
$\nabla\times E = -\partial B/\partial t$　（時間変化する磁場が渦電場を作る）
$\nabla\times B = \mu_0 J + \mu_0 \varepsilon_0\, \partial E/\partial t$（電流と変位電流が渦磁場を作る）

(2) 定常場（$\partial / \partial t = 0$）
$\nabla\times E = 0,\ \ \nabla\cdot D = \rho$
→ $E = -\nabla\phi$ と書ける（静電場）

$\nabla\cdot B = 0,\ \ \nabla\times H = J$
→ 電流が静磁場を作る（静磁場）