平成２９年度先端技術科学教育部博士前期課程入学試験問題

専門科目（物理化学）

（一般入試）

（物質生命システム工学専攻　　化学機能創生コース）

（注意事項）

1．問題用紙および解答用紙は，係員の指示があるまで開かないこと。
2．問題用紙，解答用紙は，この表紙を除いて**問題用紙** 4 **枚（解答用紙を含む）**である。
3．解答は，解答用紙の**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。
4．**解答開始後，解答用紙の所定欄に受験番号をはっきりと記入すること。**
5．配付した用紙はすべて回収する。

受験番号	第　　　　　番

物理化学　その１

第 1 問　以下の設問に答えよ。

(1)　内部エネルギー U の無限小変化 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ およびヘルムホルツエネルギー A の定義に基づき，A の無限小変化が $\mathrm{d}A = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$ と表されることを示せ。ここで，p は圧力，V は体積，S はエントロピー，T は絶対温度である。

(2)　次の関係式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

が成り立つことを示せ。

(3)　熱力学的状態方程式と呼ばれる次式,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

が成り立つことを示せ。

(4)　温度一定の条件下では，完全気体の内部エネルギーは体積に依存しないことを示せ。

【第１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	第　　　　番

物理化学　その2

第 2 問　以下の設問に答えよ。

(1) ギブズエネルギー G の無限小変化が $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$ と表されることを示せ。ここで，S はエントロピー，T は絶対温度，V は体積，p は圧力である。

(2) 一成分系において，二相が共存する平衡状態を考える。この条件下において，クラペイロンの式と呼ばれる次式，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S_\mathrm{m}}{\Delta V_\mathrm{m}}$$

が成り立つことを示せ。ここで，ΔS_m および ΔV_m はそれぞれ，1モルあたりの二相間の転移エントロピーと転移体積である。

(3) 純物質一般において，常圧付近における融解温度と沸騰温度に対する圧力効果を比較すると，沸騰温度のほうが融解温度よりも圧力に伴う変化が大きい。この理由を，クラペイロンの式に基づいて説明せよ。

(4) クラペイロンの式は，一成分系の気液共存に適用する際には，次式，

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{p\Delta H_\mathrm{m}}{RT^2}$$

で近似される。ここで用いられる近似の内容と，その近似を適用可能とする気液相転移に固有の状況について，説明せよ。ただし，ΔH_m は1モルあたりの蒸発エンタルピーである。

【第2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	第　　　　番

物理化学　その3

第 3 問　N 個の独立な同種粒子の集まりを考える。各粒子はエネルギーが 0 の状態 1，またはエネルギーが ε $(\varepsilon > 0)$ の状態 2 のどちらかを取る。絶対温度を T, ボルツマン定数を k として，逆温度を $\beta = \frac{1}{kT}$ と定義する。以下の設問に答えよ。

(1)　1 粒子の分配関数 z を ε, β で表せ。

(2)　状態 1 にある粒子の平均数を n_1，状態 2 にある粒子の平均数を n_2 とするとき，n_1, n_2 をそれぞれ N, ε, β で表せ。また横軸に絶対温度 T をとり，$n_2(T)$ のグラフの概要を描け。

【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	第　　　　番

物理化学　その4

第 4 問　以下の設問に答えよ。

(1) 水素原子の 1s 軌道，2s 軌道，$2p_x$ 軌道の波動関数は，座標を (x, y, z)，原点からの距離を r として，それぞれ以下のように表される。

$$
\begin{aligned}
\Psi_{1s} &= Ae^{-\left(\frac{r}{a}\right)}, \\
\Psi_{2s} &= B\left(2-\frac{r}{a}\right)e^{-\left(\frac{r}{2a}\right)}, \\
\Psi_{2p_x} &= B\left(\frac{x}{a}\right)e^{-\left(\frac{r}{2a}\right)}.
\end{aligned}
$$

ここで a はボーア半径，A，B は定数である。x 軸に沿った波動関数 $\Psi_{1s}(x)$，$\Psi_{2s}(x)$，$\Psi_{2p_x}(x)$ のグラフの概要を描け。ただし x の正負両方の領域でグラフを描くこと。

(2) 2s 軌道と 2p 軌道から形成される sp^3 混成軌道を考える。一つの混成軌道の方向を軸に取り，軸上の位置を u とする。混成軌道の波動関数が 2s 軌道，2p 軌道の波動関数からどのように形成されるか，横軸を u としたグラフを用いて説明せよ。

【第4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