

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 問1～9に答えよ。

問1 等温圧縮率 χ と熱膨張係数 α は次のように定義される。

$$\chi = -V^{-1}(\partial V / \partial p)_T, \quad \alpha = V^{-1}(\partial V / \partial T)_p$$

理想気体の場合、 χ は圧力のみ関数、 α は温度のみ関数になる。このことを示せ。

問2 マクスウェルの関係式と呼ばれる式を一つ選び、それを導け。

問3 $dU = TdS - pdV$ とエンタルピー H の定義式から出発し、全微分 dH を求め、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

を導け。

問4 液体の水を273 Kから373 Kまで加熱したときの1モル当たりのエントロピー変化 ΔS を有効数字2桁で求めよ。ただし、モル定圧熱容量 C_p はこの温度範囲で一定であり、 $C_p = 75 \text{ J/(K mol)}$ とする。

問5 相転移点においては一般にエントロピー変化とエンタルピー変化の間に式 $\Delta S = \Delta H / T$ が成り立つ。これを示せ。

問6 密閉された容器の中でエタノール水溶液とその蒸気が共存している。このとき、気相と液相で等しい値をとる熱力学量をすべて挙げよ。

問7 ギブズの相律とは何かを説明した上で、水+エタノール+ベンゼンの三成分系における三相共存状態の自由度を記せ。

問8 次のデータを用いてベンゼンの相図を描け。ただし、縦軸を圧力、横軸を温度とし、固体、液体、気体、融解曲線、昇華曲線、蒸気圧曲線、三重点、臨界点を示すこと。共存線の傾きは定量的でなくても良いが、傾きの正負と大きさの相対的大小は正しく描くこと。

三重点: 279 K, 0.05 bar; 臨界点: 562 K, 49 bar,
融点における固体は液体よりも密度が高い。

問9 温度一定の二成分溶液とそれと平衡にある蒸気を考える。蒸気は常に理想気体とみなせるものとする。純粋な成分1の蒸気圧を p_1^* とする。成分1のモル分率を x 、分圧を $p_1(x)$ とする。(a) 理想溶液、(b) 非理想溶液 (ヘンリ一定数が $k_H = 2 p_1^*$) の二つの場合について、同じ図に $p_1(x)$ を描け。ただし、理想溶液は点線、非理想溶液は実線で示すこと。また、非理想溶液の場合には、 x が0と1に近いときの $p_1(x)$ が正しく描かれていればよい。

第2問 問1～5に答えよ。

問1 xy 平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ポテンシャルエネルギー $V(x, y)$ を0とおき

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

で与えられる。このハミルトニアンを平面極座標系 (r, θ) で表すと

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \quad (2)$$

となることを示せ。ただし、 $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ である。必要ならば、以下の公式を用いよ。

$$\frac{d}{dx}(\tan^{-1} x) = \frac{1}{1+x^2}, \quad \frac{d}{d\theta}(\tan \theta) = \frac{1}{\cos^2 \theta}$$

問2 式(2)のハミルトニアンが、半径 a の円の円周上のみを運動するように制限された質量 m の粒子の場合

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2}{d\theta^2} \quad (3)$$

となることを示せ。ただし、 I は慣性モーメント(ma^2)である。

問3 式(3)のハミルトニアンを用いたシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{d^2 \psi(\theta)}{d\theta^2} = E \psi(\theta)$$

を解き、波動関数(状態関数)とエネルギーが、それぞれ

$$\begin{aligned} \psi_n(\theta) &= A \exp(in\theta) \\ E_n &= \frac{n^2 \hbar^2}{2I} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{aligned}$$

となることを示せ。ただし、 A は規格化定数である。

問4 規格化定数 A を求めよ。

問5 波動関数 $\psi_n(\theta)$ が角運動量の一成分に対応する演算子

$$\hat{L} = -i\hbar \frac{d}{d\theta}$$

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。