

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

2020年度入学資格試験問題

（2019年8月19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13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）

## 問題 I (50点)

ジュール・トムソン効果に関する以下の文章を読み、問1～問4に答えよ。

図1に示す装置を用いたジュール・トムソン過程を考える。装置全体は断熱壁で囲まれており、A室にある絶対温度 $T_A$ 、圧力 $p_A$ 、体積 $V_A$ 、内部エネルギー $U_A$ 、エンタルピー $H_A$ の状態Aにある気体を、多孔質の栓を通じて、圧力が $p_B$ (ただし、 $p_B < p_A$ )に保たれているB室にゆっくりと全て移動させる。移動後B室では絶対温度 $T_B$ 、体積 $V_B$ 、内部エネルギー $U_B$ 、エンタルピー $H_B$ の状態Bになったとする。①この過程は等エンタルピー過程であり、気体の冷却に利用される。多孔栓の体積は気体の体積に比べて十分に小さく、多孔栓内の気体の体積は無視できるものとする。

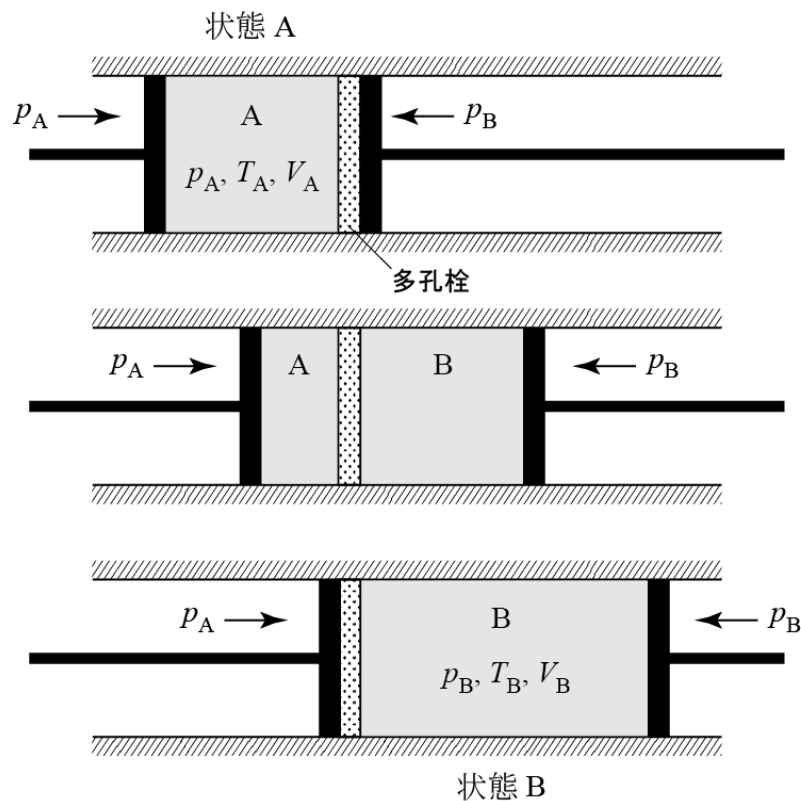


図1. ジュール・トムソン過程を示す模式図

さて、ジュール・トムソン過程における気体の温度変化をファン・デル・ワールス気体の状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (i)$$

を用いて調べてみよう。ここで $n$ はファン・デル・ワールス気体の物質量、 $p$ は圧力、 $T$ は絶対温度、 $V$ は体積、 $a$ 、 $b$ は正の定数、 $R$ は気体定数である。

(次頁へ続く)

ファン・デル・ワールス気体の内部エネルギー $U$ を $T$ と $V$ の関数とみなすと、その微分

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

の各係数は、 $(\partial U / \partial T)_V = C_V$  および

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (\text{iii})$$

となる。ここで $C_V$ は定容熱容量であり、②ファン・デル・ワールス気体の定容熱容量は温度のみの関数である。 これらを式(ii)に代入して積分し、 $H = U + pV$ を用いると絶対温度 $T$ と体積 $V$ のファン・デル・ワールス気体のエンタルピー $H$ は

$$H = \int_{T_0}^T C_V dT - \frac{2an^2}{V} + \frac{nRTV}{V-nb} + H_0 \quad (\text{iv})$$

で与えられる。ここで $T_0$ はある基準状態の絶対温度、 $H_0$ は定数である。式(iv)を用いると状態Aのエンタルピー $H_A$ は

$$H_A = \int_{T_0}^{T_A} C_V dT - \frac{2an^2}{V_A} + \frac{nRT_A V_A}{V_A - nb} + H_0 \quad (\text{v})$$

と書ける。数密度を $\rho \equiv n/V$ として $b\rho \ll 1$ の場合には、状態Aから状態Bになった際のエンタルピー変化は近似的に

$$H_B - H_A \approx [C_V + nR(1 + b\rho_A)] \Delta T - n(2a - bRT_A) \Delta \rho \quad (\text{vi})$$

となる。ここで $H_B$ は状態Bのエンタルピーで、 $\Delta T \equiv T_B - T_A$ 、 $\Delta \rho \equiv \rho_B - \rho_A$ である。等エンタルピー過程、すなわち $H_B - H_A = 0$ という条件から、温度変化 $\Delta T$ は

$$\Delta T \approx \frac{n(2a - bRT_A)}{C_V + nR(1 + b\rho_A)} \Delta \rho \quad (\text{vii})$$

となる。

(次頁へ続く)

問1 下線部①に関して、ジュール・トムソン過程が等エンタルピー過程であることを示せ。

問2 式(ii)に関して、以下の(1)～(3)の問いに答えよ。必要であれば次の関係式を用いてよい。 $S$ は気体のエントロピーである。

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

(1) 熱力学的状態方程式

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

を導出せよ。

(2) 熱力学的状態方程式を用いて、式(iii)を導出せよ。

(3) 下線部②の内容を証明するために、定容熱容量 $C_V$ を絶対温度 $T$ と体積 $V$ の関数とみなしたうえで、 $C_V$ は $V$ に依存しないことを示せ。

問3 温度変化 $\Delta T$ と密度変化 $\Delta\rho$ が微小であるとして、これらの量の2次以上の項を無視する近似を用いて、式(iv)、式(v)から式(vi)を導出せよ。なお、温度変化 $\Delta T$ は微小としたので、この温度範囲では定容熱容量 $C_V$ は定数と仮定する。

問4 式(vii)にもとづいて、膨張過程( $V_A < V_B$ )における温度変化 $\Delta T$ が温度 $T_A$ によりどのように変化するかを説明せよ。

## 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 のモル濃度を [X] と表す。

物質 A から物質 P が生成する反応について考える。反応の速度定数が  $k_1$  で、



で表される 1 次反応の場合、この反応の速度式は時間を  $t$  として、

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

で表される。式(ii)を積分し、物質 A の初濃度を  $[A]_0$  とすると、 $[A]$  は  $t$  の関数として、

$$[A] = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iii})$$

となる。次に、反応の速度定数が  $k_2$  で、



で表される 2 次反応の場合、この反応の速度式は時間を  $t$  として、

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

と表される。式(v)を積分し、物質 A の初濃度を  $[A]_0$  とすると、 $[A]$  は  $t$  の関数として、

$$[A] = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{vi})$$

と表される。ここで物質 A の半減期  $t_{1/2}$  を上記の 1 次反応と 2 次反応で比較すると、  
① 1 次反応とは異なり 2 次反応での半減期は初濃度によって変化することがわかる。

次に、もう 1 つの 2 次反応として反応の速度定数が  $k'_2$  で、



で表される反応を考える。初濃度を  $[A]_0$ 、 $[B]_0$  とすると反応の積分型速度式は

$$\ln \left( \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0) k'_2 t \quad (\text{viii})$$

で与えられる。

(次頁へ続く)

問 1 空欄  ~  に適切な数式を記入せよ。

問 2 下線部①について、1 次反応と 2 次反応の初濃度および半減期が同じであるとき、下記の問いに答えよ。

(1)  $[A]_0$  を  $k_1$  と  $k_2$  を用いて表せ。

(2) 各反応の濃度-時間曲線 ( $[A]-t$  曲線) を 2 本の曲線の大小関係がわかるように図示せよ。ただし、図示する  $t$  の範囲は  $0 \leq t \leq 2t_{1/2}$  とする。

問 3 式(viii)を導出せよ。

問 4 式(vii)で表される 2 次反応を考える。反応物の初濃度は  $[A]_0 = 0.0800 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $[B]_0 = 0.0550 \text{ mol dm}^{-3}$  であった。298 K で反応させると 1.00 h 後 B の濃度が  $[B] = 0.0450 \text{ mol dm}^{-3}$  へと減少した。一方、310 K で反応させると 1.00 h 後の B の濃度は  $[B] = 0.0250 \text{ mol dm}^{-3}$  となった。反応速度定数の温度依存性がアレニウスの式に従うものとして、この反応の活性化エネルギー  $E_a$  を求めよ。必要であれば気体定数  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を用いよ。

### 問題 III (50点)

次の文章を読んで問1～問4に答えよ。

図1は  $x$  軸に沿った3つの領域とポテンシャル障壁の関係を示す模式図である。質量  $m$  で運動エネルギー  $E_K$  の粒子が  $x$  軸に沿って領域 I ( $x \leq 0$ ) から右方向へ進み、厚さ  $d$  で高さが一定値  $V$  ( $V > E_K$ ) のポテンシャル障壁(領域 II ( $0 \leq x \leq d$ ))に入射した。古典力学で考えると、粒子は障壁で完全に跳ね返されるが、量子力学によると、領域 III ( $x \geq d$ ) でも粒子が見いだされる可能性がある。この現象は、ア と呼ばれる。ここでは、シュレーディンガー方程式を用いて、この現象が起こり得ることを導く。なお、領域 I と III では  $V=0$  とし、全領域でエネルギーは保存されるものとする。

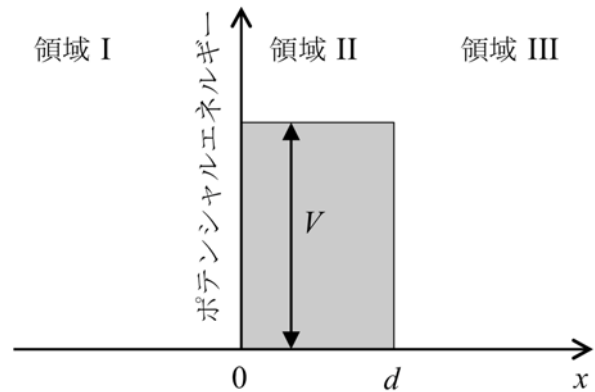


図1. ポテンシャル障壁と各領域の関係を示す模式図

一般に、ポテンシャルエネルギーが  $V$  であるときの微視的粒子のシュレーディンガー方程式は次式で与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V\psi(x) = E\psi(x)$$

ここで、 $\hbar$  はプランク定数、 $E$  は全エネルギー、 $\psi(x)$  は波動関数である。

領域 I では、 $V=0$  であるので、上式の左辺第二項を消去し、 $E$  を  $E_K$  で置き換えてシュレーディンガー方程式を解くと、次式を得る。

$$\psi_1(x) = A_1 \exp(ik_1x) + A_2 \exp(-ik_1x)$$

ここで、 $A_1$  と  $A_2$  は定数である。上式の右辺第一項および第二項はそれぞれ右方向および左方向へ運動する粒子のイを表す。また、 $k_1$  は次式で与えられる。

$$k_1 = \left( \frac{8\pi^2m E_K}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

(次頁へ続く)

領域 II におけるシュレーディンガー方程式を解くと、次式を得る。

$$\psi_{II}(x) = A_3 \exp(k_{II}x) + A_4 \exp(-k_{II}x)$$

ここで、 $A_3$  と  $A_4$  は定数であり、 $k_{II}$  は次式で与えられる。

$$k_{II} = \left\{ \frac{8\pi^2 m (V - E_K)}{h^2} \right\}^{1/2}$$

領域 III の右側には粒子を反射するような障壁が存在しないとすると、ここでの波動関数は次式で与えられる。

$$\psi_{III}(x) = A_5 \exp(ik_1x)$$

ここで、 $A_5$  は定数である。

この粒子がポテンシャル障壁をくぐり抜ける透過確率  $T$  は、領域 I で右方向に運動する粒子の  ウ  に対する領域 III で右方向に運動する粒子の  ウ  の比であるので、 $A_1 \sim A_5$  を用いて以下のような簡単な関係式で表すことができる。

$$T = \text{ エ$$

一般に受け入れ可能な波動関数には幾つかの制限が課される。それらの制限のうち  
の2つを  $\psi_I(x)$ ,  $\psi_{II}(x)$ ,  $\psi_{III}(x)$  に適用することで、 $A_1 \sim A_5$  の相互の関係を表す4つの式が  
得られる。 この連立方程式を解くことで、 $T$  は次式のように導かれる。

$$T = \frac{16k_1^2 k_{II}^2}{(k_1^2 + k_{II}^2)^2 \{\exp(k_{II}d) - \exp(-k_{II}d)\}^2 + 16k_1^2 k_{II}^2}$$

$k_{II}d \gg 1$  のとき、上式は次式のように近似できる。

$$T \approx \frac{16k_1^2 k_{II}^2}{(k_1^2 + k_{II}^2)^2 \exp(2k_{II}d) + 16k_1^2 k_{II}^2}$$

$T$  の値は、 $m$ ,  $d$ ,  $V$  が無限大でなければ、正の実数となる。

(次頁へ続く)



問1 空欄  ~  に入る適切な語句または数式を答えよ。

問2  $k_I$  および  $k_{II}$  が, 本文中の与式となることを導出せよ。

問3 (1) 下線部に関して, 2つの制限を簡潔に記述せよ。  
(2) 下線部に関して, 4つの式を導出せよ。

問4  $k_{II} d \gg 1$  のとき, 同一の  $E_K$  を有する水素原子と重水素原子とで,  $T$  の値は同じか, あるいは, どちらか一方が大きくなるかを, 理由を付して答えよ。理由には数式を用いても良い。

問題 IV (50点)

分子 A からなる液体と分子 B からなる液体の混合に関する問 1～問 4 に答えよ。  
 ただし、ボルツマン定数を  $k_B$ 、絶対温度を  $T$ 、混合物中の分子 A および分子 B のモル分率をそれぞれ  $x_A$ 、 $x_B$  とする。

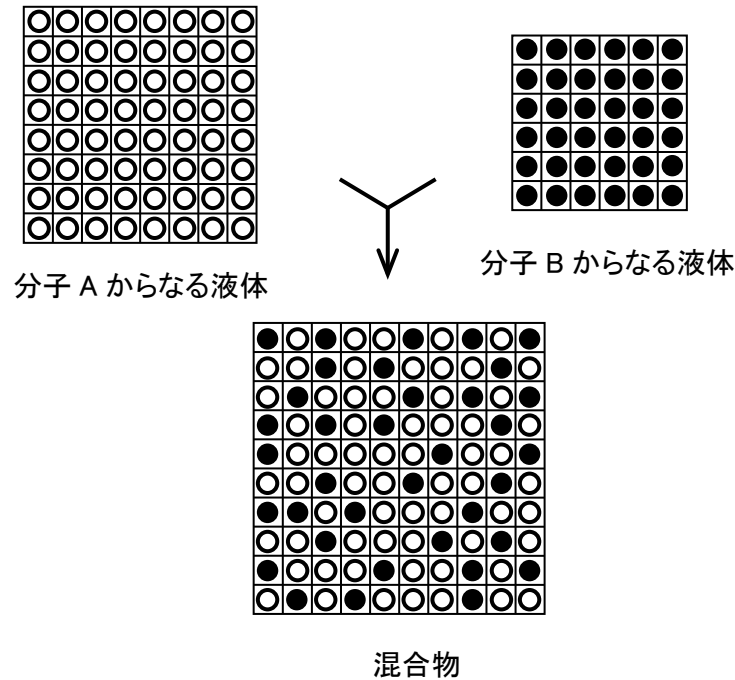


図 1. 2 種の液体の混合の様子



図 2. 分子 A 同士および分子 B 同士の接触が解消されて、  
 2 組の分子 A と分子 B の接触を生じる様子

図 1 のように、格子モデルを用いて、 $n_A$  個の分子 A と  $n_B$  個の分子 B の混合について考える。液体中で、どの分子も同体積の小室 1 つを占めるものとする。混合後、 $(n_A + n_B)$  個の小室からなる格子に 2 種の分子を配置する仕方の数  $\Omega$  は  で与えられる。混合のエントロピー  $\Delta_m S$  は  $\Omega$  を用いて  と表されるので、スターリングの式 ( $\ln N! \approx N \ln N - N, N \gg 1$ ) を用いれば上の混合における  $\Delta_m S$  は  と表される。

(次頁へ続く)

次に、混合のエントルピー $-\Delta_m H$ を求める。図2のように分子A同士および分子B同士の接触が解消されて2組の分子Aと分子Bの接触を生じた時のポテンシャルエネルギーの変化を $2\Delta u$ で表す。2種の分子が乱雑に混ざっているとすると、混合物中の分子Aで占められた小室に隣接する小室を分子Bが占める確率は $\frac{1}{z}$ と表され、1つの小室に隣接する小室が $z$ 個あるならば、分子Aの周りに、 $z$ 個の分子Bがあると見積られる。これより、混合物中の分子Aと分子Bの総接触数は $z x_A$ で与えられ、 $\Delta_m H$ は $-z x_A \Delta u$ と表される。このようにして求めた $\Delta_m S$ と $\Delta_m H$ より、図1の混合におけるギブズエネルギー変化 $\Delta_m G$ は $-z x_A \Delta u + RT \ln x_A$ と表される。

図3に異なる温度 $T_1, T_2, T_3$ における上の混合系のモル当たりの $\Delta_m G$  ( $\Delta_m \bar{G}$ と表す)の $x_B$ に対する変化を示す。 $T_1$ で $\Delta_m \bar{G}$ は1つの極小値を持ち、 $T_3$ では $x_B = x_B'$ と $x_B = x_B''$ に2つの極小値を持つ。

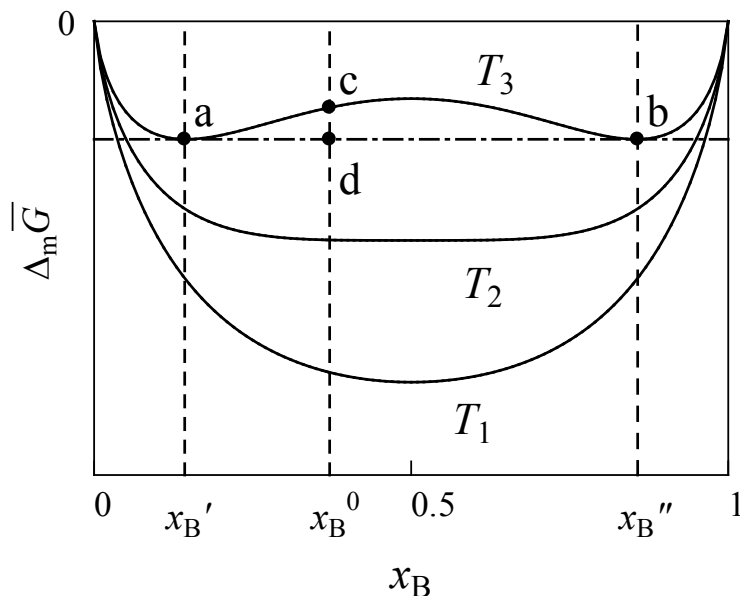


図3. 異なる温度における $\Delta_m \bar{G}$ 対 $x_B$ の関係

問1 空欄  $\frac{1}{z}$  ~  $z x_A$  に当てはまる数式を答えよ。

問2 温度 $T_2$ において、 $x_B = 0.5$ 付近の溶液の $\Delta_m \bar{G}$ は広い $x_B$ の範囲にわたりほぼ一定になっている。この時、 $x_B = 0.5$ の溶液はどのような状態になっているか説明せよ。

(次頁へ続く)

問3 温度  $T_1$  において  $x_B = x_B^0$  ( $x_B' < x_B^0 < x_B''$  とする) の混合物は均一であるが、温度  $T_3$  においては2相に分かれる。分子 A からなる液体を溶媒、分子 B からなる液体を溶質とし、両分子数の合計を  $n$ 、希薄相の分子数を  $n'$ 、濃厚相の分子数を  $n''$  と表す。 $n'/n$  と  $n''/n$  をそれぞれ  $x_B^0$ 、 $x_B'$ 、 $x_B''$  を用いて表せ。

問4 (1) 図3中の点 a, b における  $\Delta_m \bar{G}$  をそれぞれ  $\Delta_m \bar{G}'$ 、 $\Delta_m \bar{G}''$  と表し、初期濃度  $x_B^0$  の溶液の2相分離後の  $\Delta_m \bar{G}$  を式で表し、2点 a, b を結ぶ直線上の点 d で表されることを説明せよ。

(2) 初期濃度  $x_B^0$  の溶液が温度  $T_3$  で2相に分離する理由を述べよ。なお、必要に応じて、図3中の記号 a~d を使用せよ。

## 問題 V (50点)

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

固体力学では、固体の性質（弾性）と液体の性質（粘性）をあわせ持つ物質を粘弾性体とよび、その力学挙動の解析には力学モデルがよく使われる。この力学モデルでの基本構成要素は、ばねとダッシュポットである。ばねでは、両端にかかる応力 $\sigma$ とひずみ $\gamma$ の間には、 $\sigma = G\gamma$ が成り立つ。ここで、 $G$ は弾性率とよばれる定数である。ダッシュポットでは、両端にかかる応力 $\sigma$ とひずみ速度（ひずみ $\gamma$ の時間 $t$ に関する微分： $d\gamma/dt$ ）の間には、 $\sigma = \eta(d\gamma/dt)$ が成り立つ。ここで、 $\eta$ は粘度とよばれる定数である。

ばねとダッシュポットを直列につないだものをマクスウェル要素といい、ばねとダッシュポットを並列につないだものはフォークト要素とよばれる。マクスウェル要素では、両端にかかる応力 $\sigma$ とマクスウェル要素全体のひずみ $\gamma_M$ には、ばねの弾性率とダッシュポット粘度をそれぞれ $G$ と $\eta$ とすると、

$$\boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

の関係が成立する。上記と同じばね（弾性率： $G$ ）とダッシュポット（粘度： $\eta$ ）でできたフォークト要素では、両端にかかる応力 $\sigma$ とこの要素のひずみ $\gamma_V$ の間には

$$\boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

の関係が成り立つ。

図1は、上記のマクスウェル要素とフォークト要素を直列につないだ4つの基本構成要素からなる力学モデルである。全体のひずみ $\gamma_{\text{total}}$ はマクスウェル要素部分のひずみ $\gamma_M$ とフォークト要素部分のひずみ $\gamma_V$ の和、すなわち $\gamma_{\text{total}} = \gamma_M + \gamma_V$ になる。このモデルの上端を固定し、下端に時間 $t=0$ で一定の応力 $\sigma_0$ を印加するとクリープが起こる。 $\sigma_0$ を印加する前の全てのばねとダッシュポットのひずみは0とすると、時間 $t (> 0)$ での $\gamma_M$ と $\gamma_V$ は

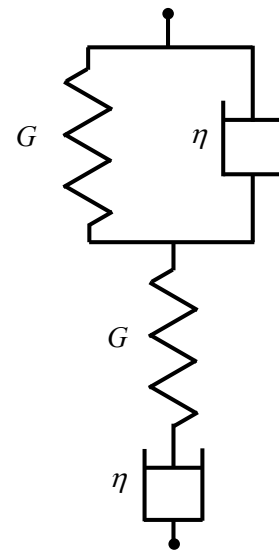


図1. マクスウェル要素とフォークト要素を直列結合した4要素モデル

(次頁へ続く)

$$\gamma_M = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

$$\gamma_V = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

となる。また、このクリープでの遅延時間 $\tau$ は、 $\tau = \eta/G$ になる。

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

問2 4要素モデルのクリープに関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 4要素モデルのひずみ $\gamma_{\text{total}}$ と応力印加後の経過時間 $t$ の関係をグラフの特徴がわかるように図示せよ。

(2) 経過時間 $t'$ が $t' \gg \tau$ であれば、 $t=t'$ でのひずみ速度 $(d\gamma_{\text{total}}/dt)_{t=t'}$ は一定になることを示し、その値を求めよ。

問3 4要素モデルで、 $(d\gamma_{\text{total}}/dt)$ が一定になってから十分な時間が経過した後に応力を取り除くとクリープ回復(ひずみの回復)が起こる。このクリープ回復に関する以下の問い(1)と(2)に答えよ。

(1) 応力を取り除いた時間を $t=t_1$  ( $t_1 \gg \tau$ )として、時間 $t=t_2$  ( $t_2 > t_1$ )までに回復するひずみを求めよ。

(2) (1)での時間 $t_2$ を $t_2 \rightarrow \infty$ とする。この場合の残留ひずみ(回復しないひずみ)を求めよ。