

科目名 物理化学 (1)

受験番号 \_\_\_\_\_

氏名 \_\_\_\_\_

(注意) 必要ならば次の数値を使用すること。

$$R ; 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

／ 裏に書く場合にはこの線の下側に！

問 1 3.00 molの $\text{CO}_2(\text{g})$ が、293.00 K、9.00 atmで断面積 $100.0 \text{ cm}^2$ の円筒容器に入っている。この気体を断熱的に、外圧 $1.50 \text{ atm}$ に逆らって膨張させたとき、ピストンが外向きに $15.0 \text{ cm}$ 動いた。 $\text{CO}_2(\text{g})$ の定容熱容量を $C_{V,m} = 28.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、この気体が完全気体として振る舞うと仮定して下記の設定間に答えよ。ただし、この気体にエネルギーが入る方向を正とする。

問 1-1 この気体に熱として輸送されたエネルギー $q$ を求めよ。

問 1-2 この気体になされた仕事 $w$ を求めよ。

問 1-3 内部エネルギーの変化 $\Delta U$ を求めよ。

問 1-4 温度の変化 $\Delta T$ を求めよ。

問 1-5 エントロピーの変化 $\Delta S$ を求めよ。

科目名 物理化学 (2)

受験番号 \_\_\_\_\_

氏名 \_\_\_\_\_



(注意) 必要ならば次の数値を使用すること。

$$R ; 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

/ 裏に書く場合にはこの線の下側に!

問 2 標準反応ギブズエネルギー $\Delta_{\text{rxn}}G^\circ$ 、圧力  $p$ 、温度  $T$ 、標準反応エンタルピー $\Delta_{\text{rxn}}H^\circ$ とすると、

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_{\text{rxn}}G^\circ}{T} \right)_p = -\frac{\Delta_{\text{rxn}}H^\circ}{T^2} \quad (1) \text{ である。}$$

問 2-1 平衡定数  $K$  とするとき、(1)式より  $\frac{\partial \ln K}{\partial T}$  を導出せよ。問 2-2 温度  $T_1$  における平衡定数を  $K_1$ 、温度  $T_2$  における平衡定数を  $K_2$ 、 $T_1$  から  $T_2$  の温度範囲で標準反応エンタルピー $-\Delta_{\text{rxn}}H^\circ$ が一定とする。 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $\Delta_{\text{rxn}}H^\circ$  の関係を表す式を書け。

問 2-3 ある化学平衡に関して、以下のデータが得られた。

温度 $T$ (K)	平衡定数 $K$
250	8
500	16

この反応の標準反応エンタルピー $-\Delta_{\text{rxn}}H^\circ$ を求めよ。

科目名 物理化学 (3)

受験番号 \_\_\_\_\_

氏名 \_\_\_\_\_

(注意) 必要ならば次の数値を使用すること。

$$R ; 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

/ 裏に書く場合にはこの線の下側に!

問 3 以下の問に答えよ。なお、解答中の記号は定義してから使用すること。

問3-1 三次元空間における次の波動関数 $e^{-\frac{r}{a}}$ を規格化せよ。

$$\text{ただし、} \int x^2 e^{bx} dx = e^{bx} \left( \frac{x^2}{b} - \frac{2x}{b^2} + \frac{2}{b^3} \right) + C \text{ とする。}$$

問3-2 水素原子の 2s 軌道の動径分布関数を  $P(r)dr = \frac{1}{8a_0} \left( 2 - \frac{r}{a_0} \right)^2 \left( \frac{r}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$  としたとき、2s 軌道の動径分布関数が極大値をとる  $r$  を、 $a_0$  を用いて表せ。 $a_0$  はボーア半径である。

問3-3 水素分子イオン( $\text{H}_2^+$ ) の永年行列式と永年方程式を LCAO-MO 理論を用いて示せ。また、エネルギー固有値と固有関数を示せ。

問3-4 水素分子の基底電子配置 $(\sigma_{1s})^2$  の分子軌道エネルギーダイアグラムと項の記号を記せ。同様に水素分子の励起状態 $(\sigma_{1s})(\sigma^*_{1s})$  の分子軌道エネルギーダイアグラムと項の記号をそれぞれ記せ。

科目名 物理化学 (4)

受験番号

氏名

(注意) 必要ならば次の数値を使用すること。

$$R ; 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

／ 裏に書く場合にはこの線の下側に！

問 4 半径  $R$  の球状触媒粒子が、成分 A と成分 B のみを含む 2 成分液体中にある。成分 B が拡散し触媒表面に達すると不可逆反応 ( $2\text{B} \rightarrow \text{A}$ ) が起こる。球表面での成分 A のモル流束を求めたい。粒子中心を原点とした半径方向座標を  $r$  とすると、固定座標系における成分 A のモル流束  $N_A$  について、式 (1) で表される Fick の法則が成り立つ。

$$N_A = -cD \left( \frac{dx_A}{dr} \right) + x_A (N_A + N_B) \quad (1)$$

ここで  $x_A$  は成分 A のモル分率であり、全モル濃度  $c$ 、拡散係数  $D$  は一定とする。成分 A と成分 B のモル流束の間に  $2N_A = -N_B$  の関係が成り立ち定常状態にあるものとして各問に答えよ。

問 4-1 シェルバランスをとりモル流束  $N_A$  に関する微分方程式を導出せよ。ただし方程式を解く必要はない。

問 4-2 Fick の法則を用いて微分方程式を解き、成分 A のモル分率  $x_A$  の  $r$  方向分布を表す式を導け。ただし触媒粒子表面 ( $r = R$ ) でのモル分率を  $x_{A1}$  とし、粒子表面から無限遠方 ( $r = \infty$ ) での成分 A の濃度は  $x_{A\infty}$  で一定とする。

問 4-3 球表面におけるモル流束を  $x_{A\infty}$ 、 $x_{A1}$ 、 $c$ 、 $D$ 、 $R$  を用いて表せ。

問 4-4 球表面における成分 A の反応 (生成) 速度  $r$  は、反応速度定数  $k$  を用いて  $r = ck(1 - x_{A1})$  で表されるものとする。定常状態ならこの反応速度は問 4-3 で求めたモル流束に等しいことを用いて、式 (2) を導け。ただし成分 A のモル流束は十分に小さく、式 (3) の近似が成り立つとしてよい。

$$N_A|_{r=R} = \frac{cD/R}{1 + \frac{D/R}{2k}} \ln\left(\frac{2}{1+x_{A\infty}}\right) \quad (2), \quad \ln\left(1 - \frac{N_A|_{r=R}}{2kc}\right) \approx -\frac{N_A|_{r=R}}{2kc} \quad (3)$$

問 4-5 縦軸に球表面におけるモル流束、横軸に反応速度定数  $k$  を取ったグラフの概形を記せ。

科目名 物理化学 (5)	受験番号	氏名
--------------	------	----

(注意) 必要ならば次の数値を使用すること。

$$R ; 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.082 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

／ 裏に書く場合にはこの線の下側に！

### 問 5

タンク A からタンク B へ溶液を送るためのポンプシステムを考える。両タンクは大気に開放されており、タンク A の液面とタンク B の液面の高低差は合計 4.00 m であり、タンク A の液面は十分に大きい。配管経路はタンク A → 垂直上方 3.00 m → 水平 3.00 m → 垂直上方 3.00 m → 水平 2.00 m → 垂直下方 2.00 m → タンク B のとおりである。

配管途中には 90°エルボが最低限必要な数分だけ挿入されている。管は内径 51.0 mm × 外径 56.0 mm の平滑な円管である。溶液の物性値 (25°C) は密度 1050 kg/m<sup>3</sup>、粘度 2.00 × 10<sup>-3</sup> Pa·s とする。重力加速度は 9.81 m/s<sup>2</sup> とする。ポンプの吐出量は 12.0 m<sup>3</sup>/h で一定とする。90°エルボの相当長さ係数  $n$  は 32.0 である。摩擦係数  $f$  は層流のとき  $16/Re$ 、乱流のとき  $0.079Re^{-1/4}$  とする。なお、解答中の記号は定義してから使用すること。

- 問 5-1 配管経路をエルボの数およびタンクの位置がわかるように模式図として図示せよ。ただし、ポンプは配管の途中にあるものとして省略すること。
- 問 5-2 配管内を流れる流体の平均速度  $U$  [m/s] を数値で求めよ。
- 問 5-3 配管内を流れる流体の Reynolds 数を数値で求め、流動様式 (層流または乱流) を判断せよ。なお、代表長さには円管の内径あるいは外径の中から適切なものを用いること。
- 問 5-4 配管の直管部および全てのエルボによって生じたエネルギー損失  $F$  [J/kg] を数値で求めよ。
- 問 5-5 ベルヌーイの式を用いてポンプが溶液に与える正味の仕事量  $W$  [J/kg] を数値で求めよ。
- 問 5-6 ポンプ所要動力  $P$  が 258 W であるとき、ポンプ効率  $\eta$  [%] を数値で求めよ。