２０２０年４月入学

大学院自然科学研究科 博士前期課程 分子科学専攻

試験問題 ＜一般入試＞

専 門 科 目

化 学 I

注意事項

1　解答はじめの合図があるまでは，注意事項を読むだけで，問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。

2　問題冊子は１冊，解答用紙は６枚，下書き用紙は２枚です。

3　すべての解答用紙に受験番号を記入してください。

4　各問題の解答は，それぞれ指定された解答用紙に記入してください。

5　解答用紙のホッチキスは，外さないでください。

6　試験終了後，問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

２０２０年４月入学
大学院自然科学研究科 博士前期課程　分子科学専攻
試験問題　<一般入試>

【試験科目：専門科目（化学Ｉ）】

第１問　次の問題１～５に答えよ．解答はそれぞれ所定の用紙に書け．
問題に現れる記号は特に指定のない限り，以下を意味する．
q: 系に周囲から加えられる熱，w: 系に周囲からなされる仕事，
V: 体積，p: 圧力，U: エネルギー，H: エンタルピー，S: エントロピー，
A: ヘルムホルツ(自由)エネルギー，G: ギブズ(自由)エネルギー，
T: 絶対温度，μ_i: 成分iの化学ポテンシャル．

問題１　仕事w が圧力によるものだけであるとき，状態変化が定圧過程で起こると，エンタルピー変化は$\Delta H = q$ となる．このことを熱力学の第一法則，H の定義などを用いて説明せよ．状態変化は可逆過程である必要があるか否かについても理由とともに述べよ．

問題２　ジュール-トムソン膨張では，細孔材料でできた壁を通して気体が領域１から領域２へ移動し，領域１の圧力p_1は一定で体積はV_1から0に，領域２の圧力p_2は一定かつ$p_2 < p_1$で体積は0からV_2 へと変化する．この過程を通じて系全体は断熱条件下にある．この変化のΔHを記せ．ただし，導出過程も記すこと．

問題３　閉じた系に関して成立する次の関係式を導け．

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

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

(c) $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\chi}$$ ただし，$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

(d) $$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\chi}$$ ただし，C_p, C_V はそれぞれ定圧，定積（容）熱容量である．

問題４　水，エタノール，二酸化炭素からなる３成分系を考える．

(a) ２相共存平衡状態において，２相で等しい値をとる熱力学量を思いつく限り挙げよ．

(b) 固体，液体，気体の３相を共存させながら，圧力と温度を独立に変化させることは原理的に可能かどうかをギブズの相律に基づき説明せよ．

問題５　ボルツマン分布則を端的に表す式を記し，その内容を簡潔に説明せよ．

第２問　アセトアルデヒドは気相において熱分解し，メタン，エタン，一酸化炭素となる．反応は下記の反応機構で進行するものとする．ただし，[・CH_3]には定常状態近似が適用できるものとする．

$CH_3CHO \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot CHO$　(速度定数　k_1)

$CH_3CHO + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_4 + CO + \cdot CH_3$　(速度定数　k_2)

$2 \cdot CH_3 \longrightarrow C_2H_6$　(速度定数　k_3)

次の問題１～３に答えよ．

問題１　[・CH_3]を表す式を導け．

問題２　メタンの生成速度は，アセトアルデヒド濃度の 3/2 乗に比例することを示せ．

問題３　上記の反応機構に従った場合のメタンとエタンの生成濃度比([CH_4]/[C_2H_6])を表す式を導け．

第３問　水素原子のシュレーディンガー方程式は，原子核を原点とする極座標系 (r, θ, ϕ) を用い，ポテンシャル項に電子と原子核とのクーロンポテンシャルのみを考慮すると，

$$\hat{H}\psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

と表せる．ここで，$\hat{H}$ はハミルトン演算子，$\hbar = h/2\pi$（h はプランク定数），m, e, ε_0 は，それぞれ，電子の質量，プロトンの電荷，真空の誘電率である．

上記の方程式の解である水素原子軌道（オービタル）は，量子数 n, l, m で指定され，$n=1, l=0, m=0$ および　$n=2, l=1, m=1$ の軌道は，それぞれ

$$\varphi = A\exp\left(-\frac{r}{a_0}\right)$$

$$\chi = Br\exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right)\ \sin\theta\,\exp(i\phi)$$

となる．ここで，A と B は規格化定数，a_0 はボーア半径で

$$a_0 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \qquad \text{である．}$$

水素原子に外部磁場を z 方向にかけると，上記の $\hat{H}$ に磁場との相互作用の項が加わり，ハミルトン演算子（ $\hat{H}_m$ ）は

$$\hat{H}_m = \hat{H} - i\mu_B B_z\frac{\partial}{\partial\phi}$$

となる．ここで，μ_B と B_z はボーア磁子と磁場の強さである．

次の問題１～４に答えよ．解答には計算および考察の過程を明確に示せ．必要ならば，$\hbar$, h, m, ε_0, e, a_0, μ_B, B_z を用い，以下の公式を利用せよ．

$$\int f(x)g'(x)dx = f(x)g(x) - \int f'(x)g(x)dx \qquad \text{（部分積分）}$$

$$\int_0^\infty x^n\exp(-ax)\,dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad \text{（}n\text{ は正の整数）}$$

なお，極座標系における体積素片は $r^2\sin\theta drd\theta d\phi$ であることに注意せよ．

問題１

問１　φおよび χで 表される状態の水素原子の全エネルギー（ E）を
それぞれ求めよ．

問２　φおよび χで 表される状態の水素原子に外部磁場（ B_z ）が z 方向にかけら
れたときの全エネルギー（ E）をそれぞれ求めよ．

問題２　φの規格化定数 A が $\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\dfrac{1}{a_0}\right)^{3/2}$ であることを示せ．

問題３　水素原子が φの状態であるとき，核から半径 r の球面と $r + dr$ の球面に
挟まれた球殻内に電子を見出す確率が，

$$4\left(\frac{1}{a_0}\right)^3 r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) dr$$

で表されることを示せ．また，この球殻内に電子を見出す確率が最大となる
半径 r を求めよ．

問題４　水素原子が φの状態であるとき，核から半径 $r = a_0$ の球の外側に
電子を見出す確率を，$\exp(1) = 2.7$ として小数点第二位まで求めよ．