２０１９年１０月入学，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７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。

２０１９年１０月入学，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１～２に答えよ．

問題１　理想気体nモルを考える．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．理想気体では内部エネルギーは温度T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　外部の圧力p_{ext}が$p_{\mathrm{ext}}=0$において，この気体が初期温度T_1で体積V_1からV_2まで断熱不可逆膨張をした．このときに①系になされた仕事w，②内部エネルギー変化ΔU，③膨張後の系の温度T_2，④エントロピー変化ΔS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．系の定積（定容）熱容量C_vを定数として，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として，このときに①系になされた仕事w，②内部エネルギー変化ΔU，③エントロピー変化ΔSを計算せよ．

問３　一般に，機械的仕事のみを考慮した可逆過程では，系のエントロピーSの変化は，系の内部エネルギーU，温度T，圧力p，体積Vを用いて以下のように表される．

$$TdS = dU + pdV$$

このとき，系のヘルムホルツエネルギーAに対して，

$$dA = -pdV - SdT$$

と書けることを示せ．また，Aが状態関数であることに注意して，理想気体の $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ を温度T，圧力p，体積Vなどにより表せ．

問題２　次の（ア）～（エ）について，それぞれ２００字以内で説明せよ．（必要に応じて数式を用いてもよい．）

（ア）　気体の状態方程式　　（イ）熱力学第一法則と孤立系
（ウ）　理想溶液の沸点上昇　　（エ）分配関数

第２問　次のような２次反応を考える．

$$2A \longrightarrow B$$

この反応の反応速度定数を k とし，反応物Ａの初濃度を 0.10 mol dm^{-3} とする．
次の問題１～４に答えよ．

問題１　反応物Ａの減少速度を表す微分式を書け．

問題２　25 ℃において，40 分後に反応物Ａの 20%が反応した．25 ℃におけるこの反応の速度定数を求めよ．

問題３　25 ℃におけるこの反応の反応物Ａの半減期を求めよ．

問題４　25 ℃において，反応物Ａの初濃度が 1.0 mol dm^{-3} のとき，反応物Ａが 50%反応するのに要する時間は，反応物Ａの初濃度が 0.10 mol dm^{-3} のときに要する時間の何倍になるか．

第３問　質量 m の粒子に対する三次元のシュレーディンガー方程式は極座標系 (r,θ,ϕ) で表わすと，

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

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

である．ここで，$\hat{H}$ はハミルトン演算子，$\hat{V}$ はポテンシャルエネルギーに対応する演算子，$\hbar=h/2\pi$（h はプランク定数）である．

球面上の自由粒子，すなわち，半径 a（一定）の球面上のみを自由に運動できる粒子の系では，ハミルトン演算子は θ と ϕ に関する演算のみとなり，また，$\hat{V}=0$ および $ma^2=I$ とおくと

$$\boxed{\text{式（1）}}$$

となる．

角運動量の x,y,z 成分に対応する演算子は，それぞれ，

$$\hat{L}_x=-i\hbar\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_y=-i\hbar\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$$

$$\hat{L}_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$$

で与えられ，角運動量の二乗に対応する演算子を $\hat{L}^2=\hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$ とすると，式（1）のハミルトン演算子は

$$\hat{H}=\frac{\hat{L}^2}{2I}$$

と表すことができる。この時のシュレーディンガー方程式の解は量子数 l と m（$l=0,1,2,\ldots;m=0,\pm1,\ldots,\pm l$）で指定される球面調和関数であり，$l=1,m=1,0,-1$ の規格化された関数は，それぞれ，

$$\chi_1=A\sin\theta\exp(i\phi)$$

$$\chi_2=\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$$

$$\chi_3=B\sin\theta\exp(-i\phi)$$

となる。A と B は規格化定数である．以下の問題１～６に答えよ．

問題１　式（１）のハミルトン演算子を書き下せ．

問題２　球の微分表面積が　$\sin\theta\, d\theta\, d\phi$であることに注意して，$\chi_1$の規格化定数$A$を求めよ．

問題３　χ_1とχ_2が互いに直交していることを示せ．

問題４　波動関数χ_2で表される系のエネルギーを求めよ．

問題５　χ_1, χ_2, χ_3　が　$\hat{L}_z$　の固有関数であるか否かを示せ．また，固有関数である場合はその固有値も示せ．

問題６　系が波動関数　$\psi(\theta,\phi) = C\chi_1 + D\chi_2$　（CとDはゼロでない実数）で表されているとする．以下の問１～２に答えよ．

問１　$\psi(\theta,\phi)$　を規格化するにはCとDにどのような条件が必要かを記せ．

問２　この系において角運動量のz成分を観測すると，観測毎にどのような値が得られると期待できるか，その値を観測できる確率を付記して答えよ．また，観測値の平均はどうなるか示せ．