

# 平成30年度先端技術科学教育部博士前期課程入学試験問題

## 専門科目（物理化学）

（一般入試）

（物質生命システム工学専攻 化学機能創生コース）

### （注意事項）

1. 問題用紙および解答用紙は、係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題用紙、解答用紙は、この表紙を除いて問題用紙 5 枚（解答用紙を含む）である。
3. 解答は、解答用紙の指定された番号の解答欄に書くこと。指定された解答欄以外に書いたものは採点しない。
4. 解答開始後、解答用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。
5. 配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	第	番
------	---	---

## 物理化学 その1

第1問 以下の設問に答えよ。

(1) 内部エネルギー  $U$  の無限小変化  $dU = TdS - pdV$ , およびエンタルピー  $H$  とギブズエネルギー  $G$  の定義に基づき,  $H$  と  $G$  の無限小変化がそれぞれ,  $dH = TdS + Vdp$ ,  $dG = -SdT + Vdp$  と表されることを示せ。ここで  $T$  は絶対温度,  $S$  はエントロピー,  $p$  は圧力,  $V$  は体積である。

(2) 次の関係式

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

が成り立つことを示せ。

---

【第1問 (1), (2) の解答箇所】 (裏面を使ってもよいが, 裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

## 物理化学 その2

### 第 1 問 (続き)

(3) 問い (1) で求めたエンタルピー  $H$  の無限小変化に基づき、熱力学的状態方程式と呼ばれる次式、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

が成り立つことを示せ。

(4) 問い (3) に示した熱力学的状態方程式およびオイラーの連鎖式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -1$$

を用いて、完全気体のジュール-トムソン係数  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  がゼロになることを示せ。

(5) ジュール-トムソン膨張を利用して気体を冷却する場合に、ジュール-トムソン係数  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$  はどのような条件を満たす必要があるかを述べよ。

---

【第 1 問 (3)-(5) の解答箇所】 (裏面を使ってもよいが、裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

## 物理化学 その3

第 2 問 以下の設問に答えよ。

(1) 純物質の化学ポテンシャル  $\mu$  の無限小変化が  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$  と表されることを示せ。ここで  $S_m$  はモルエントロピー,  $V_m$  はモル体積,  $T$  は絶対温度,  $p$  は圧力である。

(2) ある純物質が, 常圧下において固相, 液相, 気相として安定に存在する場合, この純物質の化学ポテンシャル  $\mu$  の常圧下における温度変化の概略を図示せよ。また, 図中に融解温度および沸騰温度を記せ。ただし, この物質の固相, 液相, 気相のモルエントロピーをそれぞれ  $S_m(s)$ ,  $S_m(l)$ ,  $S_m(g)$  と表記すると,  $S_m(s) < S_m(l) < S_m(g)$  の関係が成り立つものとせよ。

(3) 全ての純物質において, 等温条件下で加圧すれば化学ポテンシャルが増加する理由を簡潔に述べよ。

(4) 氷から水への融解温度が加圧により低下することの理由について, 融解温度付近での化学ポテンシャル  $\mu$  の温度依存性を二つの圧力について図示したうえで, 説明せよ。

(5) 問い(2)の純物質を溶媒とする溶液を考える。溶液中の溶媒の化学ポテンシャルの温度変化の概略を, 問い(2)で描いた図中に図示せよ。ただし, 溶液は理想希薄溶液とみなせるものとせよ。

(6) 問い(5)で描いた図に基づき, 理想希薄溶液においては, 凝固点降下のほうが沸点上昇よりも温度幅が大きい理由を簡潔に説明せよ。

---

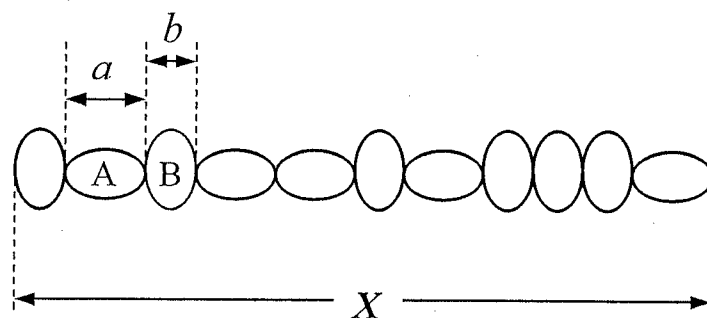
【第2問の解答箇所】(裏面を使ってもよいが, 裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

## 物理化学 その4

第3問 図のような、 $N$ 個のモノマーが直線状に配列したポリマー分子のモデルを考える。各モノマーはそれぞれ状態A, 状態Bという2つの状態を、隣のモノマーとは独立に取ることができる。状態Aの長さは $a$ , エネルギーは0であり, 状態Bの長さは $b$ , エネルギーは $\epsilon$ である。ここで $a > b$ ,  $\epsilon > 0$ であり, ボルツマン定数を $k$ , 絶対温度を $T$ , 逆温度を $\beta = \frac{1}{kT}$ とする。以下の設問に答えよ。



- (1) 状態Aにあるモノマーの割合 $p_A$ と状態Bにあるモノマーの割合 $p_B$ を, それぞれ $\epsilon$ および $\beta$ で表せ。
- (2) ポリマーの長さの期待値 $\langle X \rangle$ を求めよ。
- (3) 横軸に $T$ を取り,  $T \rightarrow 0$ から $T \rightarrow \infty$ まで $\langle X \rangle$ のグラフの概要を描け。

---

【第3問の解答箇所】(裏面を使ってもよいが, 裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

## 物理化学 その5

第 4 問 以下の設問に答えよ。

(1) 水素原子の 1s 軌道の波動関数は、ボーア半径を  $a$ 、電子の座標を  $(x, y, z)$ 、原点からの距離を  $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$  として、

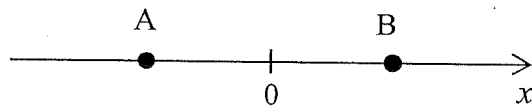
$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

と表される。横軸に  $x$  を取り  $\psi_{1s}$  のグラフの概要を描け。

(2)  $r$  の期待値  $\langle r \rangle$  を計算せよ。その際、極座標表示  $(r, \theta, \phi)$  における微小体積が  $r^2 \sin\theta \cdot dr d\theta d\phi$  であることと、以下の数学公式を用いてよい。

$$\int_0^\infty r^n e^{-br} dr = n! \cdot \frac{1}{b^{n+1}} \quad (n \text{ は整数, } b \text{ は定数})$$

(3) 水素分子イオン  $\text{H}_2^+$  における分子軌道を考察する。二つの原子核が図のように  $x$  軸上の点 A, B に位置するとき、点 A を中心とする 1s 軌道  $\psi_{1s}^A$  と点 B を中心とする 1s 軌道  $\psi_{1s}^B$  から、結合性分子軌道と反結合性分子軌道がどのように形成されるか、波動関数の図を用いて簡潔に説明せよ。



(4) 結合性軌道と反結合性軌道ではどちらのエネルギーが低くなるか、理由と共に説明せよ。

---

【第 4 問の解答箇所】(裏面を使ってもよいが、裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---