令和元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** 5 **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

ファンデルワールス状態方程式は，

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

と表わされる。ここで，p は圧力，V は体積，n は物質量，R は気体定数，T は絶対温度，a と b はファンデルワールスパラメーターである。以下の設問に答えよ。

(1) ファンデルワールス状態方程式を，モル体積 V_m を用いて表せ。

(2) 臨界点では

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_\mathrm{m}^2}\right)_T = 0$$

がともに成り立つことにもとづき，ファンデルワールス状態方程式の臨界圧力 p_c，臨界体積 V_c，臨界温度 T_c を，それぞれ a, b, R のうちから必要なものを用いて表せ。なお，V_c はモル体積で答えよ。

【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	第　　　　　番

物理化学　その２

第１問　（つづき）

(3) ファンデルワールス状態方程式の換算圧力 $p_{\mathrm{r}}(=p/p_{\mathrm{c}})$ を，換算体積 $V_{\mathrm{r}}(=V_{\mathrm{m}}/V_{\mathrm{c}})$ と換算温度 $T_{\mathrm{r}}(=T/T_{\mathrm{c}})$ を用いて表すことで，これらの換算変数で表したファンデルワールス状態方程式が気体の種類によらず同じ方程式となることを示せ。

(4) 水のファンデルワールスパラメーターは，$a=5.464\,\mathrm{atm\,dm^6\,mol^{-2}}$, $b=3.05\times10^{-2}\,\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$ である。水のファンデルワールス状態方程式の p_{c}，V_{c}，T_{c} および臨界密度 ρ_{c} を計算せよ。ここで，気体定数 $R=8.3145\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$，水のモル質量は $18.02\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ とし，p_{c}，V_{c}，T_{c}，ρ_{c} の単位はそれぞれ atm，$\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$，K，$\mathrm{g\,cm^{-3}}$ で答えよ。$1\,\mathrm{atm}=101.325\,\mathrm{kPa}$ 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) 熱力学第一法則について，物質の内部エネルギー U の微小変化 $\mathrm{d}U$ によって表現すると，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ と記述される。ここで，T は絶対温度，S はエントロピー，p は圧力，V は体積である。物質のヘルムホルツエネルギー $A = U - TS$ の微小変化が $\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$ であることを導出せよ。

(2) T と V の変化に伴う A の変化は

$$\mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

と表される。問い (1) で導出した式と合わせて，マクスウェルの関係式と呼ばれるもののひとつである次式

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

を導出せよ。

(3) 問い (2) で導出した式を利用し，完全気体 1.00 mol を 25.0 °C の等温条件下で 1.00 dm^3 から 10.00 dm^3 まで可逆的に膨張させたときのエントロピーの変化量 ΔS を求めよ。ただし気体定数 $R = 8.3145\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $\ln 10 = 2.303$ とし，有効数字は 3 桁で記せよ。

【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４

第３問

以下の設問に答えよ。

(1) 量子数 n，エネルギー ϵ_n を持つ粒子の分配関数 $z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta\epsilon_n)$ を用いて，１分子の平均エネルギーは $\langle\epsilon\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln z$ と表せることを示せ。ここで，T は絶対温度，$\beta = \frac{1}{kT}$ は逆温度，k はボルツマン定数である。

(2) １個の調和振動子のエネルギーは $\epsilon_n = n\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \ldots)$ と表せる。ここで，$\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったもの，ω は角振動数である。問い (1) の関係式を利用して，１個の調和振動子の分配関数 z を計算せよ。

(3) １個の調和振動子の平均エネルギー $\langle\epsilon\rangle$ を，問い (1), (2) の結果を利用して計算せよ。また横軸が T，縦軸が $\langle\epsilon\rangle$ であるグラフの概要を描け。必要なら $|\delta| \ll 1$ の時に成り立つ近似式 $e^\delta \approx 1 + \delta + (1/2)\delta^2$，および $(1+\delta)^n \approx 1 + n\delta$ を使ってよい。

(4) 空気の主成分である N_2 と O_2 は２原子分子であり，その振動は調和振動子と見なしてよい。室温の空気の比熱に対して，振動の寄与が非常に小さい理由を説明せよ。

【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5

第４問

水素分子イオン H_2^+ の電子について考える。その波動関数 Ψ は，２つの水素原子（それぞれ A, B と呼ぶ）において規格化された 1s 軌道の波動関数 ψ_A および ψ_B の線形結合を用いて

$$\Psi = c_A\psi_A + c_B\psi_B$$

と近似できる。ここで，c_A と c_B は定数である。以下の設問に答えよ。

(1) H_2^+ では $c_A = c_B(= c_+)$，または $c_A = -c_B(= c_-)$ となり，Ψ はそれぞれの場合について

$$\Psi_+ = c_+(\psi_A + \psi_B),\ \Psi_- = c_-(\psi_A - \psi_B)$$

と表される。この理由を説明せよ。

(2) 規格化条件 $\int |\Psi_\pm|^2 \mathrm{d}V=1$ から，c_+ および c_- を求めよ。解答には，$S = \int \psi_A^* \psi_B \mathrm{d}V = \int \psi_B^* \psi_A \mathrm{d}V$ と表される重なり積分 S を用いてよい。ここで，ψ^* は ψ の複素共役，$\mathrm{d}V$ は微小体積を表し，積分は全空間で行う。

(3) Ψ_+ と Ψ_- のいずれが結合性軌道か反結合性軌道かを示し，その理由を簡潔に説明せよ。

【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