

岡山大学大学院自然科学研究科  
博士前期課程  
物質生命工学専攻  
物質応用化学系

平成18年度入学学力試験問題  
専門科目 物理化学

(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。

# 平成18年度入学学力試験問題

## 専門科目 物理化学

-----

この物理化学試験問題全般にわたって使用する記号および基本物理定数を示しておく。

Plank 定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} [\text{Js}]$

Avogadro 定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}]$

気体定数  $R = 8.31 [\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$

Boltzmann 定数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} [\text{JK}^{-1}]$

$P$ : 圧力

$U$ : 内部エネルギー

$H$ : エンタルピー

$S$ : エントロピー

$V$ : 体積

$G$ : ギブス自由エネルギー (ギブス関数)

$T$ : 絶対温度

# 物理化学

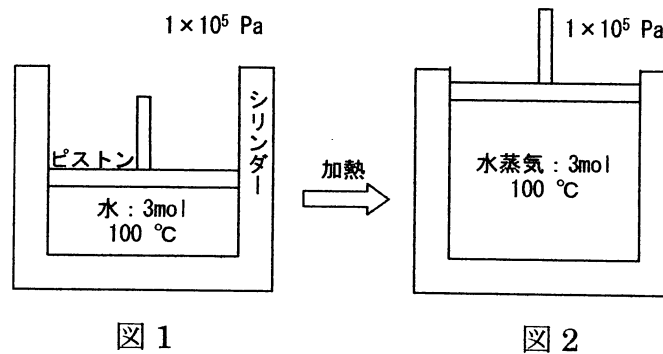
## 問題 1

(40 点)

可動するピストンとシリンダーからなる装置があり、この装置は  $100^\circ\text{C}$  に保たれており、大気圧  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  の下に置かれている (図 1)。その中に  $3 \text{ mol}$  の水 (液体) が入れてある。この系に熱を加え、すべての水を気化させた (図 2)。なお、水の分子量を  $18.0 \text{ g/mol}$  とし、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $100^\circ\text{C}$  での水と水蒸気の密度をそれぞれ  $9.55 \times 10^2 \text{ g/L}$ 、 $5.96 \times 10^{-1} \text{ g/L}$  とする。水の蒸発のエンタルピーは  $40.67 \text{ kJ/mol}$  とする。以下の問いに答えなさい。

問1 この過程において系が外部に対してした仕事  $\Delta U_{\text{mech}}$  を求めなさい。

問2 この過程において系が外部から得た熱エネルギー  $\Delta U_{\text{therm}}$  を求めなさい。



## 物理化学

### 問題 2

(40 点)

粒子総数が  $N$  である系がある。エネルギー準位  $\varepsilon_i$  にある粒子数を  $N_i$  個、エネルギー準位  $\varepsilon_j$  にある粒子数を  $N_j$  個とする。ボルツマン(Boltzmann)分布によると、この  $N_i$  と  $N_j$  の関係は次式で表される。

$$\frac{N_i}{N_j} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j) / (k_B T)}$$

最低エネルギー準位および最低エネルギー準位にある粒子数をそれぞれ  $\varepsilon_0$  および  $N_0$  とする。以下の問いに答えよ。

問 1 分配関数は  $q = \frac{N}{N_0}$  とすると、

$$q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0) / (k_B T)}$$

となることを示しなさい。

問 2 系が最低エネルギー状態をとる時の熱エネルギーを  $U_0$  とする。温度  $T$  における熱エネルギーを  $U$  とすると

$$U - U_0 = Nk_B T^2 \frac{1}{q} \frac{dq}{dT}$$

で表わされることを示しなさい。

問 3  $\text{SO}_2$  は非直線状分子である。 $\text{SO}_2$  分子の全自由度、並進運動および回転運動の自由度の数を記しなさい。

問 4  $\text{SO}_2$  の 3 つの振動準位のエネルギー間隔はそれぞれ  $1.03 \times 10^{-20} \text{J}$ 、 $2.29 \times 10^{-20} \text{J}$ 、 $2.71 \times 10^{-20} \text{J}$  である。273K 付近では  $\text{SO}_2$  気体の熱容量は約  $3R$  であり、分子の振動運動は  $\text{SO}_2$  の熱容量にほとんど寄与していない。その理由を述べなさい。

## 物理化学

### 問題 3

(40 点)

純粋な液体 A、および A に他の揮発性成分 B を溶解させた溶液に関して以下の問いに答えよ。ここで  $P_A^*$  は純粋な液体 A の平衡蒸気圧、 $P_A$  は溶液における A 成分の平衡蒸気圧である。以下の問いに答えなさい。

問 1 A についてラウール (Raoult) の法則

$$P_A = x_A P_A^* \quad \dots (1)$$

が成り立つことが実験により明らかになった。ラウールの法則とはどのような法則かを記しなさい。

問 2 A の蒸気圧降下は束一的性質で B の種類によらない。このことをラウールの法則から説明しなさい。

問 3 A と B がどのような比率で混合されていても、A および B に対してラウールの法則が成り立つとき、A と B は自発的に混合する。この理由を混合前後のギブズ自由エネルギーの変化に着目し、純粋な成分および溶液の化学ポテンシャルの式を用いて説明しなさい。

## 物理化学

### 問題 4

(40 点)

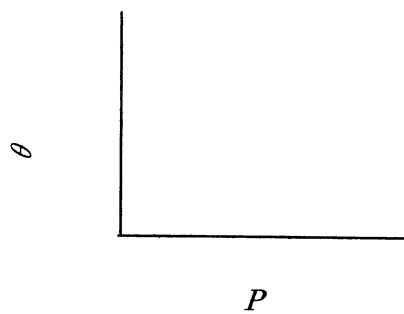
ラングミュア (Langmuir) は、ある気体分子が固体に吸着することについて重要な吸着等温線を理論的に導いた。この理論の化学吸着過程では、吸着分子は吸着媒 (固体) 上で単分子層を形成すること、および吸着等温線は気相と部分的に形成された単分子層との間に最終的に平衡 (動的平衡) が成り立つことから導かれた。以下の問いに答えなさい。

問 1 気体の圧力が  $P$  のとき、吸着分子で覆われた表面の割合を  $\theta$  とする。 $P$  と  $\theta$  の関係式

$$\theta = \frac{P}{a+P} \quad \dots \dots (1)$$

を導きなさい。ただし、 $a$  は定数である。

問 2 式 (1) の  $P$  と  $\theta$  の関係の概略を下図に示しなさい。



## 物理化学

### 問題 5

(40 点)

半径  $r$  の 2 次元の円環上に閉じ込められた質量  $m$  の粒子がある。この粒子の運動について、以下の問いに答えなさい。なお、 $I$  は慣性モーメント、 $\omega$  は角速度を表す。

問 1 この運動の角運動量の演算子は

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

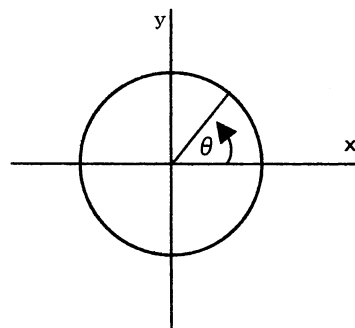
で表される。

デカルト座標の  $(x, y)$  と極座標  $(r, \theta)$  の関係を用いると、 $I\omega$  に対応する角運動量演算子は

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

で表せることを示しなさい。(  $f$  が  $x$  および  $y$  の関数である時

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \theta} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \theta} \text{ である} )$$



問 2 この回転運動の運動エネルギー  $KE$  は

$$KE = \frac{1}{2} I\omega^2$$

で表せる。この円環上でのポテンシャルエネルギーを 0 とする時、この回転運動のシュレーディンガー (Schrödinger) 波動方程式を記しなさい。

問 3 次のような形の関数は、この波動方程式の解となる。

$$\Phi = B(e^{in\theta} + e^{-in\theta})$$

この波動関数が満たさなければならない境界条件について説明しなさい。

問 4  $n=3$  の状態の場合、問 3 の波動関数において、円環上でのこの粒子の存在確率はどのようになるかを記しなさい。(定性的でよい。)