平成２９年１０月入学，平成３０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２９年１０月入学，平成３０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.

問題1　以下のvan der Waalsの状態方程式にしたがう流体について，次の問1～4に答えよ. 以下の式でp, V, T, nはそれぞれ圧力，体積，温度，物質量(一成分系)とする. Rは気体定数，aとbは分子種に依存する定数である. 以下の問では物質量nは一定とする.

$$p=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2a}{V^2}$$

問1　この流体が温度T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，系になされる仕事wを計算せよ.

問2　系の内部エネルギーUとエントロピーSが状態関数であることを用いて，一般に，

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ が成り立つことを示せ.

問3　系の内部エネルギーについて，以下の式が成立する.

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

van der Waals流体について，その状態方程式の記述に用いた量により，

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を表せ.

問4　内部エネルギーの微小変化dUは，対応する温度変化dTと体積変化dVにより

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

と書けることに注意して，問1の等温可逆変化におけるvan der Waals流体の内部エネルギー変化ΔUを計算せよ.

問題２　次の（ア）～（エ）の語句を，それぞれ１００字程度で説明せよ．

（ア）　不可逆過程
（イ）　熱力学第二法則
（ウ）　化学ポテンシャル
（エ）　理想溶液

問題３　温度Tにおける系のヘルムホルツエネルギーAは，kをボルツマン定数として，分配関数Zと

$$A=-kT\ln Z$$

のように関係付けられる．また，この系のn番目の状態のエネルギーをE_nとすれば，分配関数は

$$Z=\sum_n \exp(-E_n/kT)$$

である．次の問１～２に答えよ．

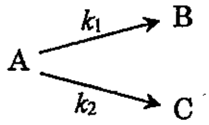
問１　系が調和振動子の場合には，エネルギーは$E_n=(n+\frac{1}{2})h\nu$である$(n=0, 1, 2, 3, \ldots)$．ここで，hはプランク定数，$\nu(>0)$は振動子の振動数である．この調和振動子のヘルムホルツエネルギーAを，T, k, h, νを用いて表せ．ただし，

$$Z=\sum_{n=0}^{\infty}\exp[-(n+\tfrac{1}{2})h\nu/kT]=\exp(-h\nu/2kT)\sum_{n=0}^{\infty}\{\exp(-h\nu/kT)\}^n$$

であることに注意せよ．

問２　調和振動子の$T\to 0$　の場合の，ヘルムホルツエネルギーAと内部エネルギーUを計算せよ．

第2問　次のように，反応物 A が異なった生成物 B およびCを与える併発1次反応を考える．



反応速度定数を k_1 および k_2 とし，初濃度を $[A]=A_0$, $[B]=0$, $[C]=0$ とする．
以下の問題1～3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　反応物 A の半減期 ($t_{1/2}$) を与える式を導け．

問題3　上の併発反応において，生成物 B の濃度の時間変化は次式で与えられる．

$$[B]=\frac{k_1 A_0}{k_1+k_2}\{1-e^{-(k_1+k_2)t}\}$$

反応物 A の半減期において，生成物 B の濃度は反応完結時の B の濃度の何パーセントであるかを示せ．

第３問　「二次元の箱の中の自由粒子」について以下の記述を読み，問題１～５に答えよ．解答には計算および考察の過程を明確に示せ．

xy 平面上で $x=0$ と $x=a$ および $y=0$ と $y=b$ の領域に閉じ込められた１個の自由粒子のシュレーディンガー方程式は，自由粒子の質量を m とし，$0 \le x \le a$ ，$0 \le y \le b$ でポテンシャルエネルギーを０とおくと，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi(x,y) \;=\; E\Psi(x,y) \qquad 0 \le x \le a,\quad 0 \le y \le b \qquad (1)$$

となる．式（１）に $\Psi(x,y)=\psi(x)\varphi(y)$ を代入し変数分離をすると，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) \;=\; E_x\psi(x) \qquad 0 \le x \le a \qquad (2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dy^2}\varphi(y) \;=\; E_y\varphi(y) \qquad 0 \le y \le b \qquad (3)$$

が得られる．ただし，$E_x + E_y = E$ である．

問題１　式（２）のシュレーディンガー方程式を $E_x > 0$ および境界条件 $\psi(0)=\psi(a)=0$ の下に解くと，規格化された状態関数（波動関数）として

$$\psi_{n_x}(x) \;=\; \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x \pi x}{a}, \qquad n_x = 1,2,3,\ldots$$

が得られ，$\psi_{n_x}(x)$ の状態に対するエネルギーが

$$E_x^{n_x} = \frac{h^2 n_x^2}{8ma^2} \qquad n_x = 1,2,3,\ \ldots$$ となることを示せ．

問題２　問題１の結果を基にして，規格化された波動関数 $\Psi(x,y)$ とエネルギー E を求めよ．

問題３　基底状態における y 方向の運動量の二乗の平均値 $< p_y^2 >$ を求めよ．ただし，y 方向の運動量に対応する演算子は $\hat{p}_y \;=\; -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial y}$ である．必要であれば，公式 $\sin^2 x = (1/2)(1-\cos 2x)$ を用いよ．

問題４　粒子が $x=0$ と $x=a$ および $y=0$ と $y=a$ の正方形の領域に閉じ込められているとすると，エネルギー準位が縮退している状態のうち，最も低いエネルギーはいくらになるか，a,　h,　m を用いて表せ．

問題５　平面分子であるポルフィリンのπ電子を，上述の「二次元の箱の中の自由粒子」モデルに当てはめる．26 個のπ電子が一辺 1.00×10^{-9} m の正方形の中に閉じ込められているとして，問１～２に答えよ．ただし，各エネルギー準位に電子は 2 個まで入ることができるとし，$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Js，$m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg，光速 $c = 3.00 \times 10^{8}\ \mathrm{ms^{-1}}$ を用いて計算せよ．

問１　基底状態から一電子励起状態への遷移に要する最小のエネルギー（単位は J）はいくらになるか，有効数字 3 桁で答えよ．

問２　また，そのときの遷移に対応する吸収スペクトルの波長（単位は m）と振動数（単位は Hz）はいくらになるか，有効数字 3 桁で答えよ．