

平成26年10月入学，平成27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

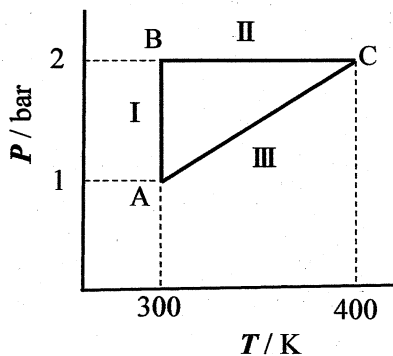
- 1 解答はじめの合図があるまでは，注意事項を読むだけで，問題冊子や解答用紙等に触れてはいけません。
- 2 問題冊子は1冊，解答用紙は7枚，下書き用紙は2枚です。
- 3 すべての解答用紙に受験番号を記入してください。
- 4 各問題の解答は，それぞれ指定された解答用紙に記入してください。
- 5 解答用紙のホッチキスは，外さないでください。
- 6 試験終了後，問題冊子と下書き用紙は必ず持ち帰ってください。

平成26年10月入学, 平成27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1～4に答えよ。解答はそれぞれ所定の用紙に書け。
 必要ならば、次の値を用いよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ボルツマン定数
 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

問題1 300 K, 1 bar の単原子分子理想気体
 1 モルに、図に示すような可逆サイ
 クル(A → B → C → A)を考える。



- 問1 定温過程 I (A → B)に伴い気体が外部に
 対しておこなう仕事($-w_I$), 気体のエンタル
 ピー変化(ΔH_I)およびエントロピー変化
 (ΔS_I)を求めよ。
- 問2 定圧過程 II (B → C)に伴い気体が外部に
 対しておこなう仕事($-w_{II}$), エンタルピー
 変化(ΔH_{II})およびエントロピー変化(ΔS_{II})を求めよ。
- 問3 過程 III (C → A)におけるエントロピー変化(ΔS_{III})を求めよ。

問題2 ある物質の固体および液体の蒸気圧は

$$\text{固体} \quad \log_{10}(P^s/\text{Torr}) = 10.648 - \frac{2559.5\text{K}}{T}$$

$$\text{液体} \quad \log_{10}(P^l/\text{Torr}) = 7.5396 - \frac{1511.3\text{K}}{T}$$

で与えられる。ただし、蒸気は理想気体とみなす。

- 問1 三重点の温度を求めよ。
- 問2 三重点付近での液相から気相になる際のエンタルピー変化($\Delta_{\text{vap}}H$)を求めよ。
- 問3 三重点付近における気-固曲線の勾配と気-液曲線の勾配の比は、次のように表される。

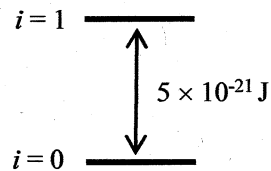
$$\frac{dP^s/dT}{dP^l/dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}}H}{\Delta_{\text{vap}}H}$$

三重点では、気-固曲線の勾配は気-液曲線のそれより大きいことを示せ。
 ただし、 $\Delta_{\text{vap}}H$ は液相から気相になる際のエンタルピー変化を表し、 $\Delta_{\text{sub}}H$ は
 固相から気相になる際のエンタルピー変化を表す。

問題3 ある分子が図のようなエネルギー準位に分布していると考える。

問1 200 Kにおけるそれぞれの準位 ($i=0, 1$) に存在する分子数の比 ($N_0:N_1$) を求めよ。

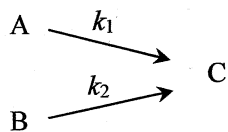
問2 30%の分子が上の準位 ($i=1$) である温度を求めよ。



問題4 反応速度に関する以下の問1, 2に答えよ。

問1 $A \rightarrow P$ の1次反応において, $A \rightarrow P$ の反応が99.9%進行するのに要する時間は, $A \rightarrow P$ の反応が半分進行するのに要する時間の何倍であるか求めよ。

問2 次のように, 異なった反応物が共通の生成物を与える併発1次反応を, $[A]=A_0, [B]=B_0, [C]=0$ で開始させた. 生成物Cの濃度を時間の関数として表せ。



ただし, 反応速度定数を k_1 および k_2 とする。

第2問 H_2^+ 分子イオンと H_2 分子に関する問題1と問題2に答えよ。

問題1 分子イオン H_2^+ の分子軌道を、試行関数 $\psi = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ を用い変分法によって求める。ただし、 χ_A と χ_B は H_2^+ 内の二個の核 (A と B とする) をそれぞれ中心とする規格化された 1s 水素原子軌道であり、 c_A と c_B は変分パラメータである。また、 H_2^+ のハミルトン演算子は

$$\hat{H} = -\frac{(\hbar/2\pi)^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

である。ここで、 \hbar はプランク定数、 m_e は電子の質量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r_A と r_B はそれぞれ核 A と核 B から電子までの距離、 R は核間距離である。

問1 上記のハミルトン演算子を、原子単位を用いた表式で記せ。

問2 上記の試行関数とハミルトン演算子を用いて求めたときのエネルギーを、

H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} , H_{BA} , S , c_A , c_B を用いて表せ。ただし、

$$H_{AA} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_A d\tau \quad H_{BB} = \int \chi_B^* \hat{H} \chi_B d\tau$$

$$H_{AB} = \int \chi_A^* \hat{H} \chi_B d\tau \quad H_{BA} = \int \chi_B^* \hat{H} \chi_A d\tau$$

$$S = \int \chi_A^* \chi_B d\tau = \int \chi_B^* \chi_A d\tau$$

である。

問3 1s 水素原子軌道のエネルギーを E_{1s} とすると

$$H_{AA} = H_{BB} = E_{1s} + J$$

$$H_{AB} = H_{BA} = E_{1s} S + K$$

となることを示せ。

ただし、

$$J = -\int \frac{\chi_A^* \chi_A}{r_B} d\tau + \frac{1}{R}, \quad K = -\int \frac{\chi_A^* \chi_B}{r_B} d\tau + \frac{S}{R} \quad (\text{原子単位})$$

である。

問4 問2で求めたエネルギーの極小条件を c_A と c_B について求め、問3の結果を用いると、永年方程式

$$\begin{vmatrix} E_{1s} + J - E & E_{1s} S + K - ES \\ E_{1s} S + K - ES & E_{1s} + J - E \end{vmatrix} = 0$$

が求まる。この方程式を E について解き、それに対応する分子軌道が、

$$\psi_b = c_b (\chi_A + \chi_B) \quad \text{と} \quad \psi_a = c_a (\chi_A - \chi_B)$$

になることを示せ。ただし、 c_b と c_a は規格化定数である。

問5 規格化定数 c_b と c_a をそれぞれ S を用いて表せ。

問題2 H_2 分子の二個の電子を1, 2と番号付けし, その基底状態を問題1の問4に示した ψ_b とスレーター行列式を用いて表すと,

$$\Psi_0 = C_0 \begin{vmatrix} \psi_b(1)\alpha(1) & \psi_b(1)\beta(1) \\ \psi_b(2)\alpha(2) & \psi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

となる. ここで, α と β はスピン固有関数であり, C_0 は規格化定数である.

問1 Ψ_0 で表される状態の全軌道角運動量と全スピン角運動量の値を求めよ.

必要ならば, 以下のスピン演算子とスピン固有関数の関係を用いよ.

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha &= \hbar^2 s(s+1)\alpha & \hat{S}^2 \beta &= \hbar^2 s(s+1)\beta \quad (s \text{ はスピン角運動量子数}) \\ \hat{S}_x \alpha &= (\hbar/2)\beta & \hat{S}_x \beta &= (\hbar/2)\alpha \\ \hat{S}_y \alpha &= (i\hbar/2)\beta & \hat{S}_y \beta &= (-i\hbar/2)\alpha \\ \hat{S}_z \alpha &= (\hbar/2)\alpha & \hat{S}_z \beta &= (-\hbar/2)\beta \end{aligned}$$

問2 Ψ_0 が電子の交換に対して反対称であることを示せ.

問3 H_2 分子の励起状態の一つを, 問題1の問4に示した ψ_b と ψ_a , および α とスレーター行列式を用いて表せ. 規格化定数は求めなくてよい.