令和７年１０月入学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** 5 **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　ある関数 $f(x,y)$ の微分 $\mathrm{d}f(x,y) = P(x,y)\,\mathrm{d}x + Q(x,y)\,\mathrm{d}y$ が完全微分になるための必要十分条件は，$\left(\dfrac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\dfrac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$ である。以下の問いに答えよ。

(1) 内部エネルギー U の微分は $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ と表される。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。U は状態関数であり，完全微分が可能であることを利用して，マクスウェルの関係式 $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\dfrac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ が成立することを示せ。

(2) エンタルピー H，ヘルムホルツエネルギー A，ギブズエネルギー G の定義式を書き下し，それぞれの完全微分 $\mathrm{d}H$，$\mathrm{d}A$，$\mathrm{d}G$ を求めよ。また，それらの結果から，他の三つのマクスウェルの関係式を導出せよ。

【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)　$T = 298$ K で完全気体 1.00 mol を 1.00 atm から 5.00 atm まで可逆的に等温加圧したときのエントロピー変化量 ΔS を求めよ。ただし，気体定数 R は，$R = 8.31$ J K^{-1} mol^{-1} とする。

(4)　$T = 298$ K で完全気体 1.00 mol を 1.00 L から 5.00 L まで可逆的に等温膨張させたときのエントロピー変化量 ΔS を求めよ。

【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　以下の問いに答えよ。

(1)　純物質の化学ポテンシャル μ の無限小変化が $\mathrm{d}\mu = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$ 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 μ 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 $S_\mathrm{m}(\mathrm{s})$，$S_\mathrm{m}(\mathrm{l})$，$S_\mathrm{m}(\mathrm{g})$ と表記すると，$S_\mathrm{m}(\mathrm{s}) < S_\mathrm{m}(\mathrm{l}) < S_\mathrm{m}(\mathrm{g})$ 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 μ 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。

【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４

第 3 問　N 個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が 0 の状態 1，またはエネルギーが ε ($\varepsilon > 0$) 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 $\beta = \dfrac{1}{kT}$ と定義する。以下の問いに答えよ。

(1)　1 粒子の分配関数 z を ε, β で表せ。

(2)　状態 1 にある粒子の平均数を n_1，状態 2 にある粒子の平均数を n_2 とするとき，n_1, n_2 をそれぞれ N, ε, β で表せ。また横軸に絶対温度 T をとり，$n_2(T)$ のグラフの概略を描け。

【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５

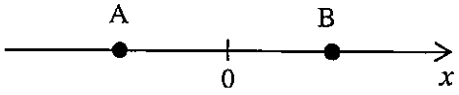
第 4 問　以下の問いに答えよ。

(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。$y = z = 0$ のとき，横軸に x を取り ψ_{1s} のグラフの概略を描け。

(2) 水素分子イオン 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 ψ_{1s}^{A} と点 B を中心とする 1s 軌道 ψ_{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。



(3) 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，紙面の下半分に記入すること）

小計	点