平成２８年１０月入学，平成２９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２８年１０月入学，平成２９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．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．

問１　以下の文の（ア）～（キ）に最もふさわしい式を記せ．ただし，（ア）は不等式，その他は等式が成立する文字式である．

系のエネルギーをU, エントロピーをS, 体積をV, 圧力を p とする．系が体積Vからわずかに変化して$V+dV$, また，内部エネルギーはUから$U+dU$となった．系に周囲から加えられる熱をδq, 系に周囲からなされる仕事をδwとする．熱力学第二法則から，系の温度Tを用いてエントロピー変化dSと熱δqの関係は（　ア　）となる．仕事は，外部の圧力p_{ext}を用い（$\delta w =$ イ ）である．この熱δqは，熱力学第一法則から（$\delta q =$ ウ ）と表される．以下では，この過程が可逆的に進行する場合を考える．そのときのδw_{rev}は（$\delta w_{\mathrm{rev}} =$ エ ）である．従って，dUはSを用いて（$dU =$ オ ）となる．ここで，Sを温度と体積の関数とみなせば，

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

と表されるため，dTとdVを用いて（$dU =$ カ ）である．UとSは，状態関数であるために，その交差微分は等しいことを用いれば，（$(\partial S/\partial V)_T =$ キ ）となることがわかる．

問２　可逆過程におけるギブス（自由）エネルギーの無限小変化dGをdTとdpを用いて表せ．また，これから得られるマクスウェルの関係式を記せ．

問３　エンタルピーHは$H = U + pV$により定義される．dHをdSとdpにより表せ．
さらに，問２の結果を用いて，次の式を証明せよ．

$$(\partial H/\partial p)_T = V - T(\partial V/\partial T)_p$$

問４　ある温度Tと圧力pにおいて，固体と液体が平衡にある場合を考える．
以下の（ア）から（ウ）に答えよ．
（ア）　この場合に，液体と固体で等しい熱力学量は何か．
（イ）　ギブスの相律を説明せよ．

（ウ） 温度$T+dT$，圧力$p+dp$においても，固体と液体が平衡にある場合には，（ア）の熱力学量は等しいことから，問２の結果を参考に，dp/dTを相転移における体積変化とエントロピー変化により表せ．

問題２　以下の文章を読んで，次の問１～４に答えよ．

温度Tの系のヘルムホルツエネルギーAは，分配関数Zにより

$$A=-kT\ln Z$$

のように表される．ここでkはボルツマン定数であり，また系のj番目の状態のエネルギーをE_jとすれば，分配関数は

$$Z=\sum_j \exp(-E_j/kT)$$

である．

問１　系がエネルギーE_jを持つ確率は $\exp(-E_j/kT)$ に<u>比例する</u>．系がエネルギーE_iを持つ確率P_iを，Zなどを用いて表せ．

問２　系の内部エネルギーUを，Z等を用いて表せ．この誘導の過程では，問１のP_iを必ず用いること．

問３　問２から

$$U=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

であることを示せ．

問４　$\left(\dfrac{\partial (A/T)}{\partial T}\right)_V$を，熱力学の関係式を用いて計算せよ．計算過程も記せ．

第２問　反応速度に関する以下の問題１～３に答えよ．

一酸化窒素の酸化反応は次の反応機構にしたがって進行するものとする．

$$2NO(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2(g) \qquad \text{(i)}$$

$$N_2O_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{k_3} 2NO_2(g) \qquad \text{(ii)}$$

問題１　一酸化窒素の酸化反応における反応中間体 $N_2O_2(g)$に定常状態近似を仮定し，二酸化窒素の生成速度式($d[NO_2]/dt$)を導け．

問題２　一酸化窒素の酸化反応速度は，一酸化窒素の分圧に２次，酸素の分圧に１次であることが実験的に知られている．問題１で得られた反応速度式がこの事実に適合するためには，(i), (ii)式の素過程にどのような条件が必要か記せ．また，その場合の二酸化窒素の生成速度式($d[NO_2]/dt$)を導け．

問題３　アレニウスの式より，反応速度定数(k_i)は次のように表される．

$k_i = A_i \exp(-E_i/RT)$

E_i：活性化エネルギー，A_i：前指数因子

(i), (ii)式の３つの過程(k_1, k_2, k_3)の活性化エネルギーをそれぞれ E_1, E_2, E_3 とする．問題２で求めたように，上記の酸化反応が，一酸化窒素の分圧に２次，酸素の分圧に１次で進行する場合，一酸化窒素の酸化反応の見かけの活性化エネルギー(E_a)を E_1, E_2, E_3 を用いて表せ．

第３問　球面上の自由粒子に関する以下の問題１～６に答えよ．

球面上で運動する質量 M の自由粒子に対するハミルトニアンは，球面上でのポテンシャルエネルギーを０とおき

$$\hat{H} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{1}$$

で与えられる．このハミルトニアンを $x = r\sin\theta\cos\phi,\quad y = r\sin\theta\sin\phi,\quad z = r\cos\theta$ で関係づけられる極座標系 $(r, \theta, \phi;\ 0 \le r < \infty,\quad 0 \le \theta \le \pi,\quad 0 \le \phi \le 2\pi)$
で表すと，x, y, z に関する微分演算子がそれぞれ，

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}-\frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r}+\frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r}-\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} \tag{4}$$

であることより，ハミルトニアンは

$$\hat{H} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2M}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{5}$$

となる．

上式のハミルトニアンは，半径 a の球面上のみを運動するように制限された粒子の場合

$$\hat{H} \;=\; -\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{6}$$

となる．ただし，I は慣性モーメント（ $I = Ma^2$ ）である．
式 (6) のハミルトニアンを用いたシュレーディンガー方程式

$$\hat{H}\,\Psi(\theta,\phi) = E\,\Psi(\theta,\phi) \tag{7}$$

を解くと，波動関数（状態関数）として

$$Y_J^m(\theta,\phi) = A_J^m\ \Theta_J^m(\theta)\exp(im\phi)$$
$$J = 0, 1, 2, \ldots \quad , \quad m = 0, \pm 1, \ldots, \pm J$$

が得られる．ただし，A_J^m は規格化定数，$\Theta_J^m(\theta)$ はルジャンドル陪関数によって表される関数である．

問題１　式(4) を $x=r\sin\theta\cos\phi,\ \ y=r\sin\theta\sin\phi,\ \ z=r\cos\theta$ の関係を用いて導け．

問題２　式(4)を用いて，z に関する二階の微分演算子 $\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ を極座標で表せ．

問題３　式(7) において波動関数を θ と ϕ の関数の積の形 $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ とおくことにより，式(7) のシュレーディンガー方程式は

$$\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right)+\beta\sin^2\theta=m^2 \tag{8}$$

と

$$\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}=-m^2 \tag{9}$$

に変数分離できることを示せ．ただし，$\beta=2IE/\hbar^2$ で，m^2 はある定数である．

問題４　式(9)について，$m^2\geq 0$ と $m^2<0$ の場合に分けて解き，$\Phi(\phi)$ が状態関数として

$$\Phi(\phi)=B\exp(im\phi)$$

で与えられることと，m の条件が $m=0,\pm1,\pm2,\ldots$となることを示せ．
ただし，B は規格化定数である．

問題５　$J=1, m=1$ の波動関数は $Y_1^1(\theta,\phi)=A_1^1\sin\theta\exp(i\phi)$ である．
このときの規格化定数 A_1^1 を求めよ．

問題６　上記の波動関数 $Y_1^1(\theta,\phi)$ が角運動量の二乗に対応する演算子

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

の固有関数となっていることを示し，その固有値を求めよ．