

整理番号	2024 年度 10 月・2025 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程
5	問題用紙 専門科目

化学物理工学  
専攻

12 枚のうち 1

受験番号 MC-

注意事項（試験開始前に必ず読むこと）

1. 試験開始の合図があるまで、この問題冊子の中を見てはいけません。
2. 問題は、大問<sup>1</sup>から大問<sup>7</sup>まで合計 7 問ある。
3. 大問<sup>1</sup>は必ず解答し、大問<sup>2</sup>から大問<sup>7</sup>までの 6 問中から 3 つの大問を選択して、合計 4 つの大問を解答すること。
4. 解答には、問題用紙に記された大問番号に対応した所定の解答用紙を使用すること。問題用紙や下書用紙への記入は採点対象にはなりません。
5. 選択した 3 つの大問以外の解答用紙には左上隅から右下隅、および、右上隅から左下隅まで直線を引き（大きな×印を描き）、採点対象としないことを明示しておくこと。
6. 大問<sup>2</sup>から大問<sup>7</sup>のうち、4 問以上の大問を解答して提出した場合、大問番号が小さい順に、3 問を採点対象とする。
7. 問題用紙（12 枚）、解答用紙（10 枚）、および下書用紙（7 枚）の針金とじは、はずしてはいけません。
8. 試験開始の指示の後、問題用紙、解答用紙、下書用紙の全てのページの所定欄に受験番号を記入すること。
9. 解答欄が足りない場合、解答用紙の裏面を使用しても良い。
10. 関数電卓・直線定規は使用しても良い。
11. 問題用紙、解答用紙、および下書用紙は全て試験終了後に回収する。持ち帰ってはいけません。

12 枚のうち 2
-----------

受験番号	MC-
------	-----

1
---

大問1の問題用紙 3 枚のうち 1

下記の文章を読み、問い〔1〕～〔4〕に答えよ。

$q$  は系に入る熱,  $w$  は系になされる仕事, また  $p, V, T, S, n, U, H, A, G$  はそれぞれ系の圧力, 体積, 絶対温度, エントロピー, 物質質量, 内部エネルギー, エンタルピー, ヘルムホルツエネルギー (ヘルムホルツの自由エネルギー), ギブズエネルギー (ギブズの自由エネルギー) を表す。 $R$  は気体定数 ( $8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) を表す。また  $0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$  とする。有効数字は適宜判断すること。

ギブズエネルギー  $G$  は, ある変化から得られる最大仕事を求めたり, 変化の自発性を判断するのに重要な量であり, その温度・圧力依存性を表す式の導出を以下に示す。

エネルギー保存則である熱力学第一法則の一つの表現として, 系の内部エネルギーの微小変化  $dU$  は仕事と熱の和として  $dw + dq$  と表される。これは可逆な経路についても成り立つことから  $dU = dw_{\text{rev}} + dq_{\text{rev}}$  と書くことができる (添字 rev は可逆な経路を表す)。

$dw_{\text{rev}} = -\text{ア}\cdot dV$ ,  $dq_{\text{rev}} = \text{イ}\cdot dS$  から, 熱力学基本式  $dU = -\text{ア}\cdot dV + \text{イ}\cdot dS$  が導かれる。熱力学基本式を変形することで, ヘルムホルツエネルギー  $A$  とギブズエネルギー  $G$  の微小変化  $dA$  および  $dG$  に対して

$$dA = -\text{ウ}\cdot dT - \text{エ}\cdot dV \quad \dots \text{式(1)}$$

$$dG = -S\cdot dT + V\cdot dp \quad \dots \text{式(2)} \quad (\text{化学熱力学基本式})$$

が導かれる。ギブズエネルギーが状態量であり,  $dG$  が完全微分であることに注目すると,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \dots \text{式(3)},$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \dots \text{式(4)}$$

の関係式が得られる。 $S$  および  $V$  は定義より常に非負値をとるため, 定圧下においては温度上昇に伴い  $G$  は減少し, 定温下においては圧力上昇に伴い  $G$  は増加する。

〔1〕  $\text{ア}$  ～  $\text{エ}$  に入る変数を  $p, V, T, S, n, U, H, A, G$  からそれぞれ一つ選べ。

12 枚のうち 3
-----------

受験番号	MC-
------	-----

1
---

大問1の問題用紙3枚のうち2

[2] 式(1)および式(2)からマクスウェルの関係式として下記の2式が導かれる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial \text{オ}}{\partial \text{カ}}\right)_{\text{キ}} \quad \dots \text{式(5)}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \text{ク}}{\partial \text{ケ}}\right)_{\text{コ}} \quad \dots \text{式(6)}$$

これは定温におけるエントロピー $S$ の体積および圧力に対する依存性を $p$ - $V$ - $T$ の関係式から求められることを意味しており、定温において、体積増加に伴い $S$ が「サ」し、圧力増加に伴い $S$ が「シ」することに対応している。

(2-1) 「オ」～「コ」に入る変数を $p$ ,  $V$ ,  $T$ からそれぞれ一つ選んで答えよ。

また、「サ」と「シ」に入る単語を「増加」・「減少」からそれぞれ選べ。

(2-2) 理想気体(完全気体)に対して、 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  および  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  を表せ。

[3] 式(3)からは下記のギブズエネルギーの温度依存性を表す式(7)が導かれる。

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \dots \text{式(7)}$$

この式はギブズ-ヘルムホルツの式と呼ばれる。変形して $T_i$ から $T_f$ まで積分することで

$$\int_{T_i}^{T_f} d\left(\frac{G}{T}\right) = -\int_{T_i}^{T_f} \frac{H}{T^2} dT \quad \dots \text{式(8)}$$

の式が得られる。ある気体の、温度 $T_i$ および $T_f$ におけるモルエンタルピーを $H_m(T_i)$ および $H_m(T_f)$ 、モルギブズエネルギーを $G_m(T_i)$ および $G_m(T_f)$ 、モル定圧熱容量を $C_{p,m}$ とする。ただし $C_{p,m}$ は考慮する温度範囲で一定と仮定できるものとする。

(3-1) ギブズ、ヘルムホルツをそれぞれ英語表記で記せ。

(3-2)  $H_m(T_f)$ を、 $T_f$ ,  $T_i$ ,  $H_m(T_i)$ および $C_{p,m}$ を用いて表せ。

(3-3)  $G_m(T_f)/T_f$ を、 $T_i$ ,  $T_f$ ,  $H_m(T_i)$ ,  $G_m(T_i)$ および $C_{p,m}$ を用いて表せ。また、答えを導く過程も記すこと。

(3-4) 窒素ガスの $C_{p,m}$ を $29.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ としたとき、 $100^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ bar}$ における窒素ガスのモルギブズエネルギーを求めよ。また、答えを導く過程も記すこと。

整理番号	2024 年度 10 月・2025 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程
5	問題用紙 専門科目

化学物理学  
専攻

12 枚のうち 4

受験番号 MC-

1

大問1の問題用紙 3 枚のうち 3

[4] ギブズエネルギーの圧力依存性は式(4)を用いて表される。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、 $47.0\text{ L}$ の容積を持つガスボンベに常圧 ( $0.100\text{ MPa}$ ) から  $14.7\text{ MPa}$  まで窒素ガスを充填するときのギブズエネルギー変化を考える。ガスボンベに充填される窒素ガスの物質量は、完全気体を仮定したときに  $14.7\text{ MPa}$  で充填される物質質量とする。

(4-1) 理想気体 (完全気体) を温度  $T$  の定温において、圧力  $p_i$  から  $p_f$  まで加圧したときのギブズエネルギー変化を  $p_i$ ,  $p_f$ ,  $n$ ,  $T$  の変数を用いて表せ。

(4-2) 窒素ガスが理想気体 (完全気体) であると仮定したときの、窒素ガスのギブズエネルギー変化を求めよ。

(4-3) 実在気体の窒素ガスに対して、ギブズエネルギー変化を求めよ。ただし、窒素ガスのフガシティー係数は  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  において、 $0.100\text{ MPa}$  では  $1.00$ ,  $14.7\text{ MPa}$  では  $0.967$  であるとする。

12 枚のうち 5

受験番号 MC-

2

下図に示すように、真空中の  $xyz$  空間内の  $x-y$  面内に、無限長直線導体と辺の長さが  $a$ ,  $b$  の導体の一卷きの長方形コイル  $DEFG$  がある。無限長直線導体を  $y$  軸上に、長方形コイルを  $x > 0$  の領域に辺  $DE$  が  $x$  軸と重なるように置き、辺  $DG$  と  $y$  軸の距離を  $d$  とする。無限長直線導体には  $y$  軸負の向きに電流  $I_1$  が流れており、長方形コイルの辺  $FG$  には抵抗 (抵抗値  $R$ ) が接続されている。抵抗の物理的大きさ、直線導体と長方形コイルの巻線の太さ、長方形コイルの自己インダクタンスは無視できるものとする。真空中の透磁率を  $\mu_0$ , 自然対数の底を  $e$  とする。以下の問いに答えなさい。問い〔1〕と〔5〕で向きを答えるときは、 $x$  軸正の向き、 $x$  軸負の向き、 $y$  軸正の向き、 $y$  軸負の向き、 $z$  軸正の向き、 $z$  軸負の向きの中から答えなさい。問い〔3〕,〔4〕,〔5〕の解答では、分数を通分しなくてもよい。

〔1〕一般に空間を電流  $I$  が流れていて、閉曲線  $C$  を縁とする面をつらぬいているとき、閉曲線  $C$  上の磁束密度  $\mathbf{B}$  と、電流  $I$  は以下の式で関係づけられる。

$$\oint_C \mathbf{B} \cdot d\mathbf{l} = \mu_0 I$$

$d\mathbf{l}$  は閉曲線  $C$  の経路に沿った微小線素ベクトルである。

下図において  $x-y$  面内の  $x > 0$  の点  $P(x, y, 0)$  における磁束密度  $\mathbf{B}$  の大きさは  $y$  軸を中心とする半径  $x$  の円筒上で等しいことに注意し、 $\mathbf{B}$  の大きさと向きを求めなさい。また、答えを導く過程も簡単に記述しなさい。

〔2〕長方形コイルを貫く磁束  $\Phi$  を求めなさい。また、答えを導く過程も簡単に記述しなさい。

〔3〕長方形コイルに  $x$  軸正の向きに外力を加え、長方形コイルを回転させないように速度  $v$  ( $v > 0$ ) で等速直線運動させた。時刻  $t$  において長方形コイルの点  $D$  は  $(d + vt, 0, 0)$  にあったとする。時刻  $t$  ( $t > 0$ ) において長方形コイルに誘起される起電力を求めなさい。また、答えを導く過程も簡単に記述しなさい。

〔4〕問い〔3〕のとき、時刻  $t$  において長方形コイルに流れる電流  $I_2$  の向きを答えなさい。また、抵抗  $R$  で消費される電力を  $\mu_0, I_1, a, b, d, v, t, R$  を用いて答えなさい。電流の向きは  $D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow D$ , または、 $D \rightarrow G \rightarrow F \rightarrow E \rightarrow D$  のどちらかを答えなさい。

〔5〕問い〔3〕のとき、時刻  $t$  ( $t > 0$ ) において長方形コイルの辺  $EF$ , 辺  $DG$  を流れる電流  $I_2$  に加わる力の大きさと向きを答えなさい。この際、長方形コイルを流れる電流を  $I_2$  として答えること。

〔6〕問い〔3〕のとき、時刻  $t$  ( $t > 0$ ) において長方形コイルを  $x$  軸正の向きに速度  $v$  で等速直線運動させるために必要な外力によってなされる仕事の仕事率を求めなさい。この際、長方形コイルを流れる電流を  $I_2$  として答えること。

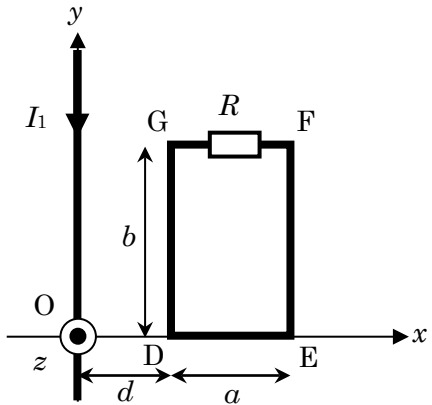


図 直線導体とコイル

整理番号  
5

2024 年度 10 月・2025 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

問題用紙 専門科目

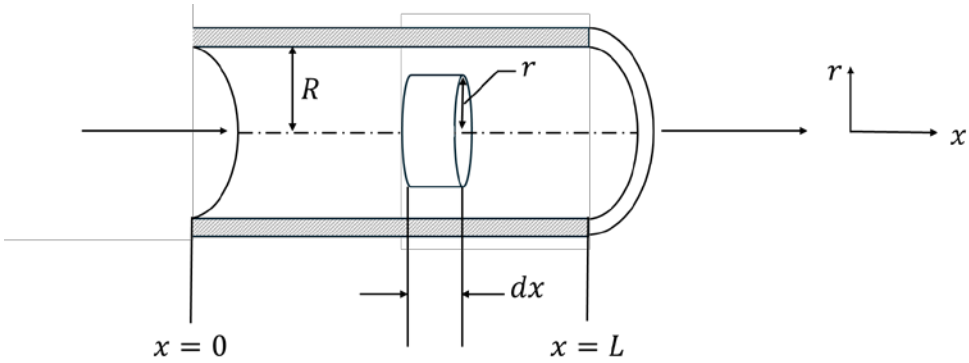
化学物理工学  
専攻

12 枚のうち 6

受験番号 MC-

3

内半径  $R$  の円管内を定常的に流れる流体を考える。流れ方向に水平な軸を  $x$  軸とし、 $x = 0$  から  $x = L$  の区間の十分発達した層流を考える。 $x = 0$  および  $L$  における流体の圧力をそれぞれ  $p_0, p_L$  とし、流体の粘度を  $\mu$  とする。



- [1] 半径  $r$ , 長さ  $dx$  の円柱状の体積要素を考える。この要素の側面には流れ方向にせん断応力  $\tau_{rx}$  が、左右の断面には圧力による力が働く。この微小体積要素に対する力または運動量のバランス式を立て、せん断応力を求めよ。
- [2] 上の結果と Newton の粘性法則より、半径方向の速度分布  $u(r)$  を導出せよ。その際、 $x$  軸方向の圧力勾配が一定であることと、 $r = R$  において  $u = 0$  であることを利用してよい。
- [3]  $x$  軸方向の平均流速  $u_{av}$  を求めよ。

12 枚のうち 7
-----------

受験番号	MC-
------	-----

4	大問 4 の問題用紙 2 枚のうち 1
---	---------------------

スピン 1/2 の粒子 1, 粒子 2 のスピン演算子とその  $x, y, z$  成分をそれぞれ

$$\hat{\mathbf{s}}_1 = (\hat{s}_{1x}, \hat{s}_{1y}, \hat{s}_{1z}), \quad \hat{\mathbf{s}}_2 = (\hat{s}_{2x}, \hat{s}_{2y}, \hat{s}_{2z})$$

とおく。スピン演算子の  $z$  成分は正の実数の固有値と負の実数の固有値を 1 つずつ持つ。それぞれの固有値の固有ケット (規格化されている) を, 粒子 1 については  $|+\rangle_1, |-\rangle_1$ , 粒子 2 については  $|+\rangle_2, |-\rangle_2$  とする。これらの固有ケットを基底とした場合, スピン演算子と固有ケットは, 粒子 1 について, 次の行列とベクトルで表される。

$$\hat{s}_{1x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_1, \quad \hat{s}_{1y} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_1, \quad \hat{s}_{1z} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_1,$$
$$|+\rangle_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_1, \quad |-\rangle_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_1.$$

なお, 行列, ベクトルの右下の添字「1」は粒子 1 に対するものであることを示す。粒子 2 についても行列とベクトルによる表現は同様である。以下の問いに答えよ。本問のスピン演算子は  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  ( $h$ : プランク定数) を含まない形で定義されていることに注意すること。

- [1] 演算子  $\hat{s}_{1z}$  の固有ケット  $|+\rangle_1, |-\rangle_1$  の固有値を, 上記で定義した行列とベクトルを用いた計算をすることによって求めよ。計算過程も示すこと。
- [2]  $|+\rangle_1, |-\rangle_1$  はスピン演算子の 2 乗の演算子  $\hat{\mathbf{s}}_1^2 = \hat{s}_{1x}^2 + \hat{s}_{1y}^2 + \hat{s}_{1z}^2$  の固有ケットでもある。演算子  $\hat{\mathbf{s}}_1^2$  の固有ケット  $|+\rangle_1, |-\rangle_1$  の固有値を, 上記で定義した行列とベクトルを用いた計算をすることによって求めよ。計算過程も示すこと。
- [3] 粒子 1 の状態が  $|+\rangle_1$  のときのスピン  $x$  成分の期待値を, 行列とベクトルの計算で求めよ。計算過程も示すこと。なお, ケットと対をなすブラの表現は, ケットの列ベクトルを行ベクトルにすることで得られることに注意すること。
- [4] 問い [3] で求めた期待値の物理的な意味としてもっとも適切な説明を, 次の選択肢の中から選べ。
  - (ア) 粒子 1 の状態  $|+\rangle_1$  と同じ状態の粒子を多数用意して, その粒子のスピン  $x$  成分を 1 粒子ずつそれぞれ 1 回測定して得られる結果の平均値
  - (イ) 粒子 1 の状態  $|+\rangle_1$  と同じ状態の粒子を 1 つ用意して, その粒子のスピン  $x$  成分を初期状態に戻さず繰り返し何度も測定して得られる結果の平均値
- [5] 粒子 1 と粒子 2 の 2 粒子系を考え, 2 つのスピンを合成した合成スピン演算子を

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$$

と定義する。なお, この合成スピン演算子の右辺は 2 つの行列の単純な和ではなく, この問いの後半に説明するように, それぞれの演算子はそれぞれの粒子のケットに作用する。この合成スピン演算子の  $z$  成分の演算子  $\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$  の固有ケットの 1 つが  $|+\rangle_1|+\rangle_2$  であること, そしてその固有値が 1 であることを示せ。ここで,  $|+\rangle_1|+\rangle_2$  は粒子 1 の状態が  $|+\rangle_1$  で粒子 2 の状態が  $|+\rangle_2$  である 2 粒子系の状態を表すケットである。なお証明にあたり, それぞれの粒子に対する演算子はそれぞれの粒子のケットに作用するので,  $\hat{s}_{1z}|+\rangle_1|+\rangle_2 = (\hat{s}_{1z}|+\rangle_1)|+\rangle_2$ ,  $\hat{s}_{2z}|+\rangle_1|+\rangle_2 = |+\rangle_1(\hat{s}_{2z}|+\rangle_2)$  と考えればよいことに注意すること。

12 枚のうち 8

受験番号 MC-

4 大問4の問題用紙 2 枚のうち 2

[6]  $|+\rangle_1|+\rangle_2$  は合成スピン演算子の 2 乗の演算子  $\hat{S}^2$  の固有ケットでもあること、そしてその固有値が 2 であることを示せ。なお、証明にあたり、 $\hat{S}^2 = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2) \cdot (\hat{s}_1 + \hat{s}_2) = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_{1+}\hat{s}_{2-} + \hat{s}_{1-}\hat{s}_{2+} + 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}$  の関係式を利用すればよい。それぞれの粒子に対する演算子はそれぞれの粒子のケットに作用するので、たとえば  $\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}|+\rangle_1|+\rangle_2 = (\hat{s}_{1z}|+\rangle_1)(\hat{s}_{2z}|+\rangle_2)$  と考えればよいことに注意すること。ここで、上記の関係式に現れる  $\hat{s}_{1+}, \hat{s}_{1-}, \hat{s}_{2+}, \hat{s}_{2-}$  は昇降演算子とよばれる演算子であり、粒子 1 については次のように定義される。

$$\hat{s}_{1+} = \hat{s}_{1x} + i\hat{s}_{1y}, \quad \hat{s}_{1-} = \hat{s}_{1x} - i\hat{s}_{1y}.$$

この演算子について以下の 4 つの関係式が成り立つ。なお、右辺の 0 は、成分がすべて 0 のベクトルで表されるケットを意味していると考えればよい。

$$\hat{s}_{1+}|+\rangle_1 = 0, \quad \hat{s}_{1+}|-\rangle_1 = |+\rangle_1, \quad \hat{s}_{1-}|+\rangle_1 = |-\rangle_1, \quad \hat{s}_{1-}|-\rangle_1 = 0.$$

粒子 2 についての昇降演算子も同様に定義される。

[7]  $\hat{S}_z, \hat{S}^2$  の固有値がともに 0 の固有ケットを求めよ。また、答えを導く過程も示すこと。なお、固有ケットは規格化する必要はない。



12 枚のうち 9

受験番号 MC-

5

定常状態で運転されている管型反応器（体積  $V$  [ $\text{m}^3$ ]) に、化学物質 A を不活性の溶媒 B に均一に溶かした原料を体積流量  $v_0$  [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ] で供給し、定温・定圧の液相反応で化学物質 P と R を得る。この反応は 2 次不可逆反応  $2A \rightarrow P + R$  であり、この反応速度定数は  $k$  である。反応器内の流れは押し出し流れ(plug flow)で軸方向の混合は無く、反応に伴う体積変化も無いものとする。反応器入口での A のモル流量と濃度をそれぞれ  $F_{A0}$  [ $\text{mol s}^{-1}$ ],  $C_{A0}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] とし、反応器出口での A のモル流量と濃度をそれぞれ  $F_A$  [ $\text{mol s}^{-1}$ ],  $C_A$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] とする。また、この反応の A の転化率（反応率）を  $X_A$  [-] とする。このとき以下の問いに答えよ。答えを導く過程も記述せよ。

- [1] 反応速度  $-r_A$  ( $= -\frac{dC_A}{dt}$ ) [ $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] を、 $k$ ,  $C_{A0}$ ,  $X_A$  を用いて示せ。
- [2] この反応器内の A の空間時間  $\tau_1$  を求める積分の式を  $k$ ,  $C_{A0}$ ,  $X_A$  を用いて示せ。
- [3] [2] の定積分を実行し、 $\tau_1$  を求める式を  $k$ ,  $C_{A0}$ ,  $X_A$  を用いて示せ。

次に、図に示すように反応器出口の流れの一部をリサイクル比（循環比） $R$  でこの反応器入口に供給する場合を考える。このときの反応器から系外へ排出される A の転化率（反応率）と体積流量をそれぞれ  $X_{Af}$  [-],  $v_f$  [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ] とする。

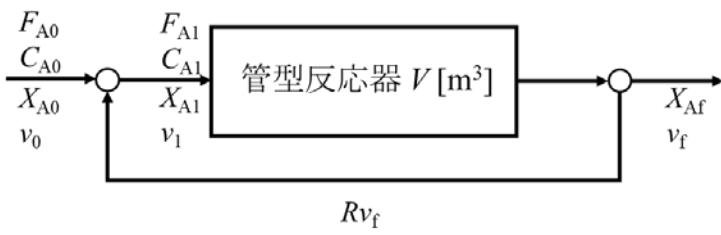


図 リサイクルをしたときの管型反応器

- [4] このとき、反応器入口における A の濃度  $C_{A1}$  [ $\text{mol m}^{-3}$ ] を  $C_{A0}$ ,  $R$ ,  $X_{Af}$  を用いて示せ。
- [5] このとき、反応器入口における A の転化率（反応率） $X_{A1}$  を  $R$ ,  $X_{Af}$  を用いて示せ。
- [6] このとき、反応器入口の体積流量  $v_1$  [ $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ] を基準にした A の空間時間  $\tau_2$  を求める積分の式を導出し、さらに定積分を実行して  $\tau_2$  を  $k$ ,  $C_{A0}$ ,  $R$ ,  $X_{Af}$  を用いて示せ。
- [7] 一般に、リサイクルは完全混合槽型反応器では行わない。この理由を反応器内の濃度変化の観点から 2 行程度で答えよ。

12 枚のうち 10
------------

受験番号	MC-
------	-----

6	大問6の問題用紙 2 枚のうち 1
---	-------------------

以下の文章を読み、問い〔1〕および〔2〕に答えよ。

エントロピー  $S$ 、内部エネルギー  $U$ 、体積  $V$ 、粒子数  $N$  であり、 $p$ 、 $T$ 、 $\mu$  はそれぞれ、圧力、温度、化学ポテンシャルである。また、 $S$  は  $U$ 、 $V$ 、 $N$  の関数で、以下の関係が成り立つ。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} = -\frac{\mu}{T}$$

この関係を利用すると、 $S$  の全微分は以下のように書ける。

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

〔1〕上の関係式を用いて以下の問いに答えよ。

(1-1) ヘルムホルツの自由エネルギー (ヘルムホルツエネルギー)  $A$  は、 $T$ 、 $V$ 、 $N$  の関数である。 $\mu$  が、 $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{V,T}$  となることを示せ。

(1-2) 温度一定の熱浴に接しているが、熱浴との物質のやり取りの無い 2 つの系  $A$ 、 $B$  を考える。2 つの系の体積  $V_A$  と  $V_B$  は、それぞれ一定であるが、粒子の数  $N_A$  と  $N_B$  は  $N_A + N_B =$  一定 の条件で変化することができる。熱平衡状態において 2 つの系の化学ポテンシャル  $\mu_A$  と  $\mu_B$  は等しくなることを示せ。

〔2〕質量  $M$  の 1 個の単原子からなる理想気体の分配関数  $Z_1$  は、量子濃度  $n_Q = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2}\right)^{3/2}$  を用いて  $Z_1 = n_Q V$  と書ける。ここで、 $V$  は理想気体の入っている箱の体積、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数である。以下の問いに答えよ。

(2-1) 質量  $M$  の単原子  $N$  個 ( $N \gg 1$ ) からなる理想気体の分配関数  $Z_N$  を、各原子が区別できないとして  $Z_1$  を用いることで  $n_Q$  を含んだ形で示せ。

(2-2)  $Z_N$  と理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー  $A$  の関係式を示せ。さらにその関係式に問い (2-1) で求めた  $Z_N$  を用いて、 $A$  を  $n_Q$  を含んだ形で示せ。解答にあたり  $N$  ( $N \gg 1$ ) に対する以下のスターリングの近似を用い、導出の過程も簡単に示すこと。

スターリングの近似 :  $\log N! \cong N \log N - N$

整理番号
5

2024 年度 10 月・2025 年度 4 月入学 東京農工大学大学院工学府博士前期課程

問題用紙 専門科目

化学物理学  
専攻

12 枚のうち 11
------------

受験番号	MC-
------	-----

6
---

大問6の問題用紙 2 枚のうち 2

(2-3) 問い (2-2) で求めた  $A$  から  $\mu$  を求めよ。 $n_Q$  を含んだ形で解答すること。

(2-4)  $A$  と  $p$  の関係式を示し, 問い (2-2) で求めた  $A$  から理想気体の状態方程式を導け。ただし,  $N$  を含んだ形で解答することとし, 導出の過程も簡単に示すこと。

(2-5) 系の内部エネルギーは原子の熱平均エネルギーである。このことを利用して  $Z_N$  と  $U$  の関係式を示せ。また, 問い (2-1) で求めた  $Z_N$  を用いて  $U$  を求めよ。導出の過程も簡単に示すこと。

(2-6) 比熱  $C$  を求めよ。

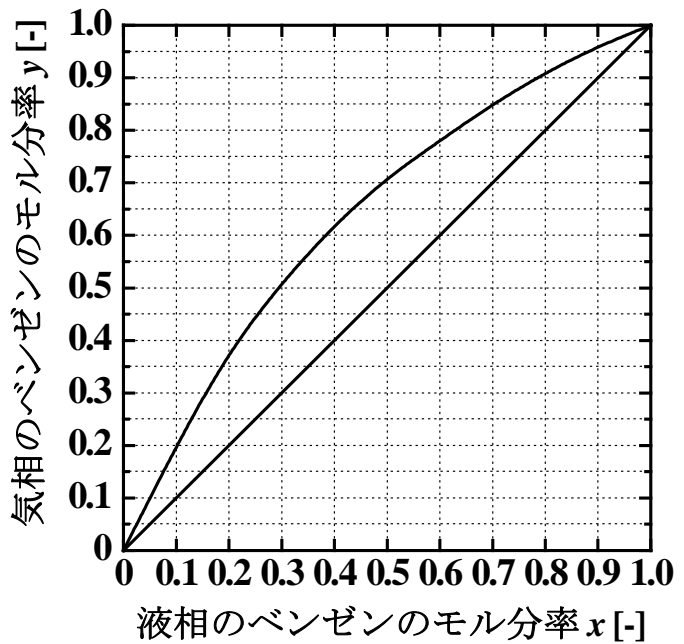
12 枚のうち 12

受験番号 MC-

7

次の [1], [2] の問いについて, 答えを導く過程も記述して答えなさい。

[1] ベンゼンとトルエンの混合物 (ベンゼンのモル分率は 0.400) を一定の流量で連続蒸留塔に供給し, 留出液および缶出液のベンゼンのモル分率をそれぞれ 0.900 および 0.100 にする。混合物は, 蒸留塔の直前で予熱され, 液が 60 mol%, 蒸気が 40 mol% の割合で供給される。塔内の圧力は 101.3 kPa で一定である。ベンゼン-トルエン系の気液平衡 (101.3 kPa) は右図に示すとおりである。留出液の流量の 83.33 mol% を塔頂に戻し, 残りを製品として系外へ取り出す操作を行う。このときの理論段数を解答用紙のグラフ上に作図して求めなさい。



[2] 成分 A を含む排ガスを充填塔の塔底から供給し, 水を塔頂から供給して A を吸収させる操作を定常的に行い, 塔頂から排出される気相の A のモル分率を  $y_{out}$  [-] とする。吸収塔内の任意の高さ位置における気相の A のモル分率を  $y$  [-], 液相の A のモル分率を  $x$  [-] とする。A の水への溶解平衡はヘンリーの法則で表され, ヘンリー定数は  $m$  [(気相のモル分率)/(液相のモル分率)] である。気液界面における A の物質移動は二重境膜説で表され, 気相物質移動係数は  $k_y$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ], 液相物質移動係数は  $k_x$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] である。気相および液相の流量などの操作に関する因子は, 塔内でそれぞれ一定とみなしてよいものとする。塔内のどの場所においても A の吸収速度 (気液界面の物質流束)  $N_A$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] が等しく, 液相の物質移動抵抗が支配的なとき, 以下の問いに答えなさい。

- (1)  $y$  を問題文中の物理量を表す記号を用いて表しなさい。
- (2)  $N_A$  を  $y_{out}$  とその他の問題文中の物理量を表す記号を用いて表しなさい。