

令和5年度創成科学研究科理工学専攻博士前期課程入学試験問題

物理化学

(一般入試)

(理工学専攻 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、この表紙を除いて 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 ジュールトムソン係数を記述するために必要な熱力学関数の関係式について、以下の問いに答えよ。

(1) 物質のギブズエネルギー G の無限小変化が $dG = Vdp - SdT$ と表されることを示せ。ただし、物質の内部エネルギー U の無限小変化が $dU = -pdV + TdS$ となることは証明せずに使ってよい。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) 問い(1)で示した関係式から、 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ 、 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ となることを証明せよ。また、マクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ が成り立つことを証明せよ。

(3) エンタルピー H と G の間に、 $H = G + TS$ という関係式が成り立つことを利用して、熱力学的状態方程式 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ が成り立つことを証明せよ。

【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)

(4) 等温ジュールトムソン係数 $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ と定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ は、ともにジュールトムソン係数 $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ を求める際に必要となる。 μ_T と C_p を使って μ を求める式を導出せよ。

(5) 完全気体では $\mu = 0$ となることを証明せよ。

(6) $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$ において、窒素ガスのモル等温ジュールトムソン係数は、 $\mu_{T,m} = -7.3 \text{ J bar}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 定圧モル熱容量は $C_{p,m} = 29.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。この条件下で、窒素ガスを多孔質の固体フィルターを通して等エンタルピー的に 0.1 bar 減圧すると、どれくらい温度が変化するか。ただし、このとき $\mu_{T,m}$ と $C_{p,m}$ は変化しないものとする。

【第1問 (4)–(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	
------	--

物理化学 その3

第2問 混合溶液に関する以下の問いに答えよ。

- (1) ある絶対温度 T において気相と平衡にある溶液中の揮発性溶質成分 J の化学ポテンシャル $\mu_J(L)$ が

$$\mu_J(L) = \mu_J^\circ + RT \ln \frac{p_J}{p^\circ}$$

と表されることを示せ。ここで、 p° は標準圧力 (1 bar とする)、 μ_J° は成分 J の標準化学ポテンシャル (標準圧力における純粋な気体の化学ポテンシャル)、 p_J は溶液と平衡にある気相中の成分 J の蒸気圧、 R は気体定数である。ここで、物質の変化を伴わない場合のギブズエネルギー G の無限小変化が、圧力 p 、体積 V 、エントロピー S を用いて $dG = Vdp - SdT$ と表されることは証明せずに用いてよい。また、気相の成分 J の pVT 関係は完全気体の状態方程式で近似できるものとする。

- (2) $\mu_J(L)$ が、成分 J の純粋な液体の化学ポテンシャル $\mu_J^*(L)$ を用いて

$$\mu_J(L) = \mu_J^*(L) + RT \ln \frac{p_J}{p_J^*}$$

と表されることを示せ。ここで、 p_J^* は成分 J の純粋な液体と平衡にある気相中の成分 J の蒸気圧である。

- (3) いくつかの溶液について、 p_J がラウールの法則として知られる関係式 $p_J = x_J p_J^*$ により近似的に表されることが知られている。ここで、 x_J は液相中の成分 J のモル分率である。全組成領域でラウールの法則に従う溶液は何と呼ばれるか答えよ。

【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)

以下の問い(4)-(6)では、成分AとBの二成分混合溶液について考える。

(4) 定温定圧では、 $x_A d\mu_A + x_B d\mu_B = 0$ が成り立つことを示せ。ここで、 x_A と x_B はそれぞれ溶液中の成分AとBのモル分率、 μ_A と μ_B はそれぞれ溶液中の成分AとBの化学ポテンシャルである。また、二成分混合溶液のギブズエネルギー G_{sln} が、溶液中の成分AとBの物質質量 n_A と n_B を用いて $G_{\text{sln}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B$ と表されることは証明せずに用いてよい。

(5) 成分Bについて全組成領域でラウールの法則に従うことが分かっている場合に、 $d\mu_A = -RT \frac{dx_B}{x_A}$ が成り立つことを示せ。ここで、成分Aについて全組成領域でラウールの法則に従うことは前提としないこと。

(6) 問い(5)で示した結果にもとづき、 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ が全組成領域で成り立つことを示せ。

【第2問(4)-(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	
------	--

物理化学 その5

第3問 多数の独立な同種粒子の集まりを考える。各粒子はエネルギー0の状態1か、エネルギー ϵ ($\epsilon > 0$)の状態2のどちらかを取る。絶対温度を T 、ボルツマン定数を k として、逆温度を $\beta = 1/(kT)$ とおく。このとき以下の問いに答えよ。解答の過程も説明せよ。

(1) 1粒子の分配関数 z を ϵ, β で表せ。

(2) 状態2にある粒子の割合 p_2 を ϵ, β で表せ。また、 p_2 の温度依存性 $p_2(T)$ を考察し、横軸に T を取ったグラフにその概要を表せ。

(3) プロトン (^1H 原子核)の核スピンのエネルギーは、磁場下で2つの準位に分裂するため、問い(1), (2)で扱ったのと同様の2準位系と見なすことができる。プロトンの ϵ は磁場に比例し、磁場1 Tにおいて $\epsilon = 2.8 \times 10^{-26}$ Jである。磁場1 T, 温度300 Kにおかれた独立なプロトンの集まりにおいて、状態1にあるプロトンの割合 p_1 と状態2にあるプロトンの割合 p_2 の差 $\Delta p_{12} = p_1 - p_2$ はいくらか。関数を含まない数値で答えよ。必要なら $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J K $^{-1}$ を用いよ。

【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)

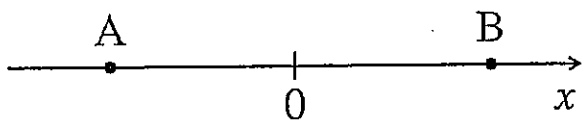
小計	点
----	---

受験番号	
------	--

物理化学 その6

第4問 等核2原子分子の分子軌道に関して、以下の問いに答えよ。

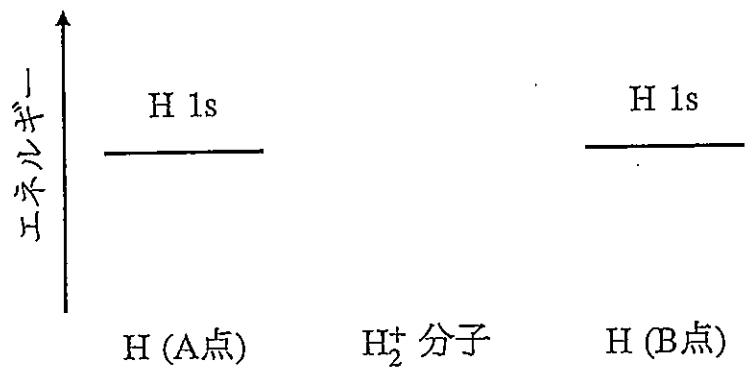
(1) 水素分子イオン H_2^+ の分子軌道について考察する。図のように、 x 軸上の点 A を中心とする H 原子の $1s$ 軌道 ψ_{1s}^A と、点 B を中心とする H 原子の $1s$ 軌道 ψ_{1s}^B から、結合性軌道と反結合性軌道が形成される原理を簡潔に説明せよ。その際、波動関数のグラフまたは軌道の形状を表す図を用いて説明せよ。



(2) 形成された結合性軌道、反結合性軌道のエネルギーは、孤立した H 原子の $1s$ 軌道のエネルギーと比べてどうなるか、理由とともに説明せよ。また、解答欄の分子軌道エネルギー準位図を完成させよ。

【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)

問い (2) の分子軌道エネルギー準位図の解答欄



小計	点
----	---

受験番号	
------	--

物理化学 その7

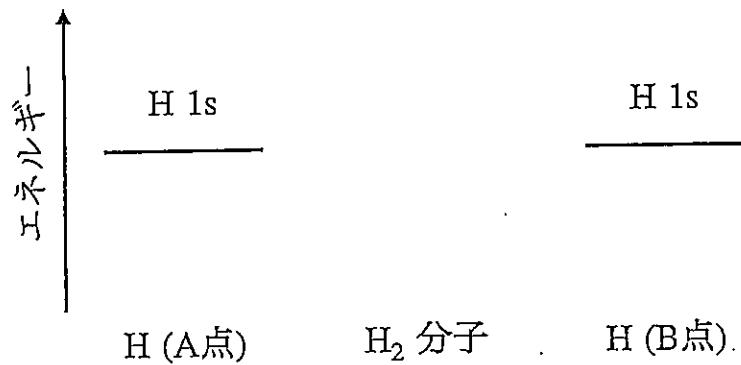
第4問 (つづき)

(3) 次に水素分子 H_2 の分子軌道と電子配置を考察する。 H_2 分子について、問い(2)と同様の分子軌道エネルギー準位図を描くとともに、準位を占有する電子を矢印で表すことにより、電子配置を示せ。

(4) ヘリウム分子 He_2 は安定に存在できないことが知られている。その理由を、問い(2)、(3)と同様の分子軌道エネルギー準位図を描き、その図に基づいて説明せよ。また、ヘリウム分子イオン He_2^+ が安定に存在できる条件を、同様に分子軌道エネルギー準位図を描き、その図に基づいて説明せよ。ただし、電子間の相互作用は、パウリの排他原理以外は考慮しなくてよい。

【第4問(3)、(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)

問い(3)の分子軌道エネルギー準位図の解答欄



小計	点
----	---