

令和3年度創成科学研究科理工学専攻修士課程入学試験問題

物理化学

(一般入試)

(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 8 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 以下の設問に答えよ。

(1) 完全気体では $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ となることを証明せよ。ただし、マクスウェルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ は証明なしに用いてよい。ここで、 U は内部エネルギー、 V は体積、 T は絶対温度、 S はエントロピー、 p は圧力である。

(2) 完全気体では $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ となることを証明せよ。

【第1問(1), (2)の解答箇所】(裏面を使ってもよいが、裏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) 定圧熱容量 C_p , 定容熱容量 C_V それぞれの定義が $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ であることを用いて, 完全気体においては $C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ となることを証明せよ。ここで, H はエンタルピーである。

(4) 物質一般では, $C_p - C_V = \frac{\alpha^2}{\kappa_T} VT$ となることを証明せよ。ここで, $\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ は膨張率, $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ は等温圧縮率である。また, オイラーの連鎖式 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1$ は証明なしに用いてよい。

【第1問(3), (4)の解答箇所】(裏面を使ってもよいが, 裏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 以下の設問に答えよ。

(1) よく似た分子種の液体（たとえば、ベンゼンとメチルベンゼン）の二成分混合溶液について、液体の組成と蒸気分圧の間に、純溶媒の飽和蒸気圧を比例定数とする比例関係が近似的に成り立つことが知られている。すなわち、混合溶液中の一方の成分を A とし、溶液中の A のモル分率を x_A 、混合溶液と平衡にある蒸気中の成分 A の分圧を p_A 、純粋な液体 A の飽和蒸気圧を p_A^* とすると、 $p_A = x_A p_A^*$ が近似的に成り立つ。この法則は、発見した化学者に由来する名前で知られる。この法則名を答えよ。

(2) 設問(1)の法則に厳密に従う溶液は理想溶液と呼ばれる。以下の設問では、ともに揮発性である成分 A と B の二成分混合溶液について、理想溶液として取り扱うことができるものとして考える。この混合溶液の全蒸気圧 p を、 x_A 、 p_A^* 、 p_B^* のみを用いて示せ。ここで、 p_B^* は純粋な液体 B の飽和蒸気圧である。

(3) 蒸気相の成分 A のモル分率を y_A とするとき、 y_A を、 x_A 、 p_A^* 、 p_B^* のみを用いて示せ。

(4) 全蒸気圧 p と y_A の関係は、 $p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$ と表される。この式を導出せよ。

【第2問(1)-(4)の解答箇所】(裏面を使ってもよいが、裏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)

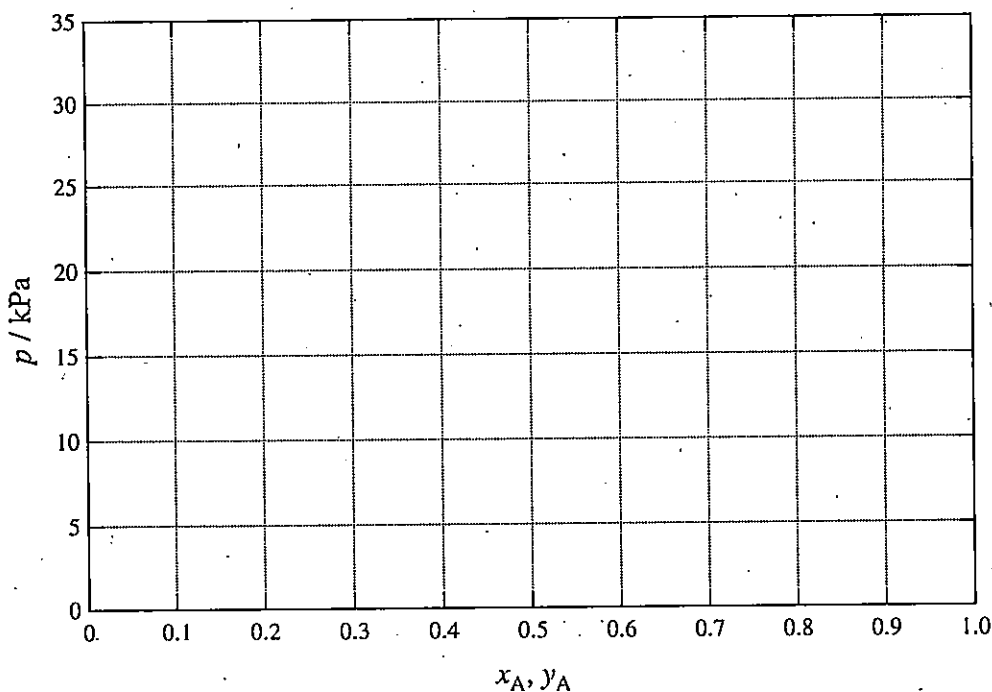
(5) 温度が 318.15 K のとき、 p_A^* が 30.0 kPa、 p_B^* が 10.0 kPa であった。この温度で、 y_A が 0.25, 0.50, 0.75, 0.90 のときの全蒸気圧 p をそれぞれ求めよ。

(6) 設問(5)の条件における、(i) p の x_A に対する依存性、および、(ii) p の y_A に対する依存性の概要を、解答欄の指定の箇所に描け。図のどれが(i)でどれが(ii)かを明記すること。

(7) 設問(5)の条件で y_A が 0.75 のときの蒸気相中の成分 A の密度を求めよ。蒸気は完全気体と近似できるものとする。気体定数は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、密度の単位は mol dm^{-3} で答えよ。

【第2問(5)–(7)の解答箇所】(裏面を使ってもよいが、裏面の下半分に記入すること)

(6)の解答欄



小計	点
----	---

受験番号	
------	--

物理化学 その5

第3問 図のように、長さ d のモノマー単位が N 個連結されたポリマー分子のモデルを考える。各モノマー単位は右向きか左向きかどちらかの状態を取り、その状態は、他のモノマー単位とは独立であると仮定する。ポリマー分子の一端は固定され、もう一端は一定の力 f で引かれている。このとき、以下の設問に答えよ。

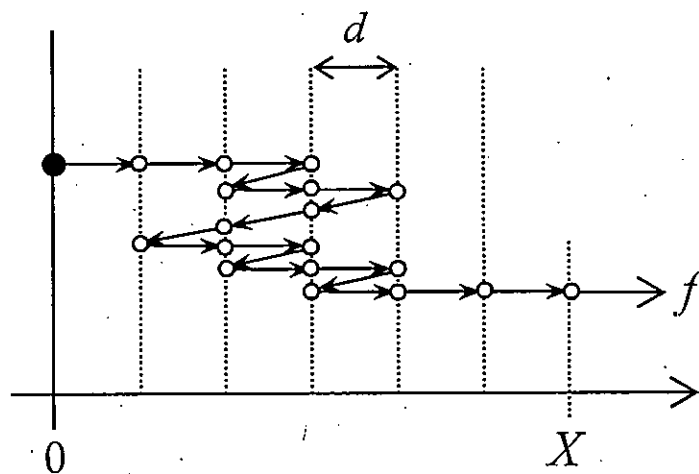
(1) 1個のモノマー単位について、右向き状態のエネルギーを0とおくと、左向き状態のエネルギーは $2fd$ となる。その理由を簡潔に説明せよ。

(2) 1個のモノマー単位の分配関数 z を f, d, β で表せ。ここで β は逆温度であり、絶対温度 T 、ボルツマン定数 k を用いて $\beta = 1/(kT)$ と表される。

(3) ある1個のモノマー単位が右向き状態にある確率 p を f, d, β で表せ。

(4) 1個のモノマー単位による変位 x は、右向き状態では $x = +d$ 、左向き状態では $x = -d$ である。 x の平均値 $\langle x \rangle$ を f, d, β で表せ。

(5) 図に示すように、固定されていない端の位置を X とする。 X を f, d, β, N で表せ。また X の T 依存性を考察し、その概略を横軸に T を取ったグラフで表せ。



ポリマー分子の模式図。長さ d の矢印はモノマー単位とその向きを表す。見やすくするため左向き状態のモノマー単位を斜めに描いているが、実際は全体が1本の直線状になっている。

【第3問の解答は、用紙「物理化学 その6」に記入すること】

受験番号	
------	--

物理化学 その6

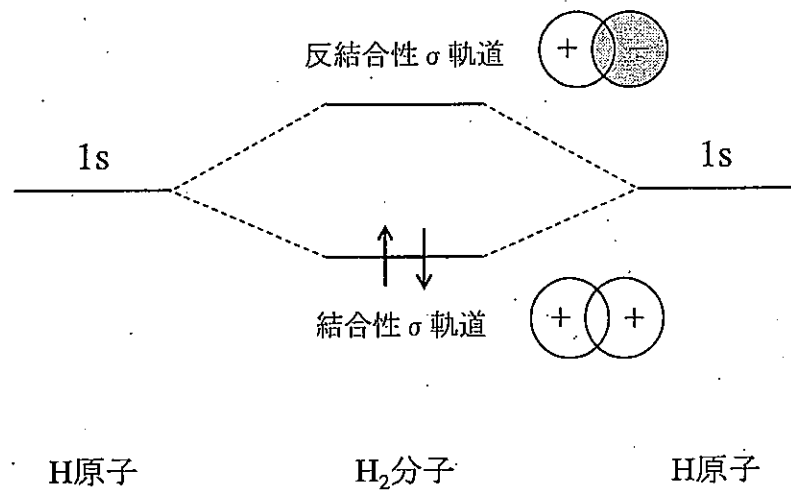
【第3問の解答箇所】（裏面を使ってもよいが、裏面の下半分に記入すること）

小計	点
----	---

受験番号	
------	--

物理化学 その7

第4問 図は H_2 分子における分子軌道形成の概要を表すエネルギー準位図であり、H原子の1s軌道から形成される2つの分子軌道の名称と形状が示され、また分子軌道を占有する電子も矢印で示されている。解答用紙には、同様にO原子の2s, 2p軌道のエネルギー準位図が示されている。図の H_2 分子の例に倣い、解答用紙に2s, 2p軌道から生じる O_2 分子の分子軌道の名称、エネルギー準位と形状、そして各軌道を占有する電子を記入せよ。ただし、解答用紙の図で三重線は、三重に縮退したエネルギー準位を表している。もし分子軌道に縮退がある場合は、同様に重線を用いて表せ。



【第4問の解答は、用紙「物理化学 その8」に記入すること】

受験番号	
------	--

物理化学 その8

【第4問の解答箇所】

2p
=====

2p
=====

2s
=====

2s
=====

O原子

O₂分子

O原子

小計	点
----	---