令和７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 6 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。
また，裏面を使っても良いが，紙面の下半分に書くこと。
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　熱力学的状態方程式について，以下の問いに答えよ。

(1) 物質のヘルムホルツエネルギー A の無限小変化 $\mathrm{d}A$ は，$\mathrm{d}A = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$ と表される。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。一方，A が V と T の二変数関数であれば，$\mathrm{d}A$ は $\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T$ とも表される。また，A は状態関数であるため $\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\right)$ が成り立つ。これらの関係式から，マクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を導出せよ。

(2) 問い (1) の導出過程で得られた関係式を使って，熱力学的状態方程式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を導出せよ。ここで，U は内部エネルギーであり，導出過程で必ず $U = A + TS$ という関係式を使うこと。また，完全気体における $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ の値を求めよ。

【第 1 問 (1), (2) の解答箇所】（裏面を使ってもよいが，紙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）

(3)　問い (1), (2) の手順と同様に，物質のギブズエネルギー G の無限小変化 $\mathrm{d}G$ が，$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$ と表されることを使って，もう一つの熱力学的状態方程式 $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ を導出せよ。ここで，H はエンタルピーであり，導出過程で必ず $H = G + TS$ という関係式を使うこと。また，完全気体における $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ の値を求めよ。

(4)　ファンデルワールスの状態方程式 $p = \dfrac{nRT}{V - nb} - a\dfrac{n^2}{V^2}$ に従う気体の $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ の値を求めよ。ここで，n は物質量，R は気体定数，a，b は正の定数とする。また，得られた $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ の値の物理化学的な意味を記せ。

【第 1 問 (3), (4) の解答箇所】（裏面を使ってもよいが，紙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　ベンゼンとメチルベンゼン（トルエン）から成る混合系について考える。この二成分の混合液体は理想溶液として扱うことができるものとする。モル気体定数 R の値は 8.3145 J K^{-1} mol^{-1} とする。各成分のモル質量 M ならびに 352.85 K における純物質の飽和蒸気圧 p^*，純物質の液相の密度 ρ_L の値を表 1 に示す。

表 1: ベンゼンとメチルベンゼンのモル質量ならびに 352.85 K における物性値

	M/g mol^{-1}	p^* / kPa	ρ_L/g cm^{-3}
ベンゼン	78.11	99.82	0.814
メチルベンゼン	92.14	38.46	0.810

成分 A と B からなる理想溶液が気相と平衡にあるとき，以下の関係式が成り立つことを必要に応じて用いてよい。

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)\, x_A}$$

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)\, y_A}$$

ここで，x_A と y_A は液相と気相の成分 A のモル分率，p_A^* と p_B^* は純粋な成分 A と B の飽和蒸気圧，p は全蒸気圧である。以下の問いに答えよ。各々の問いでは系が平衡にあるときについて答えよ。数値は有効数字 3 桁で求め，解答の過程も説明せよ。

(1)　ベンゼンとメチルベンゼンをそれぞれ 2.000 g ずつ含む二成分混合液体を調製した。この混合液体中のベンゼンのモル分率 x_{BZ} を求めよ。ただし，調製作業中のベンゼンとメチルベンゼンの揮発は無視できるものとする。

(2)　問い (1) の混合液体を，ピストンで圧力を調節できるシリンダーに室温で封入した。このときのピストンの圧力は 101.0 kPa とし，シリンダーを混合液体のみが占めるように封入したため，シリンダー内ではベンゼンとメチルベンゼン以外の成分は十分に少なく無視できるものとする。また，封入作業中のベンゼンとメチルベンゼンの揮発は無視できるものとする。シリンダー内を等圧下で 352.85 K まで昇温し，その後，ピストンを引いて圧力を 65.00 kPa まで下げたとき，シリンダー内は気液の共存状態であった。このときの液相のベンゼンのモル分率 x_{BZ} と気相のベンゼンのモル分率 y_{BZ} を求めよ。

(3)　問い (2) の状態での液相と気相の物質量 n_L および n_G をそれぞれ求めよ。

(4)　問い (2) の状態での液相と気相の体積 V_L および V_G をそれぞれ求めよ。単位は dm^3 で答えよ。ここで，液相中の各成分の部分モル体積は，いずれも組成によらず純物質の部分モル体積と同じであると近似して計算せよ。気相の状態方程式は，完全気体の状態方程式で近似できるものとせよ。

【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	

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，紙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　長さ L の１次元領域に閉じこめられた粒子のエネルギー E_n は，量子力学により $E_n = n^2\epsilon_0$ と与えられる。ただし，$n = 1, 2, 3, \cdots$ であり，ϵ_0 は L と粒子の質量で決まる定数である。以下の問いに答えよ。ただし，計算の過程も示して説明せよ。また，必要なら以下の積分公式を使ってよい。

$$\int_0^\infty \exp\left(-ax^2\right)dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a \text{ は正の定数})$$

(1)　この粒子の分配関数 $z = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\beta E_n\right)$ を計算し，β および ϵ_0 を用いて表せ。ここで，$\beta = 1/(kT)$ は逆温度であり，k はボルツマン定数，T は絶対温度である。また，ここでは十分高温（$\beta\epsilon_0 \ll 1$）の場合を考えることとし，和を適切な積分で置き換える近似を用いてよい。

(2)　分配関数 z に対して，粒子のエネルギー期待値は $E = -\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\ln z$ で与えられることを示せ。

(3)　以上の結果を用いて，長さ L の１次元領域に閉じ込められた粒子のエネルギー期待値を計算し，k および T を用いて表せ。

(4)　次に，１辺 L の立方体に閉じ込められた粒子を考える。この場合の粒子のエネルギー期待値を求め，k および T を用いて表せ。

【第３問の解答箇所】（裏面を使ってもよいが，紙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　量子論の演算子に関する以下の問いに答えよ。必要に応じて以下の式を用いてよい。

$$\hat{l}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$$

$$\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$$

$$[\hat{l}_x^2, \hat{l}_z] = \hat{l}_x[\hat{l}_x, \hat{l}_z] + [\hat{l}_x, \hat{l}_z]\hat{l}_x$$

ここで，$\hat{l}_\alpha$ は角運動量演算子の α 成分，$\hat{\alpha}$ と $\hat{p}_\alpha$ はそれぞれ位置と直線運動量の α 成分の演算子である。ただし，α を x, y, z のいずれかとする。$\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったものである。

(1)　$\hat{x}$ と $\hat{p}_x$ の交換子 $[\hat{x}, \hat{p}_x] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}$ について，$[\hat{x}, \hat{p}_x] = \mathrm{i}\hbar$ であることを導出せよ。

(2)　角運動量演算子の x，y，z 成分の間に成立する関係式 $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = \mathrm{i}\hbar\hat{l}_z$ を導出せよ。

(3)　角運動量演算子の大きさの 2 乗に対する演算子 $\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2$ と $\hat{l}_z$ の間に成立する関係式 $[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0$ を導出せよ。

【第４問の解答箇所】（裏面を使ってもよいが，紙面の下半分に記入すること）

小計	点