

[基礎科目 (物理化学)]

[問題] 以下の問 A~D に答えよ. ただし, k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度を表すものとする.

問 A 標準圧力下において, 温度 278.7 K のベンゼン (固体) 100 g を融解し, 320.0 K まで加熱した場合のエントロピー変化の総和 (ΔS) を答えよ. 表 1 を参照し有効数字 2 桁で答えよ. 計算式も記すこと.

表 1 ベンゼンの諸量.

融点	278.7 K
標準融解エンタルピー ($\Delta_{\text{fus}}H^\circ$)	9.87 kJ mol ⁻¹
液体のモル定圧熱容量 (C_p) [*]	136.1 J K ⁻¹ mol ⁻¹
モル質量	78.12 g mol ⁻¹

*温度依存性は無視できるものとする.

問 B 温度と共に変化する二原子分子気体のモル定容熱容量 (C_v) に関する以下の文章を読み, 空欄 [ア] ~ [カ] に適切な文言あるいは数式を答えよ. 必要であれば気体定数を R として用いよ. (以下の議論では, 電子励起状態の寄与は無視できるものとする.)

気体の C_v は温度によって値が変化する. これは, 分子の各々の自由度のエネルギー準位間隔と熱エネルギーの大小関係により, 各自由度の寄与が温度依存性をもつためである. 低温から徐々に高温になる場合を考えると, 分子の振動・回転・並進の自由度が [ア] → [イ] → [ウ] の順に寄与するようになるため, C_v は [エ] → [オ] → [カ] と増大する.

問 C 水素原子の電子状態の固有関数は球座標 (r, θ, ϕ) を用いて,

$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ と表され, r のみに依存する実関数 $R_{nl}(r)$ と θ, ϕ のみに依存する複素関数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ の積となる. 次の問に答えよ.

- (a) 状態を指定する n, l, m の各々の名称と取り得る値の範囲を答えよ.
 (b) 横軸を r , 縦軸を強度として, $R_{10}(r), R_{20}(r), R_{21}(r)$ の概形を 1 枚のグラフに図示せよ.

問 D 気体分子運動論による分子 (質量 m) の衝突に関する以下の問に答えよ.

- (a) 分子が直径 d の剛体球で近似でき, 分子同士の相対速度 v_{rel} の平均値が $\langle v_{\text{rel}} \rangle$ であるとする. 単位体積当たりの気体分子の個数が N 個のとき, 1 個の分子が単位時間内に衝突する回数を数式で答えよ.
 (b) 分子同士の衝突における換算質量 μ の大きさを m を用いて答えよ.
 (c) v_{rel} に関する Maxwell-Boltzmann 分布の式

$$f(v_{\text{rel}})dv_{\text{rel}} = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_{\text{B}}T} \right)^{\frac{3}{2}} v_{\text{rel}}^2 \exp\left(-\frac{\mu v_{\text{rel}}^2}{2k_{\text{B}}T}\right) dv_{\text{rel}}$$

と(b)の結果を利用して $\langle v_{\text{rel}} \rangle$ を求めよ. ただし, 必要であれば, n が正の整数, a が正の実数として成り立つ次の積分公式を用いて良い.

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

- (d) 上記の結果を総合し, (a)で求めた衝突頻度を d, m, k_{B}, T, N を用いて表せ.