

2025 年度 群馬大学大学院理工学府
博士前期課程（修士課程）
応用化学プログラム

入学試験問題

専門科目

注意事項

1. 4科目中、3科目を選択して解答すること。 3科目より多く選択した場合は、0点になることがあります。
2. 解答には、それぞれの問題番号が記載された答案用紙を使用すること。
裏面を使用してもよいが、その場合には表面の受験番号記入欄に相当する部分より下の部分を使用すること。
3. 選択しない科目の答案用紙を含め、すべての答案用紙に受験番号を記入すること。
4. 選択しない科目の答案用紙には、答案用紙全体に大きく×を記すこと。
5. 問題用紙、答案用紙を持ち帰ってはならない。

3. 物理化学

1

式 (1-1) で示した二酸化硫黄 $\text{SO}_2(\text{g})$ の酸化反応について、1) ~ 4) の各問に答えよ。必要なら表 1-1 に与えた標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ および標準モルエントロピー S_m° の値を用いよ。また、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。計算問題の解答では有効数字 2 桁とし、計算過程も示せ。

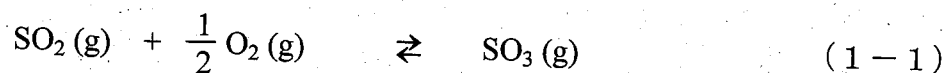


表 1-1 温度 298 K における $\Delta_f H^\circ$ および S_m° の値

物質	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
$\text{SO}_2(\text{g})$	-297	248
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205
$\text{SO}_3(\text{g})$	-396	257

- 1) 温度 298 K における標準反応エンタルピー $\Delta_r H^\circ$ および標準反応エントロピー $\Delta_r S^\circ$ を求めよ。また、この反応は発熱反応か、吸熱反応かを答えよ。
- 2) 温度 298 K における標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ の値を求めよ。
- 3) 温度 298 K における熱力学的平衡定数 K の値を求めよ。
- 4) 温度 398 K における熱力学的平衡定数 K の値は、298 K における値と比べてどの様に変化すると予想されるか。大きくなる、変化しない、小さくなる、のどれかを明記し、その根拠も簡潔に記せ。

3. 物理化学

2

1 次反応 $A \rightarrow P$ について、1) ~ 5) の各問に答えよ。ただし、速度定数を k 、ある時間 t における化学種 A、化学種 P の濃度をそれぞれ $[A]$ 、 $[P]$ とする。また、 $t=0$ においては化学種 A だけが存在し、その時の化学種 A の濃度を $[A]_0$ とする。なお、2)、3) は導出過程、4)、5) は計算過程も示せ。

- 1) 化学種 A の反応速度式を、速度定数 k を用いて時間微分形式で記せ。
- 2) 化学種 A の反応速度式を積分し、1 次反応の積分形速度式を記せ。
- 3) 化学種 P について $[P]$ を t の関数として記せ。
- 4) 反応温度 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、この反応の速度定数は $1.58 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ であった。この反応が 90.0% 進行するのに必要な時間を有効数字 3 桁で求めよ。
- 5) 4) の反応において、反応温度を $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $55.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ にしたところ、速度定数は 5.70 倍に増加した。この反応の活性化エネルギーと頻度因子を有効数字 3 桁で求めよ。ただし、気体定数 $R = 8.31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ とする。

3. 物理化学

3

次の文を読んで1)～4)の各問に答えよ。必要であれば、電子の質量 $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg、プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s、光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹、 $\int \sin^2 ax \, dx = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2ax}{4a} + C$ (C は積分定数)を用いて良い。

質量が m の粒子を図 3-1 に示す長さ L の一次元の箱の中に閉じ込める。箱の内側の $0 \leq x \leq L$ ではポテンシャルエネルギー $V(x) = 0$ 、 $x < 0$ または $x > L$ では $V(x)$ は ∞ とする。このときシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (3-1)$$

で表される。ここで h はプランク定数、 E はエネルギー、 $\psi(x)$ は波動関数である。この方程式の一般解は、

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (3-2)$$

である。ここで A 、 B 、 k は定数である。境界条件として、 $\psi(0) = 0$ 、 $\psi(L) = 0$ のとき、 $B =$ ア 、 k は n (ただし $n = 1, 2, 3, \dots$) を用いて $k =$ イ と表され、(3-2) 式は n を用いて、

$$\psi_n(x) =$$
 ウ (3-3)

と書き表せる。(3-3) 式を (3-1) 式に代入し、エネルギー E は n を用いて、

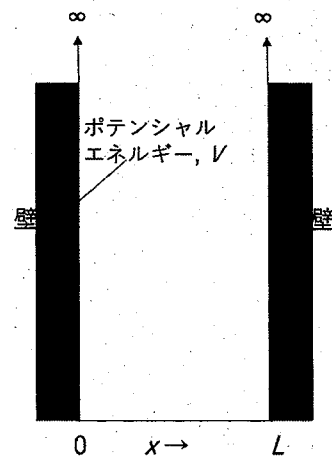


図 3-1 両端に侵入できない壁がある一次元の領域にいる粒子。

(次頁に続く)

$$E_n = \boxed{\text{エ}} \quad (3-4)$$

として求められる。

- 1) $\boxed{\text{ア}}$ 、 $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$ 、 $\boxed{\text{エ}}$ の中にあてはまる数式または数値を記せ。 $\boxed{\text{ウ}}$ は A を用いたまま表せ。
- 2) 規格化条件から A を求めよ。導出過程も示せ。
- 3) $n=2$ の波動関数 $\psi_2(x)$ で、 $0 \leq x \leq \frac{L}{2}$ の間に粒子を見つけ出す確率 P を求めよ。導出過程も示せ。
- 4) 次の文章を読んで、 $\boxed{\text{オ}}$ 、 $\boxed{\text{カ}}$ 、 $\boxed{\text{キ}}$ 、 $\boxed{\text{ク}}$ の中にあてはまる数値を記せ。 $\boxed{\text{キ}}$ 、 $\boxed{\text{ク}}$ は有効数字 3 桁で答えよ。

直鎖分子の共役 π 電子系では π 電子を一次元の箱の中の粒子として扱うことができる。例えば図 3-2 に示す β -カロテンの π 電子が自由に動く長さは $L = 2.94 \times 10^{-9} \text{ m}$ である。 $\boxed{\text{エ}}$ にプランク定数 h 、電子の質量 m の値を代入すると $E_n = 6.98 \times 10^{-21} n^2 \text{ J}$ と表される。 β -カロテンでは π 電子が 22 個存在するため、基底状態では $n = \boxed{\text{オ}}$ までの各準位が占有されている。

β -カロテンの基底状態から第一励起状態へ電子遷移を起こすのに必要なエネルギーを求めてみる。第一励起状態への電子遷移は $n = \boxed{\text{オ}}$ から $n = \boxed{\text{カ}}$ への遷移であるから、エネルギーは $\Delta E = \boxed{\text{キ}} \text{ J}$ と求まる。このエネルギーに相当する光の波長 λ は $\lambda = \boxed{\text{ク}} \text{ m}$ と求められる。

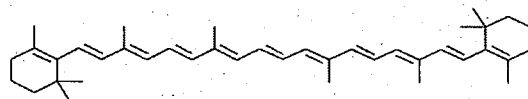


図 3-2 β -カロテン

電卓の設定及び動作確認を、以下のように行ってください。

1. 電卓のふた裏側のクイックリファレンスの一番上を見て、初期状態にして下さい。

キー操作は、

[SHIFT] [CLR] [2] [=] です。

“-----”という表示が出たら OK です。

2. 動作を確認し、操作に慣れるために、下記の計算を行い、答えを確認してください。

キー操作

1) $\log 20 = 1.30 \dots$

[log] [20] [=] “1.30 ...”

2) $\ln 20 = 2.995 \dots$

[ln] [20] [=] “2.995 ...”

3) $e^{-2} = 0.135 \dots$ (e の-2 乗)

[shift] [e^x] [-] [2] [=] “0.135 ...”

4) $10^{2.5} = 316.2 \dots$ (10 の 2.5 乗)

[10] [^] [2.5] [=] “316.2 ...”

5) $\cos(180) = -1$

[cos] [180] [=] “-1”

6) $23^5 \div 25 = 257,453.72$

[23] [^] [5] [÷] [25] [=] “257,453.72”

(カンマと小数点の違いに注意)

7) $23^{(5+25)} = 1.872 \dots$

[23] [^] [(] [5] [÷] [25] [)] [=] “1.872 ...”