令和２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　6　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) 物質の内部エネルギー U の完全微分 $\mathrm{d}U$ を，U が絶対温度 T，体積 V の二変数関数であるとして，U の偏微分係数を用いて記せ。

(2) ヘルムホルツエネルギー $A \equiv U - TS$ の完全微分 $\mathrm{d}A$ を，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ という関係式から導出せよ。ただし，式に偏微分係数を含まない形にせよ。ここで，S はエントロピー，p は圧力を示す。

(3) 完全微分の定義より，$\mathrm{d}A = \left(\dfrac{\partial A}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$ となることから，$\left(\dfrac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$ となることを証明せよ。

(4) 完全気体の場合，$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$ と表されることを，問い (1) と (3) の結果，およびマクスウェルの関係式 $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を全て用いて証明せよ。ここで，$C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は定容熱容量である。

【第 1 問 (1)–(4) 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　（つづき）

(5) 断熱可逆膨張における内部エネルギーの完全微分は，$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V$ となることを示せ。

(6) 問い (4) と (5) の結果を用いて，完全気体の断熱可逆膨張の際に $pV^{\gamma} = \alpha$ という関係式が成り立つことを証明せよ。ここで α，γ は定数である。

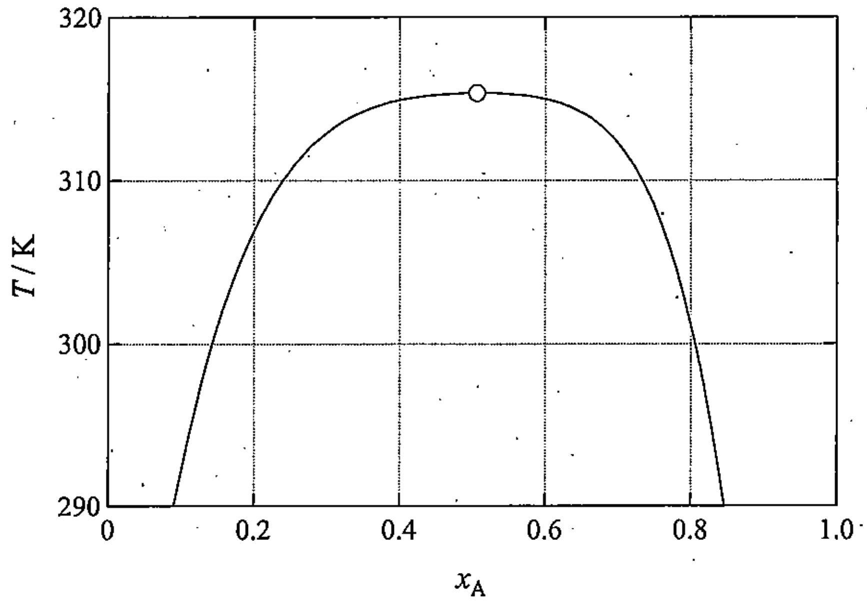
【第１問 (5), (6) の解答箇所**】**（裏面を使ってもよいが，裏面の下半分に記入すること）

小計	点

受験番号	第　　　　　番

物理化学　その３

第２問　液体ＡとＢから成る混合物について考える。下の図は，この混合系の温度―組成図である。ここで，縦軸 T は絶対温度，横軸 x_A は成分Ａのモル分率である。曲線の高温側では二成分は互いに完全溶解し，低温側では平衡にある二液相に分離する。この系に関する以下の設問に答えよ。なお，観測時間中の成分ＡとＢの揮発は無視できるものとする。



(1) 図中の曲線上の○印は，曲線上で最も温度が高い点である。この点における温度と組成の名称をそれぞれ答えよ。

(2) 平衡にある二液相の物質量と温度―組成図の関係は「てこの原理」と呼ばれる式，$n_\alpha(x_{\alpha,A} - z_A) = n_\beta(z_A - x_{\beta,A})$ で表される。この関係式を導出せよ。ここで，添字の α と β はそれぞれＡに富む相 α とＢに富む相 β に関する量であることを表し，n_α と n_β はそれぞれ相 α と β の物質量，$x_{\alpha,A}$ と $x_{\beta,A}$ はそれぞれ相 α と β の成分Ａのモル分率，z_A は二液相を含む系全体のＡのモル分率である。

(3) 0.30 g の液体Ａと 1.20 g の液体Ｂを混合した。この系全体のＡのモル分率 z_A を求めよ。ＡとＢのモル質量はそれぞれ 30.0 および 80.0 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$ とする。

(4) 問い (3) の混合溶液の温度を 298 K としたところ，系は二液相に分離した。解答箇所の温度―組成図を用いて，各液相中のＡのモル分率 $x_{\alpha,A}$ と $x_{\beta,A}$ を求めよ。$x_{\alpha,A}$ と $x_{\beta,A}$ をどのように求めたのか分かるように，解答箇所の温度―組成図の中に導出過程を記すこと。

(5) 問い (4) の条件での二液相の物質量 n_α と n_β を求めよ。

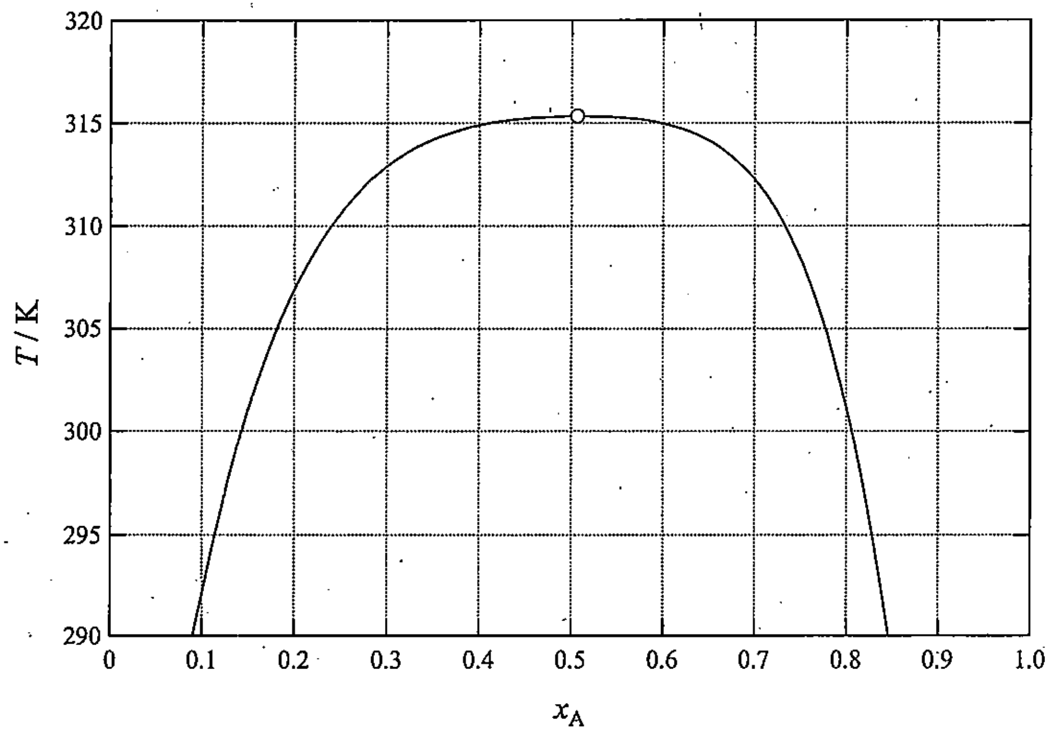
(6) 問い (4) の条件での二液相の体積 V_α と V_β を求めよ。ここで，混合液体中の成分ＡとＢの部分モル体積は，各々の純液体の値と等しいと近似せよ。298 K でのＡとＢの純液体の質量密度はそれぞれ 0.75 および 0.80 $\mathrm{g\,cm^{-3}}$ とせよ。

【第２問の解答は，用紙「物理化学　その４」に記入すること】

受験番号	第　　　　　　番

物理化学　その４

【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５

第３問　以下の設問に答えよ。

(1) ある分子の i 番目のミクロな状態について，そのエネルギーを ϵ_i とする。分子１個の分配関数 $Z = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i)$ に対して，この分子のエネルギー期待値は $\langle\epsilon\rangle = -\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln(Z)$ と与えられることを示せ。ただし，$\beta = \dfrac{1}{k_{\mathrm{B}}T}$ は逆温度，k_{B} はボルツマン定数，T は絶対温度である。

以下では分子の回転運動に関して考える。量子力学では，分子の回転の量子数 $J = 0, 1, 2, 3, \ldots$ に対して角運動量 $\vec{J}$ の大きさは $\sqrt{J(J+1)}\hbar$ であり，$\vec{J}$ の z 成分は $J_z = m_J\hbar$ $(m_J = J,\ J-1,\ \ldots,\ -J)$ という $2J+1$ 通りの値を取ることができる。ここで，$\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったものである。また回転のエネルギーは $E_J = J(J+1)E_0$ と表され，m_J に依存しない。ここで，E_0 は分子の慣性モーメントに依存する定数である。

(2) １個の分子の回転運動に関する分配関数 Z_{rot} は，

$$Z_{\mathrm{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp(-\beta E_J)$$

と表される。その理由を簡潔に説明せよ。

(3) 問い (2) の Z_{rot} を十分高温（$\beta E_0 \ll 1$）の場合について計算し，$Z_{\mathrm{rot}} = \dfrac{1}{\beta E_0}$ となることを示せ。ここで，十分高温では J に関する和を J に関する積分で置き換える近似を用いてよい。

(4) 分子１個あたりの回転エネルギーの期待値 $\langle E_{\mathrm{rot}}\rangle$ を求めよ。また，分子１モルあたりの回転による比熱への寄与 $C_{\mathrm{rot,m}}$ を求め，気体定数 R を用いて表せ。

【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6

第 4 問　以下の設問に答えよ。

(1) 演算子 $\hat{A}$ および関数 f について，$\hat{A}f = af$ を満たす定数 a が存在するとき，a と f はそれぞれ $\hat{A}$ の固有値および固有関数である。波動関数 $\psi(x) = A\,e^{ikx}$ は，x 方向の運動量を表す演算子 $\hat{p} = -i\hbar\dfrac{d}{dx}$ の固有関数であることを示し，$\hat{p}$ の固有値を求めよ。ここで，A は定数，k は電子の波数，$\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったものである。

(2) Ar 原子では，1s から 3p までの軌道が 18 個の電子で完全に満たされている。そして，Ar より原子番号が 1 大きい K 原子では，19 番目の電子は 3d 軌道ではなく 4s 軌道を占有する。これは，19 番目の電子が 4s 軌道に入るほうが 3d 軌道に入るよりもエネルギーが低くなるためであるが，その理由を簡潔に説明せよ。

第 5 問　$2p_x$ 軌道の波動関数は，ボーア半径を a_B，電子の座標を $(x,\ y,\ z)$，陽子からの距離を $r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$，Z を原子番号，C を Z に依存する定数として，$\psi_{2p_x} = Cx\exp\left(-\dfrac{Zr}{2a_B}\right)$ と表される。以下の設問に答えよ。

(1) x 軸上での波動関数 $\psi_{2p_x}(x)$ のグラフの概要を描け。x の正負両方の領域にわたってグラフを描くこと。

(2) 原子価結合法では，原子間の共有結合を担う電子対の形成を，原子の波動関数を用いて記述する。例えば等核二原子分子の場合，2 つの原子の波動関数が大きく重なる領域に電子対が形成され，2 個の原子間の結合につながる。N_2 分子において $2p_x$，$2p_y$，$2p_z$ の 3 つの軌道から三重結合が形成される様子を，原子価結合法により説明せよ。ここで，σ 結合，π 結合のそれぞれについて，波動関数の空間分布（軌道の形状）を表す図を描いて説明すること。

【第4問, 第5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