

令和6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。
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 熱力学における状態関数の変化について、以下の問いに答えよ。

(1) 純物質のエンタルピー H の無限小変化が $dH = Vdp + TdS$ と表されることを示せ。ただし、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、一定圧力下での温度変化に伴うエントロピーの無限小変化が

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

となることを導出せよ。ここで、 C_p は定圧熱容量である。なお、導出の際は H と C_p の関係についても明確に記述すること。

(3) 相転移温度 T_{trs} における一定圧力下での相転移に伴うエントロピーの変化量 $\Delta_{\text{trs}}S$ は、同じ相転移に伴うエンタルピーの変化量 $\Delta_{\text{trs}}H$ を使ってどのように表されるか。

【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) $p = 1.00 \text{ bar}$ において, -10.0°C の過冷却水 1.00 mol が急速に凍結し, 全て -10.0°C の氷になった。この凍結に伴うエントロピー変化量 ΔS と, エンタルピー変化量 ΔH を計算せよ。ここで氷のモル定圧熱容量は $C_{p,m} = 35.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, 水のモル定圧熱容量は $C_{p,m} = 75.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で, この実験においては定圧熱容量の温度依存性はないものとする。また, 0.0°C における氷のモル融解エンタルピーは $\Delta_{\text{fus}}H = 6010 \text{ J mol}^{-1}$ である。

(5) 問い(4)において得られた ΔS と ΔH が, 問い(3)で求めた関係式を満たさないことを示せ。また, その理由を簡潔に説明せよ。

【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 互いに独立で区別できる N 個の同種粒子の集まりを考える ($N \gg 1$)。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 のどちらかを占有する。このとき以下の問いに答えよ。解答の過程も示せ。必要なら、整数 $M \gg 1$ に対して成り立つ近似式 $\ln M! \approx M \ln M - M$ を用いてよい。

(1) 状態 2 を占有する粒子数が n であるとき、この粒子系に許されるミクロな状態の総数 $W(n)$ は、

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

と与えられる。このように与えられる理由を簡潔に説明せよ。

(2) この粒子系のエントロピー $S(n) = k \ln W(n)$ を、階乗を含まない式で表せ。ここで k はボルツマン定数である。

【第2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4

第2問 (つづき)

(3) n を連続変数と見なして $\frac{dS(n)}{dn}$ を計算し、 n を含む式で表せ。

(4) $S(n)$ が最大となるときの n 、および $S(n)$ の最大値 S_{\max} を求めよ。

(5) この粒子系が温度 T の熱平衡状態にあるとする。 n が問い(4)で求めた値となるのは、 T と ϵ がどのような条件を満たすときか、簡潔に説明せよ。

【第2問(3)–(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5

第3問 22 °Cにおける水とエタノールの液体混合物について考える。純水、純エタノールおよび液体混合物の密度 ρ とエタノールの質量分率 χ_E の関係を表1に示す。以下の問いに答えよ。解答の過程も示せ。エタノールと水のモル質量はそれぞれ 46.08 g mol^{-1} , 18.02 g mol^{-1} とせよ。

表1: 22 °Cにおける純水、純エタノールおよび液体混合物の密度

χ_E	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
0.000	0.998
0.800	0.842
0.900	0.816
1.000	0.788

- (1) エタノールを 1.000 kg 含み, $\chi_E = 0.900$ である液体混合物の体積を求めよ。
- (2) $\chi_E = 0.800$ である液体混合物の水のモル分率を求めよ。
- (3) χ_E が 0.800 と 0.900 の間で水の部分モル体積 \bar{V}_W が一定であると近似して, χ_E が 0.85 のときの \bar{V}_W を求めよ。

【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6

第4問 平面上で半径 r の円軌道上を自由に動く粒子について考える。この粒子のシュレーディンガー方程式は次式のように与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2\psi(\phi)}{d\phi^2} = E\psi(\phi)$$

ここで、 $\psi(\phi)$ は粒子の波動関数、 ϕ は方位角、 E はエネルギー、 $I = mr^2$ は慣性モーメント、 m は粒子の質量、 \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) $\psi(\phi) = Ne^{i\alpha\phi}$ を粒子のシュレーディンガー方程式に代入すると解として成り立つことを示せ。また、 α を用いて E を表せ。ここで N は規格化定数、 α は無次元の定数である。

(2) $\psi(\phi)$ に周期的境界条件を課すことにより、 α の値として許される条件を求めよ。

(3) 規格化定数 N を求めよ。

【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
----	---