

平成31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 7 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) 物質の内部エネルギー U の完全微分は、圧力 p と絶対温度 T を独立変数としたときに

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right\} dT$$

と表されることを示せ。ここで、 V は体積である。

- (2) 定圧熱容量 $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ と定容熱容量 $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ の間に関係式

$$C_p - C_V = \left\{ p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

が成立することを示せ。ここで H はエンタルピーである。

【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	第	番
------	---	---

物理化学 その2

第1問 (つづき)

(3) 関係式

$$C_p - C_V = -T \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right\}^2 \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right\}^{-1}$$

が成立することを示せ。

(4) n モルの気体がファンデルワールスの状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

に従うとき、この気体の C_p と C_V の関係を

$$\frac{1}{C_p - C_V} = \frac{1}{nR} - X$$

と表すことができる。このときの X を求めよ。ここで、 R は気体定数、 a と b はファンデルワールス係数である。

【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

第

番

物理化学 その3

第2問

以下の設問に答えよ。

(1) 物質のエントロピー S と、可逆変化における吸熱量 q_{rev} 、絶対温度 T との間には、 $dS = dq_{\text{rev}}/T$ という関係式が成り立つ。等圧変化においては、エンタルピー H を使って $dS = dH/T$ と表されることを示せ。

(2) $H(T, p)$ の無限小変化 $dH(T, p)$ を示したうえで、等圧変化においては $dH = C_p dT$ となることを証明せよ。ここで、 $H(T, p)$ は、 H を T と p の関数とみなすことを表す。

(3) 大気圧下で、 1.00 mol の水が 0°C から -10°C まで冷却されるときのエントロピーの変化量を求めよ。このとき、水のモル定圧熱容量 $C_{p,m}$ は $75.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で、温度によって変化しないものとする。なお、自然対数 $\ln(1+x)$ の計算には、変数 x が十分に小さいときに成り立つ展開近似 $\ln(1+x) \approx x - \frac{1}{2}x^2$ を用いてもよい。

【第2問 (1)–(3) 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2問 (つづき)

(4) $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ の過冷却水が 9.00 g 入ったサンプル管を強めに机の上に叩きつけると、サンプル管内の過冷却水の一部が瞬間的に凍結し、残りの水との間で $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ の平衡状態となった。そのサンプル管をすぐに $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫に入れると、残りの水も凍結し、全てが $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ の氷になった。この全過程でのエントロピーの変化量の合計を求めよ。水のモル質量は 18.0 g mol^{-1} 、氷のモル定圧熱容量は $C_{p,m} = 35.0\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 、大気圧下の氷の融解エンタルピーは $\Delta H = 6.01\text{ kJ mol}^{-1}$ とし、全ての操作は大気圧下で行うものとせよ。

【第2問(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)

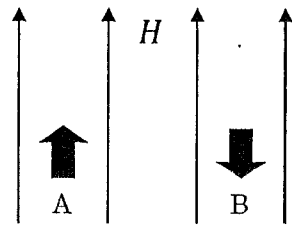
小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

物理化学 その5

第3問

大きさ H で $+z$ 方向の一様な磁場の下に置かれた、互いに独立なスピンの集まりを考える。1個のスピンが取れる状態は、図に示すように、磁場と平行な状態 A と、反平行な状態 B の2通りとする。また各スピンの磁気モーメントの向きはスピンの向きと同じで、大きさを μ とする。各スピン状態のエネルギー ϵ と、磁気モーメントの z 成分 m_z を表に示す。ボルツマン定数を k 、絶対温度を T 、逆温度を $\beta = 1/(kT)$ とし、以下の設問に答えよ。



スピン状態	ϵ	m_z
A	$-\mu H$	$+\mu$
B	$+\mu H$	$-\mu$

- (1) 1個のスピンの分配関数 Z を μ, H, β で表せ。
- (2) 状態 A, B を占めるスピンの割合 p_A, p_B を、それぞれ μ, H, β で表せ。
- (3) ϵ の期待値 $\langle \epsilon \rangle$ を μ, H, β で表せ。
- (4) m_z の期待値 $\langle m_z \rangle$ を μ, H, β で表せ。 $\langle m_z \rangle$ は十分高温で H/T に比例することを示せ。

【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6

第4問

水素原子の2s軌道の波動関数は、ボーア半径を a 、電子の座標を (x, y, z) 、陽子からの距離を $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ として次の式で表される。

$$\psi_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a^3}} \left(2 - \frac{r}{a}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a}\right)$$

以下の設問に答えよ。

- (1) 横軸に r を取り、 $\psi_{2s}(r)$ のグラフの概形を描け。
- (2) 2s 軌道での r の期待値 $\langle r \rangle$ を計算せよ。 $dx dy dz = r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ および次の数学公式を使ってよい。

$$\int_0^{\infty} r^n e^{-br} dr = n! \cdot \frac{1}{b^{n+1}}$$

【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
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

物理化学 その7

第5問

原子や分子について、以下の設問に答えよ。

- (1) 多電子原子における電子の遮蔽とはどのような現象か、簡潔に説明せよ。
- (2) アルカリ金属原子 (Li, Na, K, ...) の第1イオン化エネルギーは、それぞれ原子番号が1つ小さい希ガス原子 (He, Ne, Ar, ...) に比べてずっと小さい。その主な理由を2つ挙げ、簡潔に説明せよ。
- (3) 等核2原子分子において、2つの原子の2p軌道から結合性分子軌道と反結合性分子軌道が形成される様子を、波動関数のグラフを用いて説明せよ。ただし σ 結合に寄与する軌道のみ説明すればよい。

【第5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
----	---