平成２７年１０月入学，平成２８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．

平成２７年１０月入学，平成２８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１～３に答えよ．解答はそれぞれ所定の用紙に書け．

問題１　次の問１～４に答えよ．ただし，系は巨視的で，閉じていて，系になされる仕事は体積変化によるもののみとする．Δはある過程における熱力学量の変化を表す．

問１　以下の文の（ア）～（コ）に最もふさわしい式を記せ．ただし，下線のついた欄は等式または不等式，それ以外は文字式である．

系のエネルギーをU, エンタルピーをH, 体積をV, 圧力をpとする．ある平衡状態1 (p_1, V_1) から別の平衡状態2 (p_2, V_2) へ変化するとき，系に周囲から加えられる熱をq, 系に周囲からなされる仕事をwとする．ΔUは熱力学の第一法則より（　ア　）である．この過程が可逆的に進行するとき，wは積分（　イ　）となる．つぎにΔHを考える．まず，Hの定義はU, p, Vを用いて（　ウ　）である．定圧過程のとき，Hの定義式，第一法則，そして定圧過程のwから，ΔHは（　エ　）であることがわかる．一方，断熱過程 ($q=0$) であれば，ΔHは（　オ　）となる．

次に，注目する系のエントロピーをS, 巨大な周囲（系以外の全て）のエントロピーをS_e, そして系と周囲をあわせた合成系（宇宙）のエントロピーをS_tとする．系と周囲の間には熱のやりとりがあり（断熱されていない），宇宙は孤立系である（したがって断熱されている）．ある平衡状態1にある系でなんらかの自発的（不可逆）過程が起こり，そのとき系に熱qが与えられ，別の平衡状態2に達したとする．このとき宇宙のエントロピー変化ΔS_tは，（<u>　カ　</u>）となる．周囲に系から与えられた熱は（　キ　）であるが，周囲は巨大であるから等温可逆的にその熱を受け取ったとみなせる．周囲の温度をTとすると，周囲のエントロピー変化ΔS_eは（<u>　ク　</u>）となる．以上より，自発的過程にともなう系のエントロピー変化は（<u>　ケ　</u>）となる．同じ平衡状態1から2への変化をある方法で可逆的に起こしたとき，系に熱q_{rev}が与えられた．q_{rev}と不可逆過程の熱qとの関係は（<u>　コ　</u>）となる．

問２　ヘルムホルツ自由エネルギー（ヘルムホルツエネルギー）の無限小変化は$dA=-SdT-pdV$で与えられる．これから得られるマクスウェルの関係式を記せ．

問３　エネルギーの無限小変化dUから出発し，次の恒等式を証明せよ．

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$$

問４　状態方程式が $p=Tf(V)$ の形であれば，その系のエネルギーUは温度のみの関数であることを示せ．ただし，fはVのみの関数である．

問題2　以下の文章を読んで，次の問1～3に答えよ．

圧力pのもと物質を液体状態からゆっくりと冷却し，融点T_mより低い温度T $(=T_m-\Delta T)$の過冷却液体を得た．実験室の温度をTに保ち，しばらく待つとある瞬間に結晶化が始まり，過冷却液体が同じ温度Tの固体へと変化した．この液体から固体への変化に伴うエンタルピー変化をΔH, エントロピー変化をΔSとする．また，圧力pでの融点T_mにおける液体から固体への変化に伴うそれぞれの変化をΔH_m, ΔS_mとする．固体の定圧熱容量C^Sと液体の定圧熱容量C^Lは，温度に依らず一定とする．また$C^L > C^S$ である．

問1　$T(=T_m-\Delta T)$から$T_m+\Delta T$の温度範囲で固体と液体のギブズ自由エネルギー（ギブズエネルギー）G^S, G^Lのグラフの概略図を描け．この温度範囲では固体も液体も準安定状態として存在できるとして作図せよ．縦軸の目盛は問わないが，$G^S(T), G^L(T)$ の傾き$(\partial G/\partial T)_p$の正負が判別できるようにし，交点があればその温度がわかるように，描くこと．また，C^L，C^Sについての仮定より，$G^S(T), G^L(T)$ が直線，曲線（上に凸），曲線（下に凸）のいずれであるかを理由とともに記せ．

問2　ΔH, ΔS, $\Delta H-T\Delta S$それぞれについて正か，負か，0かを記号 >0, <0, $=0$ をつかって記せ．

問3　過冷却液体から固体への変化は不可逆過程だが，始状態と終状態を可逆過程で結ぶことができる．まず過冷却液体を温度 T_mまで加熱し，そこで凝固させ，次に温度 T_m の固体を温度Tまで冷却する．この可逆過程を使ってえられるΔHを式で記せ．またその結果に基づき，ΔHとΔH_mの大小関係を不等式で記せ．

問題３ 酵素反応に関する以下の問に答えよ.

問１　酵素E，基質S，酵素基質複合体ES，生成物Pの反応

$$E+S \rightleftarrows ES \rightarrow E+P$$

を考える．Pの生成速度は$v=d[P]/dt=k_2[ES]$であり，速度定数k_2は十分小さく，E+S ⇄ ESは平衡にあるとみなせる．その平衡定数をKとする．基質Sの濃度をxとすると，次の関係式が成立することを示せ.

$$\frac{v}{k_2 E_0}=\frac{Kx}{1+Kx}$$

ここでE_0は酵素の全濃度 [E]+[ES]である.

問２　酵素Eと基質Sの反応 E+S ⇄ ESの簡単なモデルを考える．系は酵素と基質それぞれ一分子を含み，酵素と基質が結合していないとき，系の微視的状態の数はWであり，各状態のエネルギーは全て等しく，0とする．酵素と基質が結合したとき，微視的状態の数は1であり，エネルギーは ε (<0) である．$W=e^{10}$, ε =−24 kJ/mol, 気体定数 R=8 J/(mol K) とし，結合した状態が1/2の確率で観測される温度を求めよ.

第２問　一次元の箱の中の粒子の問題について以下の記述を読み，問１～７に答えよ．
必要ならば公式　$\sin 2x = 2\sin x\cos x$，　$\cos 2x = \cos^2 x - \sin^2 x$　を利用せよ．

x 軸上で $x=-a$ と $x=a$ の間に閉じ込められた質量 m の自由粒子のシュレディンガー方程式は，$-a \le x \le a$ の領域でポテンシャルエネルギー $V(x)$ を０とおき，

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \qquad -a \le x \le a$$

$$\left(\text{ただし，}\ \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)$$

で与えられ，規格化された波動関数（状態関数）は

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{1}{a}}\sin\frac{n\pi x}{2a} \qquad n = 2,4,6,8,\ldots$$
$$= \sqrt{\frac{1}{a}}\cos\frac{n\pi x}{2a} \qquad n = 1,3,5,7,\ldots$$

となる．

問１　上記のシュレディンガー方程式を境界条件の下に解き，規格化することによって $\psi_n(x)$ が得られることを示せ．

問２　$\psi_n(x)$ の状態に対するエネルギーを求めよ．

問３　粒子の位置の平均値 $<x>$ を求めよ．

問４　粒子の位置の二乗の平均値 $<x^2>$ は

$$<x^2> = \frac{a^2}{3} - \frac{2a^2}{n^2\pi^2}$$

となることを示せ．ただし，証明は n が偶数の場合のみでよい．

問５　箱の中の粒子の運動量の平均値 $<p_x>$ を求めよ．
ただし，運動量に対応する演算子は　$\hat{p}_x = -i\hbar\dfrac{d}{dx}$　である．

問６　運動量の二乗の平均値 $<p_x^2>$ は

$$<p_x^2> = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{4a^2}$$

となることを示せ．ただし，証明は n が奇数の場合のみでよい．

問７　問３と問４の $<x>$ と $<x^2>$ より位置の不確かさ（分散および標準偏差）が求められる．同様に問５と問６の $<p_x>$ と $<p_x^2>$ より運動量の不確かさ（分散および標準偏差）が求められる．これらの不確かさと箱の大きさとの関係について簡潔に記せ．また，位置の不確かさと運動量の不確かさの積から導き出されることは何か，簡潔に記せ．