令和４年度創成科学研究科理工学専攻修士課程入学試験問題

物理化学

（一般入試）

（応用化学システムコース）

（注意事項）

1．問題冊子は，係員の指示があるまで開かないこと。
2．問題冊子は，<u>この表紙を除いて</u> 7 枚である。
3．問題冊子に，印刷不鮮明やページの落丁及び汚れ等に気づいた場合は，手を上げて試験監督者に申し出ること。
4．解答は，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。
5．解答開始後，用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。
6．配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	

物理化学　その１

第 1 問　純物質のギブズエネルギー G および化学ポテンシャル μ と，平衡状態図の関係について，以下の設問に答えよ。

(1)　G の無限小変化が $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$ と表されることを示せ。ただし，内部エネルギー U の無限小変化が $\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$ となることは証明せずに用いてよい。ここで，p は圧力，V は体積，T は絶対温度，S はエントロピーである。

(2)　μ の無限小変化が $\mathrm{d}\mu = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p - S_\mathrm{m}\mathrm{d}T$ と表されることを示せ。ここで，V_m はモル体積，S_m はモルエントロピーである。

(3)　平衡状態図における，固相 S と液相 L の相境界線の傾き $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ は，その境界線上における融解の際の V_m の変化 $\Delta_\mathrm{fus}V = V_\mathrm{m,L} - V_\mathrm{m,S}$ と，S_m の変化 $\Delta_\mathrm{fus}S = S_\mathrm{m,L} - S_\mathrm{m,S}$ とを使って，$\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_\mathrm{fus}S}{\Delta_\mathrm{fus}V}$ と表されることを示せ。この式をクラペイロンの式と呼ぶ。ここで，$V_\mathrm{m,L}$ は液相のモル体積，$V_\mathrm{m,S}$ は固相のモル体積，$S_\mathrm{m,L}$ は液相のモルエントロピー，$S_\mathrm{m,S}$ は固相のモルエントロピーである。

【第１問 (1)–(3) 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	

物理化学　その２

第 1 問　（つづき）

以下の設問は全て水に関するものとする。また，以下の設問の中に示す数値は，計算しやすくするために実測値とは多少異なる場合がある。

(4) 内部を観察できる加圧容器中に水を満たして密閉したのち，温度を $T = 300$ K に保ち大気圧から昇圧したところ，ある圧力で固液相境界線に到達し，更に加圧すると突然すべての水が固化して氷 VI 相が生成した。$T = 300$ K における，氷 VI 相と液相の相境界線上の圧力を有効数字 2 桁で求めよ。ただし，氷 VI 相と液相の相境界線は，平衡状態図上で $(p/\mathrm{kbar},\ T/\mathrm{K}) = (6.0,\ 273)$ と $(22.0,\ 353)$ の二点を結ぶ直線とする。

(5) $T = 300$ K において，氷 VI 相から液相への融解に伴うモル体積の変化を $\Delta_{\mathrm{fus}}V = 0.80\ \mathrm{cm^3\ mol^{-1}}$ とするとき，1.0 mol の水の，氷 VI 相から液相への融解エンタルピー $\Delta_{\mathrm{fus}}H$ を有効数字 2 桁で求めよ。

【第１問 (4)，(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	

物理化学　その3

第 2 問　以下の設問に答えよ。

(1)　等式 $\left(\dfrac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \dfrac{1}{T}\left\{\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \dfrac{G}{T}\right\}$ を導出せよ。ここで，G はギブズエネルギー，T は絶対温度，p は圧力である。

(2)　等式 $\left(\dfrac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\dfrac{H}{T^2}$ を導出せよ。ここで，H はエンタルピーである。ギブズエネルギーの無限小変化 $\mathrm{d}G$ が，エントロピー S と体積 V を用いて，$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$ と表されることは証明せずに用いてよい。

以下では，溶媒 A に不揮発性溶質 B が溶解した希薄溶液について考える。溶液中の溶媒と溶媒蒸気の間に平衡が成立する温度を，絶対温度で T_b と示す。溶液は理想溶液とする。圧力は 1 bar で終始一定とする。

(3)　温度 T_b において等式 $\ln x_\mathrm{A} = \dfrac{\Delta_\mathrm{vap}G}{RT_\mathrm{b}}$ が成り立つことを示せ。ここで，x_A は液相中の A のモル分率，$\Delta_\mathrm{vap}G$ は純溶媒 (A)1 mol あたりの蒸発ギブズエネルギー，R は気体定数である。

【第2問 (1)–(3) 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	

物理化学　その4

第 2 問　（つづき）

(4)　等式 $\ln x_{\mathrm{A}} = \dfrac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{R}\left(\dfrac{1}{T_{\mathrm{b}}} - \dfrac{1}{T_{\mathrm{b}}^{*}}\right)$ を導出せよ。ここで，T_{b}^{*} は純溶媒 (A) の沸点，$\Delta_{\mathrm{vap}}H$ は純溶媒 (A)1 mol あたりの蒸発エンタルピーである。$\Delta_{\mathrm{vap}}H$ の温度依存性は無視できるものとする。

(5)　$\Delta T_{\mathrm{b}} = T_{\mathrm{b}} - T_{\mathrm{b}}^{*}$ とするとき，等式 $\Delta T_{\mathrm{b}} = \dfrac{RT_{\mathrm{b}}^{*2}}{\Delta_{\mathrm{vap}}H}x_{\mathrm{B}}$ が成り立つことを示せ。ここで，x_{B} は液相中の溶質 B のモル分率である。$0 < x \ll 1$ において成り立つ近似式 $\ln(1-x) \approx -x$ は証明せずに用いてよい。

【第 2 問 (4)，(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	

物理化学　その5

第 3 問　N 個の粒子からなる，体積が一定の系を考える。簡単のため，粒子は区別できると仮定する。各粒子のエネルギー $\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots, \epsilon_N$ は量子化されており，とびとびの値を持つ。このとき，全エネルギー E は，

$$E = \sum_{j=1}^{N} \epsilon_j \tag{a}$$

と表される。また，ある E の値に対して (a) 式を満たす $(\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots, \epsilon_N)$ の組の数を W_E と表す。このとき，以下の設問に答えよ。解答にはボルツマン定数 k，絶対温度 T，逆温度 $\beta = 1/(kT)$ を用いてよい。

(1)　全体の分配関数 Z は，

$$Z = \sum_{\text{すべての}(\epsilon_1, \epsilon_2, \cdots, \epsilon_N)} \exp(-\beta E) = \sum_{E} \boxed{} \tag{b}$$

と表せる。$\boxed{}$ に入るべき式を，W_E，E，β を用いて表せ。理由も説明せよ。

(2)　ある E の値に対する系のエントロピー S_E を，W_E を含む式で表せ。

(3)　ある E の値に対する系のヘルムホルツエネルギーは $A_E = E - TS_E$ と表される。設問 (1)，(2) の結果を利用して，(b) 式の $\boxed{}$ に入るべき式を，A_E を用いて表せ。そのように表せる理由も説明せよ。

(4)　一定の温度 T のもとで，様々な E の値のうち最も出現する確率が高い E の状態では，A_E が最小になる。その理由を設問 (3) の結果に則して説明せよ。

【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	

物理化学　その6

第 4 問　$0 < x < L$ の「一次元の箱」に閉じ込められた質量 m の粒子に対する，時間に依存しないシュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi_n(x) = \epsilon_n \psi_n(x)$$

と表される。ここで，ϵ_n および $\psi_n(x)$ はそれぞれ量子数 n をもつ固有状態のエネルギーおよび波動関数であり，$\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったものである。以下の設問に答えよ。ただし，答えを求める過程も説明すること。

(1)　この粒子の規格化された波動関数は,

$$\psi_n(x) = C \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \qquad n = 1, 2, 3, \cdots$$

の形に表せる。定数 C の値を求めよ。

(2)　$\epsilon_n = n^2\epsilon$ であることを示せ。ここで，$\epsilon = \dfrac{h^2}{8mL^2}$ である。

【第4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	

物理化学　その7

第 4 問　（つづき）
以下では，1,3-ブタジエン分子 ($H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$) における電子の状態を考察する。

(3)　この分子に見られるような二重結合が C の 2s, 2p 軌道から形成される原理を，波動関数の重ね合わせの観点から説明せよ。図を用いて説明してよい。

(4)　この分子には 2 個の π 結合に伴い 4 個の π 電子が存在する。これら 4 個の π 電子が「一次元の箱」に閉じ込められていると見なす近似を用いて，π 電子全体のエネルギー E_π を考察する。パウリの排他原理に注意して，基底状態の E_π を ϵ で表せ。ただし，π 電子以外の電子は E_π に寄与しないものとする。

(5)　箱の長さを $L = 0.52$ nm とおいて，基底状態と第 1 励起状態のエネルギー差 ΔE_π を J 単位で答えよ。また ΔE_π に相当する光の吸収波長 λ を nm 単位で答えよ。ただし，光の振動数を ν として $\Delta E_\pi = h\nu$ であり，計算には $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J s, 電子の質量 $m_e = 9.1 \times 10^{-31}$ kg, 光の速さ $c = 3.0 \times 10^8$ m s^{-1} を用いてよい。

【第 4 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