

平成31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8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。

平成31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1～2に答えよ。

問題1  $n$ モルの理想気体を考える。この理想気体の変化について、次の問1～3に答えよ。ここで気体定数を $R$ とする。系になされる可逆の仕事 $\delta w$ はその圧力が $p$ のとき、体積の微小変化 $dV$ に対して $\delta w = -pdV$ であること、また理想気体では内部エネルギーは温度のみの関数であり、体積 $V$ には依存しないことに注意せよ。

問1 温度 $T_1$ で体積 $V_1$ から $V_2$ まで等温可逆変化をした。このときの内部エネルギー変化 $\Delta U$ と系が得る熱 $q$ を計算せよ。また、このときのエントロピー変化 $\Delta S$ を計算せよ。

問2 この気体が体積 $V_1$ から $V_2$ まで断熱可逆変化をした。定積（定容）熱容量を定数 $C_v$ として、体積 $V_1$ のときの温度を $T_1$ 、また $V_2$ のときの温度を $T_2$ としたとき、 $V_2$ を $T_1$ 、 $V_1$ 、 $T_2$ で表せ。また、このときのエントロピー変化 $\Delta S'$ を計算せよ。

問3 一般に、系のギブズエネルギー $G$ は、温度 $T$ と圧力 $p$ の関数であって、可逆過程の変化に対して

$$dG = Vdp - SdT$$

と書ける。ただし、 $S$ はエントロピーである。 $G$ が状態関数であることに注意して、 $n$ モルの理想気体に対して $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ を熱力学量 $T$ と $V$ により表せ。

問題2 次の（ア）～（エ）の語句を、それぞれ50～100字程度で説明せよ。

- （ア） エンタルピー
- （イ） 熱力学第二法則
- （ウ） 浸透圧
- （エ） 分配関数

第2問 以下の文章を読んで、問題1～4に答えよ。必要であれば下記の数値を用いよ。  
気体定数( $R$ ) =  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , プランク定数( $h$ ) =  $6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ,  
ボルツマン定数( $k_B$ ) =  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ .

気相反応  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$  の速度定数( $k$ )として、次の値が求められている。

$$500 \text{ K において, } k = 6.89 \times 10^{-9} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$600 \text{ K において, } k = 4.16 \times 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

遷移状態理論によると、速度定数は、活性化エンタルピー ( $\Delta H^*$ ) と活性化エントロピー ( $\Delta S^*$ ) を用いて次のように表される。

$$k = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \exp\left( \frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp\left( -\frac{\Delta H^*}{RT} \right)$$

問題1 この反応における  $\Delta H^*$  と  $\Delta S^*$  を求めよ。

問題2 500 K における活性化ギブズエネルギー ( $\Delta G^*$ ) を求めよ。

問題3 500 K における反応物と活性錯合体との間の平衡定数 ( $K^*$ ) を求めよ。

問題4 500 K において、それぞれ濃度  $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{C}_2\text{H}_4$  と  $\text{H}_2$  と平衡にある活性錯合体の濃度を求めよ。

第3問 問題1～2に答えよ。

問題1 次の文章中の(ア)～(コ)に入る最も適切な語句を文章下のリストから選び、記入せよ。同一語句を何度選んでもよい。

$N$ 粒子からなる系の微視的状态は、古典力学では、各粒子の(ア)と(イ)を指定すれば定まる。そして古典系のエネルギーは(ウ)と(エ)の和で与えられる。一方、量子力学では、例えば、 $N$ 粒子の位置のみの関数 $\phi$ である(オ)により、微視的状态は定まる。ただしそのとき、すべての物理量の値が定まることはなく、それらの(カ)が定まるだけである。例えば、関数 $\phi(x)$ を1次元系、1粒子の状態を与える(オ)とする。ここで、 $x$ は位置を表す座標であり、 $\int \phi^*(x)\phi(x) dx = 1$  (積分範囲は全ての $x$ , 以下同様)である。この積分条件は $\phi(x)$ が(キ)されていることを意味する。このとき一般には、粒子の位置は定まらず、位置の(カ)が $\phi^*(x)\phi(x)$ として与えられる。そしてこの系の(ク)、(ケ)、(コ)の平均値は、それぞれ

$$\int \phi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \phi(x) dx, \quad \int \phi^*(x) \hat{H} \phi(x) dx, \quad \int \phi^*(x) x \phi(x) dx,$$

によって与えられる。

語句のリスト：

演算子, エネルギー, 質量, 時間, 振動数, ハミルトニアン, 位置,  
熱エネルギー, 運動エネルギー, 運動量, ポテンシャルエネルギー,  
球面調和関数, モースポテンシャル関数, 波動関数, 分配関数,  
対角化, 規格化, 直交化, 最適化, 最小値, 最大値,  
ガウス分布, 確率分布, プランク定数

問題2 水素原子中の電子のエネルギー固有状態は3個の量子数の組 $n, l, m$ によって定まり、その状態を表す関数は $\psi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ のように動径方向と角度に関する関数の積で表される。ここで、 $r, \theta, \phi$ は原子核を原点とした極座標である。次の問1~4に答えよ。必要に応じて以下の式を用いよ。

$$R_{10} = 2 \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} e^{-r/a_0}; \quad R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} (2 - r/a_0) e^{-r/2a_0}; \quad R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left( \frac{1}{a_0} \right)^{3/2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$$

$$Y_0^0 = \left( \frac{1}{4\pi} \right)^{1/2}; \quad Y_1^0 = \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \cos \theta; \quad Y_1^1 = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{i\phi}; \quad Y_1^{-1} = \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin \theta e^{-i\phi}$$

$a_0$ は長さの次元をもつ定数である。

問1  $n \leq 3$ のとき、 $(n, l, m)$ の可能な組を全て記せ。

問2 1s軌道の $\psi(r, \theta, \phi)$ を具体的に記せ。

問3 2s軌道の $|\psi(r, \theta, \phi)|^2$ が0となる距離 $r$ を記せ。

問4 2p<sub>z</sub>軌道の関数 $\psi(r, \theta, \phi)$ を具体的に記し、 $\theta, \phi$ を固定したとき、 $|\psi(r, \theta, \phi)|^2 r^2$ が最大となる距離 $r$ を求めよ。ただし、 $\theta = \pi/2$ の場合を除く。