令和８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／領域）

（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　以下の問いに答えよ。

(1) 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。ここで，S はエントロピー，V は体積，T は絶対温度，p は圧力である。導出過程において，内部エネルギー U の無限小変化 $\mathrm{d}U$ が $\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$ であることと，ヘルムホルツエネルギーが $A = U - TS$ であることを用いること。

(2) 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。また，完全気体において $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ となることを証明せよ。

(3) 完全気体が断熱可逆膨張するとき，$-p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T$ という関係式が成り立つことを証明せよ。ここで，$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ は定容熱容量である。

【第１問 (1)-(3) 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）

(4)　完全気体について $C_p - C_V = nR$ が成り立つことを証明せよ。ここで $C_p = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ は定圧熱容量であり，$H = U + pV$ はエンタルピーである。また n は物質量，R は気体定数である。

(5)　完全気体が断熱可逆膨張するとき，圧力と体積の間に $pV^\gamma =$ 一定 というポアソンの法則が成り立つことを証明せよ。ここで $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$ である。

【第１問 (4), (5) 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)　絶対温度 T，圧力 p_1 における完全気体の化学ポテンシャル μ が，同じ温度で標準圧力 p° における完全気体の化学ポテンシャル μ° を用いて，$\mu = \mu^\circ + RT\ln\dfrac{p_1}{p^\circ}$ と表されることを示せ。μ の無限小変化 $\mathrm{d}\mu$ が，$\mathrm{d}\mu = -S_\mathrm{m}\mathrm{d}T + V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$ と表されることは証明せずに用いてよい。ここで，R は気体定数，S_m はモルエントロピー，V_m はモル体積，p は圧力である。

(2)　圧力が p_2 の純溶媒 A が，圧力が $p_2 + \Pi$ で溶質 B が溶媒 A に溶解した溶液と半透膜で仕切られ，絶対温度 T で平衡にあるとする。二液の圧力差 Π について，$\Pi = [\mathrm{B}]RT$ の関係が成り立つことを導出せよ。ここで，$[\mathrm{B}] = \dfrac{n_\mathrm{B}}{V_\mathrm{s}}$ は溶液中の溶質の容量モル濃度，n_B は溶液中の溶質の物質量，V_s は溶液の体積である。溶液は十分に希薄であり，溶液中の溶媒 A の化学ポテンシャル μ_A は理想溶液のものとして扱うことができることとする。溶媒のモル分率が x_A のときに，μ_A は純溶媒の化学ポテンシャル μ_A^* を用いて $\mu_\mathrm{A} = \mu_\mathrm{A}^* + RT\ln x_\mathrm{A}$ と表されること，ならびに，$0 < x \ll 1$ のときに $\ln(1-x) \approx -x$ と近似できることは証明せずに用いてよい。

(3)　ある水溶液の浸透圧が，絶対温度 $T = 298$ K において，80.0 kPa であった。この水溶液の容量モル濃度 c を求めよ。単位を mol dm^{-3} とし，有効数字は 3 桁で答えよ。気体定数 R の値は 8.314 J K^{-1} mol^{-1} とせよ。解答の過程も説明せよ。

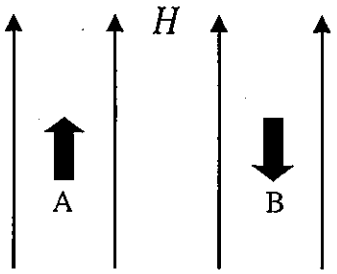
【第２問の解答箇所】（裏面を使ってもよいが，紙面の下半分に記入すること）

小計	点

受験番号	

物理化学　その４

第３問　大きさ H で $+z$ 方向の一様な磁場の下に置かれた，互いに独立なスピンの集まりを考える。１個のスピンの状態は，図に示すように，磁場と平行な状態 A と，反平行な状態 B の２つだけである。これらの状態のスピン σ とエネルギー ϵ の値を表に示す。ここで μ ($\mu > 0$) は１個のスピンが持つ磁気モーメントである。ボルツマン定数を k，絶対温度を T，逆温度を $\beta = 1/(kT)$ として，以下の問いに答えよ。



状態	σ	ϵ
A	$+1$	$-\mu H$
B	-1	$+\mu H$

(1)　１個のスピンの分配関数 Z を，μ, H, β を用いて表せ。

(2)　状態 A，B を占めるスピンの割合 p_{A}，p_{B} を，それぞれ μ, H, β を用いて表せ。

(3)　σ の期待値 $\langle\sigma\rangle$ を，μ, H, β を用いて表せ。

(4)　十分高温（$kT \gg \mu H$）および十分低温（$kT \ll \mu H$）における $\langle\sigma\rangle$ の値を答えよ。そのような値になる理由も簡潔に説明せよ。

【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　x 軸上で原点を中心に運動する一次元の調和振動子のハミルトニアンは，$\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2\mu}\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + \dfrac{1}{2}kx^2$ と与えられる。ここで，μ は換算質量，k は力の定数（ばね定数），$\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったものである。以下の問いに答えよ。

(1)　直線運動量の演算子 $\hat{p} = -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ と位置の演算子 $\hat{x} = x$ を用いて，調和振動子のハミルトニアンが $\hat{H} = \dfrac{\hat{p}^2}{2\mu} + \dfrac{1}{2}\mu\omega^2\hat{x}^2$ と表されることを示せ。ここで，$\omega = \sqrt{\dfrac{k}{\mu}}$ は角振動数である。

(2)　演算子 $\hat{x}_\mathrm{r}$ と $\hat{p}_\mathrm{r}$ をそれぞれ $\hat{x}_\mathrm{r} = \sqrt{\dfrac{\mu\omega}{\hbar}}\hat{x}$，$\hat{p}_\mathrm{r} = \dfrac{\hat{p}}{\sqrt{\mu\hbar\omega}}$ と定義する。$\hat{H} = \dfrac{\hbar\omega}{2}\left(\hat{p}_\mathrm{r}^2 + \hat{x}_\mathrm{r}^2\right)$ であることを示せ。

(3)　$\hat{x}_\mathrm{r}$ と $\hat{p}_\mathrm{r}$ の交換子が $[\hat{x}_\mathrm{r}, \hat{p}_\mathrm{r}] = \hat{x}_\mathrm{r}\hat{p}_\mathrm{r} - \hat{p}_\mathrm{r}\hat{x}_\mathrm{r} = \mathrm{i}$ であることを示せ。ここで，$[\hat{x}, \hat{p}] = \mathrm{i}\hbar$ であることは証明せずに用いてよい。

(4)　演算子 $\hat{a}_+$ と $\hat{a}_-$ をそれぞれ $\hat{a}_+ = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_\mathrm{r} - \mathrm{i}\hat{p}_\mathrm{r})$，$\hat{a}_- = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x}_\mathrm{r} + \mathrm{i}\hat{p}_\mathrm{r})$ と定義する。$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}_+\hat{a}_- + \dfrac{1}{2}\right)$ であることを示せ。

【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