令和８年度創成科学研究科理工学専攻
入学試験問題
物理化学

（注意事項）

示した解答例は，あくまで一例であり，また一部解答例を省略した部分もあります。

解答例

第１問　解答

(1) 与えられた関係式から $\mathrm{d}A = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$ を導き，また A が状態関数であることから逐次偏導関数は順序を交換してもよいことにより導出できる。

(2) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ に $U = A + TS$ を代入し，問い (1) で導出したマクスウェルの関係式を用いて整理すると，熱力学的状態方程式が導出できる。この熱力学的状態方程式を完全気体に用いることで $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ が証明できる。

(3) 断熱過程では $\mathrm{d}S = 0$ であることと，問い (2) で示した $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ から完全気体について $\mathrm{d}U = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = C_V\mathrm{d}T$ が成り立つことを用いて，$-p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T$ が証明できる。

(4) 完全気体において，$H = U + pV = U + nRT$ であることと，問い (2) で示した $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ から，$C_p - C_V = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nR$ と証明できる。

(5) 問い (3) で示した $-p\mathrm{d}V = C_V\mathrm{d}T$ に完全気体の状態方程式を代入して積分し，その結果に $C_p - C_V = nR$ と完全気体の状態方程式を代入してさらに整理すると結論の式が得られる。

第２問　解答

(1) 等温下では $\mathrm{d}\mu = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p$ であり，これに完全気体の状態方程式を代入して圧力の関数として積分すれば結論の式が得られる。

(2)　半透膜を隔てた溶媒の化学ポテンシャルは等しい。さらに，半透膜の両側のそれぞれの溶媒について，圧力 $p_2 + \Pi$ における純溶媒からの化学ポテンシャルの差が等しいことを利用する。与えられた近似を用いて整理すれば，結論の式が得られる。

(3)　問い (2) より，浸透圧を Π として，$c = \dfrac{\Pi}{RT}$ である。値を代入し，$c = 3.23 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ と求まる。

第３問　解答

(1) Zは２つの状態 i =A, B についてボルツマン因子を足し合わせて得られる。

$$Z = \sum_{i=\mathrm{A,B}} \exp(-\beta\epsilon_i) = \exp\,(+\beta\mu H) + \exp\,(-\beta\mu H)$$

(2) 状態 i のスピンの割合は $p_i = \exp(-\beta\epsilon_i)/Z$ であるから、以下が得られる。

$$p_\mathrm{A} = \frac{\exp\,(+\beta\mu H)}{Z} = \frac{\exp\,(+\beta\mu H)}{\exp\,(+\beta\mu H) + \exp\,(-\beta\mu H)}$$
$$p_\mathrm{B} = \frac{\exp\,(-\beta\mu H)}{Z} = \frac{\exp\,(-\beta\mu H)}{\exp\,(+\beta\mu H) + \exp\,(-\beta\mu H)}$$

(3)

$$\langle\sigma\rangle = (+1) \times p_\mathrm{A} + (-1) \times p_\mathrm{B} = \frac{\exp(+\beta\mu H) - \exp(-\beta\mu H)}{\exp(+\beta\mu H) + \exp(-\beta\mu H)}$$

(4)

(i) 十分高温の場合、$\beta\mu H = \frac{\mu H}{kT} \ll 1$なので、$\mathrm{e}^{\pm\beta\mu H} \approx 1$と近似できるから，

$$\langle\sigma\rangle = \frac{\mathrm{e}^{+\beta\mu H} - \mathrm{e}^{-\beta\mu H}}{\mathrm{e}^{+\beta\mu H} + \mathrm{e}^{-\beta\mu H}} \approx \frac{1-1}{1+1} = 0.$$

(ii) 十分低温の場合、$\beta\mu H = \frac{\mu H}{kT} \gg 1$なので$\mathrm{e}^{-\beta\mu H} \ll 1$となるから，

$$\langle\sigma\rangle = \frac{\mathrm{e}^{+\beta\mu H} - \mathrm{e}^{-\beta\mu H}}{\mathrm{e}^{+\beta\mu H} + \mathrm{e}^{-\beta\mu H}} = \frac{1 - \left(\mathrm{e}^{-\beta\mu H}\right)^2}{1 + (\mathrm{e}^{-\beta\mu H})^2} \approx \frac{1-0}{1+0} = 1.$$

第 4 問　解答

(1) $\hat{p}^2 = -\hbar^2 \dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ と $\mu\omega^2 = k$ を与式に代入すると，結論の式が得られる。

(2) $\hat{x} = \sqrt{\dfrac{\hbar}{\mu\omega}}\hat{x}_\mathrm{r}$，$\hat{p} = \sqrt{\mu\hbar\omega}\hat{p}_\mathrm{r}$ を問い (1) で示した式に代入すると，結論の式が得られる。

(3) $\hat{x}_\mathrm{r}\hat{p}_\mathrm{r} = \dfrac{1}{\hbar}\hat{x}\hat{p}$，$\hat{p}_\mathrm{r}\hat{x}_\mathrm{r} = \dfrac{1}{\hbar}\hat{p}\hat{x}$ であることから，$[\hat{x}_\mathrm{r}, \hat{p}_\mathrm{r}] = \dfrac{1}{\hbar}[\hat{x}, \hat{p}] = \mathrm{i}$ となる。

(4) $\hat{a}_+\hat{a}_- = \dfrac{1}{2}\left(\hat{x}_\mathrm{r}^2 + \hat{p}_\mathrm{r}^2 + \mathrm{i}[\hat{x}_\mathrm{r}, \hat{p}_\mathrm{r}]\right) = \dfrac{1}{2}\left(\hat{x}_\mathrm{r}^2 + \hat{p}_\mathrm{r}^2 - 1\right)$ と問い (2) で求めた式から結論の式が得られる。

令和８年度創成科学研究科理工学専攻入学試験問題
物理化学

出題意図

第１問

完全気体の断熱可逆膨張過程とポアソンの法則を題材に，熱力学関係式の理解度と論理的思考力を問う問題である。

第２問

気体と液体を題材に，圧力と化学ポテンシャルの関係ならびに浸透圧に関する基礎的知識と思考力を問う問題である。

第３問

２準位系のスピンを題材に，統計力学の基礎的知識と，占有率の温度依存性の特徴を導くための論理的思考力を問う問題である。

第４問

調和振動子を題材に，量子力学における演算子の取り扱いの理解度を問うとともに，関係式を論理的に捉え，導出のみちすじを明確に示すことができるかを問う問題である。