［基礎科目（物理化学）］

［問題］以下の問 A〜E に答えよ.

問 A　次の文章の空白部分**ア〜ク**に最も適切な数値・数式を答えよ.

熱は出入りするが，物質の出入りがない系を考える．また，系の温度 T は常に一定に保たれており，系がする（あるいはされる）仕事は体積変化によるもののみであるとする．系がある平衡状態から別の平衡状態に移行する際に外界からされる仕事を w，外界から吸収する熱量を q とする．このとき内部エネルギー U の変化 ΔU は w と q を用いて $\boxed{\text{ア}}$ と表される．移行の過程で系の体積 V が変化しないとすると，$w =$ $\boxed{\text{イ}}$ である．したがって，定積過程において系が吸収する熱量は ΔU に等しい．一方，移行の過程で系の圧力 P が変化しない場合を考える．エンタルピー H は $\boxed{\text{ウ}}$ と定義されており，その変化 ΔH は系が吸収する熱量 q に等しい.

また移行が可逆的に行われた場合に系が吸収する熱量を q_{rev} とすると，q_{rev}/T は始状態，終状態のみによって決まり，変化の経路によらない．そこでエントロピー S を，その変化 ΔS が q_{rev}/T となるように導入すると，変化が不可逆である場合も含めた一般的な場合において，ΔS と q/T の関係は不等式 $\boxed{\text{エ}}$ で表される．ある状態から出発して変化させ，再び元の状態に戻るサイクル過程において，$\Delta U =$ $\boxed{\text{オ}}$ である．このとき系から仕事を取り出すために q が満たすべき不等式は $\boxed{\text{カ}}$ と表される.

ギブズエネルギー G は P，S，T，U，V を用いて $\boxed{\text{キ}}$ と表される．ギブズエネルギーの減少は，定圧過程において系から自由に取り出し得る最大の

仕事を与える．また，仕事が体積変化によるもののみであれば，ギブズエネルギーの変化 ΔG は不等式 $\boxed{\text{ク}}$ を満たす．

問 B　1.00 mol の理想気体を温度 273 K に保ったまま膨張させて体積が 2.00 倍となるようにした．このときのギブズエネルギーの変化を有効数字 3 桁で単位もつけて答えよ．ただし，気体定数は 8.31 J K^{-1} mol^{-1} であるとする．

問 C　次の文章の空白部分**ア～ク**に最も適切な記号・数値を答えよ．

ナトリウム原子の基底状態における電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ と表される．価電子のみに着目すると，基底状態における軌道角運動量量子数 L は $\boxed{\text{ア}}$ ，スピン量子数 S は $\boxed{\text{イ}}$ ，全角運動量量子数 J は $\boxed{\text{ウ}}$ である．価電子が 3p 軌道に励起されれば L は $\boxed{\text{エ}}$ となり，J は $\boxed{\text{オ}}$ ，$\boxed{\text{カ}}$ の値を取り得る． J = $\boxed{\text{オ}}$ ，$\boxed{\text{カ}}$ の場合の準位を項記号で表すと，それぞれ $\boxed{\text{キ}}$ ，$\boxed{\text{ク}}$ となる．

問 D　次の文章を読み，後の問いに答えよ．

ナトリウム原子の D 線は二重線を示す．この分裂はスピン−軌道相互作用によって説明することができる．そのハミルトニアン$\hat{H}_{\mathrm{SO}}$は，波数の単位を持つスピン−軌道相互作用定数をA_{SO}として，

$$\hat{H}_{\mathrm{SO}} = \frac{1}{2} hcA_{\mathrm{SO}}\left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2\right)$$

と表される．ここで $\hat{L}$ は軌道角運動量演算子，$\hat{S}$ はスピン角運動量演算子，$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$は全角運動量演算子，$h$ はプランク定数，c は真空中の光速である．

(1) 量子数 L, S, J をもつ準位のスピン−軌道相互作用エネルギーを, h, c, A_{SO}, L, S, J を用いて表せ.

(2) ナトリウムの D 線が波数 16956.2 cm^{-1} と 16973.4 cm^{-1} において観測された. ナトリウムの D 線が 3p 準位と 3s 準位の間の遷移によるものとして, A_{SO}を有効数字 3 桁で求めて単位もつけて答えよ.

問 E　規格化された水素原子の 1s 軌道の波動関数 ψ は極座標 (r, θ, ϕ) を用いて

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(a_0)^{-3/2}\exp(-r/a_0)$$

と表される．ここで r は動径， θ は極角， ϕ は方位角，a_0 はボーア半径である．1s 軌道の平均半径は a_0 の何倍になるか，数値を答えよ．ただし，

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-bx} dx = \frac{n!}{b^{n+1}}$$

を使ってよい．ここで，bは正の実数，nは自然数とする．