

京都大学大学院工学研究科

化学系（創成化学専攻群）修士課程

平成31年度入学資格試験問題

（平成30年8月20日）

物 理 化 学

<<250点>>

注意：問題は全部で5題あり、すべて必須で選択問題はありません。
この問題冊子の本文は10ページあります。解答はすべて解答冊子の指定された箇所に記入しなさい。

（試験時間 10：30～12：30）

(下書き用紙)

問題 I (50点)

以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

気体の自由膨張や⁽¹⁾過冷却液体の凝固といった自発的な状態変化（不可逆過程）においては、系のエントロピー S の変化 ΔS と外界のエントロピー S_{sur} の変化 ΔS_{sur} の和は正になることが知られている。例えば、温度 T において体積 V_1 である n モルの理想気体が V_2 まで断熱自由膨張する過程では、 $\Delta S = \boxed{\text{ア}}$ であり、 $\Delta S_{\text{sur}} = \boxed{\text{イ}}$ であるので、 $\Delta S + \Delta S_{\text{sur}} > 0$ となる。

一方、不可逆過程において系になされる仕事 w が可逆過程において系になされる仕事 w_{rev} に比べて常に大きいことに注目すると、無限小の自発的な状態変化が起こるための条件は

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (\text{i})$$

と表される。ここで、記号 d は完全微分であることを表し、 \mathfrak{d} は不完全微分であることを表す。また、 q は系に流れ込む熱である。内部エネルギーを U 、エンタルピーを H とし、ヘルムホルツエネルギー A ($A = U - TS$)とギブズエネルギー G ($G = H - TS$)を導入すると、⁽²⁾それぞれ特定の系について式(i)は

$$dA < 0 \quad (\text{ii})$$

$$dG < 0 \quad (\text{iii})$$

と書くことができる。巨視的な変化については、式(ii)と式(iii)の d を Δ に置き換えればよい。

(次頁へ続く)

問 1 と に適切な数式を入れよ。ただし、気体定数を R とする。

問 2 下線部(1)について、 1 atm 、 263 K において過冷却状態にある 1.00 モルの水が圧力および温度が一定の下で自発的に凝固し氷になるとき、 ΔS と ΔS_{sur} の値を計算せよ。ただし、水と氷のモル定圧熱容量を温度によらずそれぞれ $C_{p,m}^w = 75.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $C_{p,m}^i = 38.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。また、水の凝固点を 273 K とし、 273 K における標準融解エンタルピーを $\Delta_f H = 6.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。

問 3 $\bar{d}w > dw_{\text{rev}}$ の関係を用いて、式(i)を導け。

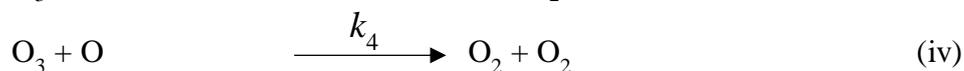
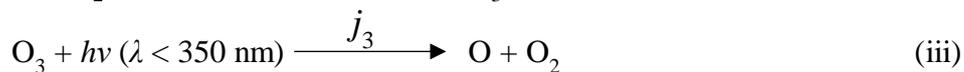
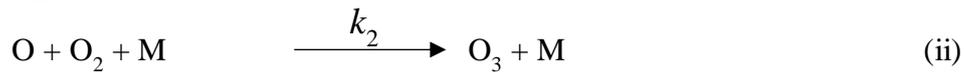
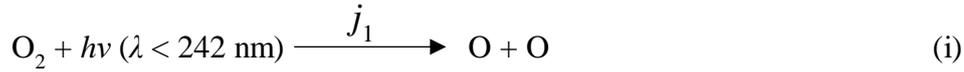
問 4 下線部(2)について、式(ii)と式(iii)はそれぞれどのような系について自発的な状態変化が起こる条件を与えるか、理由とともに述べよ。また、問 2 の状態変化が $\Delta A < 0$ または $\Delta G < 0$ のどちらかの条件を満たしていることを示せ。

問 5 ΔA は温度一定の下で起こる状態変化において系から取り出せる仕事の最大値に等しく、また最大となるのは可逆過程の場合であることを示せ。

問題 II (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、物質 X の濃度を [X] で表し、単位は molecule cm⁻³ とする。

成層圏のオゾン層におけるオゾンの生成消滅は、以下のような酸素原子を含む化学種のみの反応を考慮したチャップマン機構によりおおむね説明できる。



ここで、 hv は太陽光に含まれるエネルギー hv の光子 (波長 λ) を、 M は成層圏の主な成分である窒素分子や酸素分子などを表す。また、 j_1 および j_3 は光解離反応の1次の速度定数であり、 k_2 および k_4 はそれぞれ3次および2次の速度定数である。したがって、酸素原子とオゾンに関する速度式は時間を t としてそれぞれ次式で表される。

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{v})$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{vi})$$

また、成層圏での化学反応は定常状態系として取り扱うことができるので、酸素原子とオゾンに対して定常状態近似を適用すると、定常状態での濃度は次式で与えられる。

$$[\text{O}] = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{vii})$$

$$[\text{O}_3] = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{viii})$$

式(vii)および式(viii)を整理して、 $[\text{O}_3]$ について解くと次式が得られる。

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \left(\frac{j_1}{2j_3} \right) \left\{ \sqrt{1 + 4 \frac{j_3 k_2}{j_1 k_4} [\text{M}]} - 1 \right\} \quad (\text{ix})$$

光解離反応速度の実測値は $j_1 \ll j_3$ であるので、オゾン濃度は次のように近似できる。

$$[\text{O}_3] \approx [\text{O}_2] \sqrt{\frac{j_1 k_2}{j_3 k_4} [\text{M}]} \quad (\text{x})$$

(次頁へ続く)

高度が上がるにつれて、 j_1 は増加するのに対して $[O_2]$ と $[M]$ は減少することから、オゾン濃度は高度変化に対して極大を示すことを、式(x)により定性的に説明できる。

反応式(ii)に示す会合反応は、三体衝突の代わりに、以下に示すように二体衝突錯体に第三体が衝突すると考えることもできる。



中間体である振動励起状態の O_3^* に対して定常状態近似が成立すると仮定すると、生成物であるオゾンに関する速度式は次式で与えられる。なお、 M^* はただちに失活し基底状態へ戻る。

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_a k_c [M]}{k_b + k_c [M]} [O][O_2] \quad (\text{xiii})$$

O_3^* の寿命は分子振動の周期程度であるので、 $(1) k_b$ は 10^{13} s^{-1} 程度とおける。一方、 k_a および k_c は衝突過程に律速されており、 $(2) k_a$ および k_c は $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度とおける。また、成層圏では $k_b \gg k_c [M]$ の条件が成立しているので、三分子反応速度定数 k_2 は $k_a k_c / k_b \approx 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 程度と見積もられ、実測値にほぼ一致する。

問1 空欄 ~ に適切な数式を記入せよ。

問2 (1) 式(ix)を導出せよ。

(2) 式(xiii)を導出せよ。

問3 反応式(xii)におけるMの役割を説明せよ。

問4 (1) 下線部(1)について、 k_b が 10^{13} s^{-1} 程度となることを示せ。ここで、酸素分子の振動の波数を 1600 cm^{-1} 、光速を $3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とせよ。

(2) 下線部(2)について、 k_a が $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度となることを示せ。なお、速度定数 k_a は、衝突断面積 σ と平均相対速さ $\langle v \rangle = \sqrt{8k_B T / \pi \mu}$ との積で与えられると考えてよい。ここで、 k_B はボルツマン定数を、 μ は衝突する二分子の換算質量を、 T は温度を表す。また、酸素原子の半径 0.15 nm 、酸素分子の半径 0.18 nm 、酸素原子のモル質量 16 g mol^{-1} 、温度 $T = 220 \text{ K}$ 、気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を計算に用いよ。

問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

水素原子に関するシュレーディンガー方程式は厳密に解くことができ、原子軌道の波動関数とそれに対するエネルギーの解析的な解が得られる。しかし、実在の系の多くの場合にはシュレーディンガー方程式の厳密な解を得ることが困難である。解決策として近似的な手法が用いられる。真の波動関数に対して計算したエネルギーの期待値 E_{exact} と、真の波動関数に近似した試行波動関数に対して計算したエネルギーの期待値 E_{trial} との間には、一般に、ア原理と呼ばれる次式の関係が成り立つ。

$$E_{\text{trial}} \geq E_{\text{exact}} \quad (\text{i})$$

この原理を利用して、等核二原子分子の分子軌道のエネルギーの期待値を導くことにする。二つの原子の原子軌道の規格化された波動関数をそれぞれ ψ_A と ψ_B とする。ここでは、これらの線形結合により分子軌道の試行波動関数 ψ_{MO} を次式のように近似することにする。

$$\psi_{\text{MO}} = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (\text{ii})$$

ここで、 c_A と c_B は係数であるが、この時点ではまだ ψ_{MO} は規格化されていないものとする。なお、 ψ_{MO} 、 ψ_A 、 ψ_B は実数関数であるものとする。ハミルトニアンを H とすると、 ψ_{MO} に対するエネルギーの期待値は次式で与えられる。

$$E_{\text{trial}} = \frac{\int \psi_{\text{MO}} H \psi_{\text{MO}} d\tau}{\text{イ}} \quad (\text{iii})$$

ここで、 $\int \dots d\tau$ は全空間にわたる積分を表す。式(ii)を式(iii)へ代入することで出てくる種々の積分項を以下の略号を用いて表すことにする。

$$\int \psi_A H \psi_A d\tau = \int \psi_B H \psi_B d\tau = \alpha \quad (\text{iv})$$

$$\int \psi_A H \psi_B d\tau = \int \psi_B H \psi_A d\tau = \beta \quad (\text{v})$$

$$\int \psi_A \psi_B d\tau = \int \psi_B \psi_A d\tau = S \quad (\text{vi})$$

(次頁へ続く)

α, β, S は、それぞれ、クーロン積分、ウ、重なり積分とよばれる。これらの α, β, S および c_A, c_B を用いて式(iii)の E_{trial} を表し、右辺の分母を左辺に移項すれば次式を得る。

$$E_{\text{trial}} (\text{エ}) = c_A^2 \alpha + c_B^2 \alpha + 2c_A c_B \beta \quad (\text{vii})$$

c_A, c_B を変数として E_{trial} が極値をとる条件を適用することで、次の二式を得る。

$$(\alpha - E_{\text{trial}}) c_A + (\beta - S E_{\text{trial}}) c_B = 0 \quad (\text{viii})$$

$$(\beta - S E_{\text{trial}}) c_A + (\alpha - E_{\text{trial}}) c_B = 0 \quad (\text{ix})$$

式(viii)と式(ix)から E_{trial} に関する二次方程式が得られ、二つの解を E_1, E_2 とする。ただし、 $E_1 < E_2$ であるものとする。 E_1 を与える波動関数 $\psi_{\text{MO}1}$ はオ軌道とよばれ、 E_2 を与える波動関数 $\psi_{\text{MO}2}$ はカ軌道とよばれる。

問1 ア ~ カ に入る適切な語句または数式を答えよ。

問2 重なり積分 S の物理的意味または特徴を簡潔に記述せよ。

問3 下線部で記述された条件を数式で記述せよ。

問4 エネルギー E_1 および E_2 を α, β, S を用いて導出せよ。なお、ここでは、 α, β, S に $(4/3)\beta < \alpha < \beta < 0$ および $0 < S < 3/4$ の関係があるものとする。

問5 規格化された $\psi_{\text{MO}1}$ および $\psi_{\text{MO}2}$ を導出せよ。

問題 IV (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

C 種類の化学種(成分)からなる系が、 P 個の相に分離して平衡状態にある。このときの温度を T 、圧力を p とすると、系の自由度(可変度) F は、ギブズの相律により

$$F = \boxed{\text{a}} \quad (\text{i})$$

となる。ここからは簡単のため、 $C=1$ の系を考える。図1はある純物質の相図(模

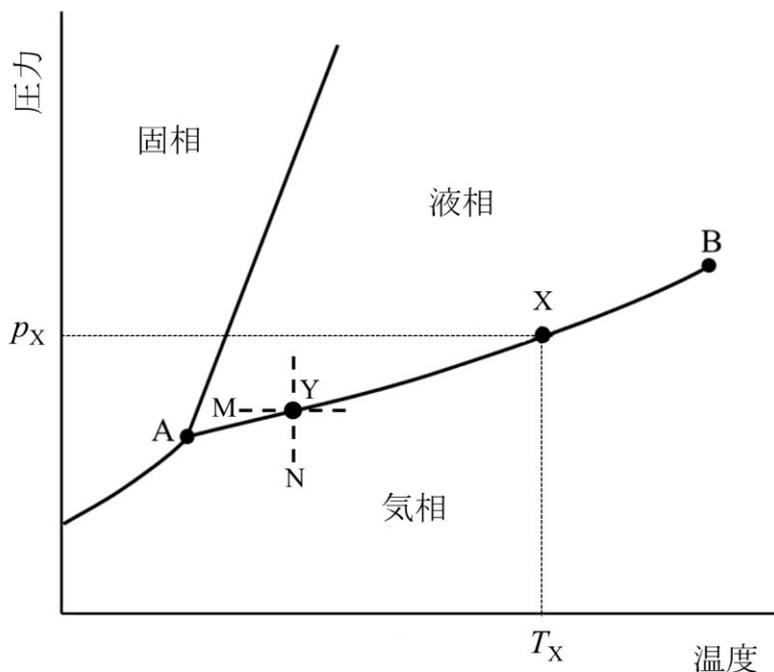


図1 ある純物質の相図

式図)である。図中の点Aは $\boxed{\text{ア}}$ とよばれ、ここでは、 $F = \boxed{\text{イ}}$ となる。点Bは、 $\boxed{\text{ウ}}$ とよばれる相境界の端点である。この物質の状態方程式を $p = p(V_m, T)$ (V_m :モル体積) とすると、点Bの p と T は

$$\boxed{\text{b}} = 0 \quad (\text{ii})$$

$$\boxed{\text{c}} = 0 \quad (\text{iii})$$

により決まるので、点Bでは $F = \boxed{\text{エ}}$ となる。点Aと点B以外の相境界では、 $F = \boxed{\text{オ}}$ となるので、この境界での p は T の関数(つまり、 $p = p(T)$)になる。

(次頁へ続く)

相境界上では、共存する二相の化学ポテンシャル (μ) は等しい。エーレンフェストの分類では、 μ の p および T に関する一階微分が不連続になるような転移を一次相転移とよび、 μ の p と T による一階微分は連続であるが二階微分が不連続になるような転移を二次相転移とよぶ。図 1 の相境界上の点 X (圧力 p_X , 温度 T_X) でのモル転移エントロピーを ΔS_m , 相転移によるモル体積変化を ΔV_m とすると、この点での相境界線の傾き (dp/dT) は

$$\frac{dp}{dT} = \boxed{\quad d \quad} \quad (\text{iv})$$

となる。

問 1 ~ に適切な語句あるいは数字を記入せよ。

問 2 ~ に適切な数式を記入せよ。

問 3 (1) 図 1 の点 Y を通る破線 (M) に沿って温度を変化させる。このとき、モルエントロピー (S_m) とモル定圧熱容量 ($C_{p,m}$) はどのように変化するか。点 Y の温度を T_Y として、その概略を示せ。

(2) 図 1 の点 Y を通る破線 (N) に沿って圧力を変化させる。このとき、 V_m と等温圧縮率 (κ_T) はどのように変化するか。点 Y の圧力を p_Y として、その概略を示せ。

問 4 点 X での二相の化学ポテンシャルの差を $\Delta\mu$ とする。X \rightarrow B では、 $\Delta S_m \rightarrow 0$, $\Delta V_m \rightarrow 0$ となるので、点 B での転移は二次相転移になる。これをエーレンフェストの分類による二次相転移とみなすと、 $\Delta\mu$ についてどのような関係式が成り立たなければならないか。

問題V (50点)

高分子ネットワークの圧力一定下での弾性に関する以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。ただし、変形に伴う高分子ネットワークの体積変化はないものとする。

高分子ネットワークの弾性の熱力学について考えてみる。高分子ネットワークに張力 f を印加して長さが L から $L+dL$ へと微小変化した場合の内部エネルギーの変化 dU は、温度を T 、エントロピーを S とすると、熱力学第一法則および第二法則により熱エネルギーと高分子ネットワークの仕事の和である次式で与えられる。

$$dU = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

いま、温度が一定とすると

$$f = \boxed{\text{イ}} - T \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{ii})$$

の関係が得られる。式(ii)は、弾性には右辺第1項の内部エネルギー変化に由来するエンタルピー弾性と右辺第2項のエントロピーの寄与によるエントロピー弾性の二つの要因があることを示している。高分子ネットワークの弾性においては、ネットワークを構成する高分子鎖の形態エントロピーが高分子ネットワークの弾性を支配する。

架橋された高分子ネットワークのエントロピー弾性を記述する最も簡単なモデルはアフィンネットワークモデルである。このモデルではネットワークを構成する高分子鎖の変形が材料全体の変形と相似になること（アフィン変形）を仮定している。

ここで、外力のないときに各辺 x, y, z 方向の長さがそれぞれ L_{x0}, L_{y0}, L_{z0} の直方体の中に n 本の架橋された高分子鎖がある高分子ネットワーク材料を考える。この材料には異方性はないものとする。この直方体に外から応力が働いたとき、各辺の長さが次式で表される L_x, L_y, L_z へと変形したとする。

$$L_x = \lambda_x L_{x0}, L_y = \lambda_y L_{y0}, L_z = \lambda_z L_{z0} \quad (\text{iii})$$

ここでアフィン変形を仮定すると、ネットワークを構成する高分子鎖の末端間ベクトルも x, y, z 方向にそれぞれ $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ 倍に変形することになる。このとき、エンタルピー成分の寄与が無視できると考え、かつ高分子鎖の末端間ベクトルの分布がガウス関数に従うとすると、変形前後の材料全体の自由エネルギー変化 ΔF は次式で与えられる。

$$\Delta F = \frac{nk_B T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (\text{iv})$$

(次頁へ続く)

ここで k_B はボルツマン定数である。いま、体積一定で $\lambda_x = \lambda$ だけ一軸伸張した場合を考えると、自由エネルギー変化は λ の関数として次式で与えられる。

$$\Delta F = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{v})$$

したがって、 x 方向に働く力 f_x は

$$f_x = \frac{nk_B T}{L_{x0}} \boxed{\text{オ}} \quad (\text{vi})$$

であり、 x 方向の応力 σ は

$$\sigma = \frac{nk_B T}{V_0} \boxed{\text{カ}} \quad (\text{vii})$$

となる。ここで V_0 は直方体の体積である。直方体を一軸伸張した際の λ に対する応力の初期勾配はヤング率 E とよばれ

$$E = \frac{3nk_B T}{V_0} \quad (\text{viii})$$

となる。

問 1 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{カ}}$ に適切な数式を記入せよ。

問 2 (1) ヤング率 E を高分子の密度 ρ ，ネットワークを構成する高分子鎖の分子量 M ，気体定数 R ，温度 T を使って表せ。

(2) 密度および温度が一定の下でネットワークを構成する高分子鎖の分子量が低下するとヤング率はどうなるか。

問 3 ある高分子ネットワーク材料の一軸伸張の応力を測定すると、図 1 に示すように、低伸張の領域では式(vii)で計算される値と実験結果はよく一致するが、高伸張領域においては実験結果が式(vii)で計算される値よりも大きく外れる。その理由について記述せよ。

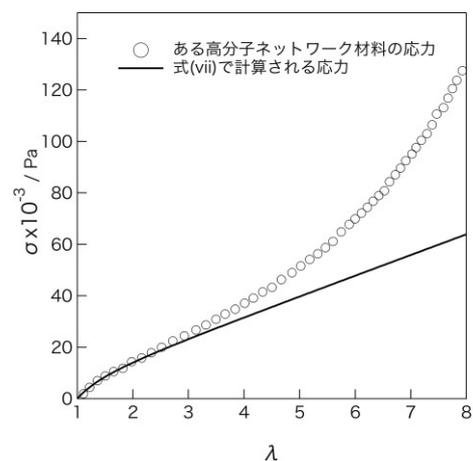


図 1 σ の λ 依存性