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

２０２１年度入学資格試験問題

（２０２０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１１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）

ファン デル ワールス状態方程式に従う気体（ファン デル ワールス気体）に関する以下の**問１～問５**に答えよ。

ファン デル ワールス状態方程式は，分子間の相互作用を考慮した状態方程式の中では式の形が簡潔で解析的にも取り扱いやすく，ある温度（臨界温度）以下では相転移が起きることも説明できるため，実在気体のモデルとしてよく用いられる。この状態方程式では，圧力 p は

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{i}$$

となる。ここで，T は絶対温度，V は体積，R は気体定数，n は物質量であり，a と b は T に依存しない定数である。以下に示す熱力学的状態方程式（エネルギー方程式）

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

を用いてファン デル ワールス気体の熱力学的な挙動を調べると，この気体の内部エネルギー U は理想気体のそれとは異なり V に依存するが，定容熱容量 C_V は理想気体のそれと同じく V に依存しないことがわかる。また，一般に定圧熱容量 C_p と C_V の差は

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{iii}$$

と書けるが，簡単のため $n = 1$ mol として式(iii)の右辺を計算すると，理想気体では R となるが，ファン デル ワールス気体では

$$C_p - C_V = \frac{R}{1 - \left(\frac{2a}{RT}\right)\frac{(V-b)^2}{V^3}} \tag{iv}$$

となる。

問１　定数 a と b はどのような物理的意味をもつか，簡潔に説明せよ。

（次頁へ続く）

問２　臨界点の圧力 p_c と体積 V_c，温度 T_c を R，n，a，b を用いて表せ。

問３　（１）マクスウェルの関係$(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を用いて式(ii)を証明せよ。ただし，S はエントロピーである。
（２）ファン デル ワールス気体の U は V に依存することを示せ。
（３）この気体の C_V は V には依らないことを示せ。

問４　（１）U とエンタルピーH ($H = U + pV$)から式(iii)を導出せよ。
（２）（１）を用いて，１モルのファン デル ワールス気体では，$(C_p - C_V)$は式(iv)となることを示せ。

問５　この気体を絶対温度 T_A，体積 V_A の状態から絶対温度 T_B，体積 V_B の状態へ可逆断熱膨張させる。このとき，

$$T_A\left(V_A - nb\right)^{1/c} = T_B\left(V_B - nb\right)^{1/c}$$

が成り立つことを示せ。ただし，C_V は定数であると仮定する。また $c = C_V/nR$ である。

問題 II（５０点）

以下の文章を読んで，**問１～問５**に答えよ。ただし，物質 X の濃度を[X]で表し，反応時刻 $t=0$ における[X]を$[X]_0$と表す。

次式で表される反応を考える。

$$A \longrightarrow P \qquad \text{(i)}$$

この反応が一次反応で速度定数が k_1 であるとき，速度式は次式で表される。

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

これを解いて，時刻 t における[A], [P]は$[A]_0$, $[P]_0$ を用いてそれぞれ次式で表される。

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

$$[P] = \boxed{\quad ウ \quad} \qquad \text{(iv)}$$

次に，生成物 P の濃度が反応速度 v に影響を与え，反応速度が次式で与えられる場合を考える。

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][P] \qquad \text{(v)}$$

ここで，k_2 はこの反応の速度定数である。この様に生成物の濃度が反応速度に影響を与える作用を$\boxed{\quad エ \quad}$とよぶ。ここでは，$[A]_0 > [P]_0 > 0$ であると仮定する。このとき，式(v)の反応においては，v が有限の反応時刻 t_{max} で極大となる。

問１　空欄$\boxed{\quad ア \quad}$～$\boxed{\quad ウ \quad}$に適切な数式を，$\boxed{\quad エ \quad}$に適切な語句を記入せよ。

問２　式(iii), (iv)によって表される[A]と[P]の時間依存性をそれぞれ $t \to \infty$での漸近値がわかる様に図示せよ。

（次頁へ続く）

問３　（１）時刻 t における[A]の$[A]_0$からの変化量を x と表し，[P]も x の関数とすることにより，式(v)を x についての微分方程式として表せ。

（２）（１）の微分方程式を解いて，x を t の関数として式で表せ。ただし，必要に応じて $a=k_2([A]_0+[P]_0)$，$b=[P]_0/[A]_0$ と置け。導出の過程も示すこと。

（３）式(v)の反応における[A]，[P]をそれぞれ t の関数として表せ。

問４　（１）式(v)の反応において時刻 t_{max} を求めよ。導出の過程も示すこと。

（２）t_{max} において[A]と[P]が等しくなることを示せ。

問５　式(v)の反応における[A]と[P]の時間依存性をそれぞれ $t \rightarrow \infty$ での漸近値がわかる様に図示せよ。ただし，t_{max} における[A]と[P]の時間依存性の変化を明確に示すこと。

問題 III（５０点）

以下の文章を読んで，**問１～問５**に答えよ。必要であれば，プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s，真空中の光速 $c = 3.00 \times 10^{8}$ m s^{-1} を用いよ。

質量 m の粒子に対するシュレーディンガー方程式は，波動関数を ψ とすると，球面極座標における半径 r，余緯度 θ，方位角 ϕ を用いて

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r+\frac{1}{r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right]\psi+V\psi=E\psi \qquad \text{(i)}$$

とかける。ここで，$\hbar$ は $\hbar = h/2\pi$，V はポテンシャルエネルギー，E は系の全エネルギーである。

まず，半径を $r = R$，余緯度を $\theta = \pi/2$ に固定した二次元平面の円周上を自由に回転運動（$V = 0$）する粒子について考える。波動関数は方位角のみの関数であり $\psi(\phi)$ とすると，シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2mR^2}\frac{\mathrm{d}^2\psi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}=E\psi(\phi) \qquad \text{(ii)}$$

とかける。回転する粒子の慣性モーメントを I，角運動量を L とすると，$E = L^2/2I$ である。したがって，$L/\hbar = m_l$ とおくと，式(ii)は以下のように書きかえられる。

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}=-m_l^2\psi(\phi) \qquad \text{(iii)}$$

この式の解は N を定数として $\psi(\phi) = N\exp(\pm i m_l\phi)$ と表され，$_{(1)}$<u>波動関数の周期的境界条件 $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$ を用いると m_l を整数として $\psi(\phi) = N\exp(i m_l\phi)$ とまとめられる。</u>さらに，波動関数の規格化条件を適用すると

$$\psi(\phi) = \boxed{\quad ア \quad} \qquad \text{(iv)}$$

とかける。したがって，回転している粒子の角運動量は式(v)で与えられる。

$$L = m_l\hbar \quad (m_l = 0, \pm1, \pm2, \cdots) \qquad \text{(v)}$$

このような $\hbar$ を単位とする角運動量の量子化は，水素原子の中の電子の運動に対して Bohr が最初に仮説として唱えたものに一致する。

一方，この円周の $\phi = 0$ に $V = \infty$ の壁を設置して粒子の運動を $0 < \phi < 2\pi$ に制限すると，粒子は往復運動をするようになる。境界条件は $\psi(0) = \psi(2\pi) = 0$ であり，円周の長さを $a = 2\pi R$ とおくと，エネルギー E は正の整数 n を用いて

$$E = \boxed{\quad イ \quad} \qquad \text{(vi)}$$

と表され，一次元上の長さ a の区間に閉じ込められた粒子の運動の結果に帰着する。

（次頁へ続く）

次に，半径を $r=R$ に固定した球面上を自由に回転運動（$V=0$）する質量 m の粒子について考える。波動関数は余緯度と方位角の関数 $\psi(\theta,\phi)$であり，シュレーディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(\theta,\phi)=E\psi(\theta,\phi) \qquad \text{(vii)}$$

とかける。式(vii)の左辺の括弧内の数式はルジャンドル演算子 Λ^2 であり，次式の固有値方程式を満たす。

$$\Lambda^2 Y_{l,m_l}(\theta,\phi)=-l(l+1)Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \qquad \text{(viii)}$$

ここで，$Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$は球面調和関数，l および m_l は量子数でありそれぞれ $l=0,1,2,\cdots$ および $m_l=l,l-1,\cdots,-l$ の値に限られる。したがって，球面上を回転運動する粒子の角運動量は以下のように量子化していることが分かる。

$$L=\boxed{\quad ウ \quad} \qquad \text{(ix)}$$

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

問 2　（１）式(iv)について，量子数 $m_l=0,\pm1$ はどのような運動状態を表しているかそれぞれ簡潔に説明せよ。

（２）式(iv)について，量子数 $m_l=\pm1$ の波動関数を 1 次結合することにより作成した波動関数

$$\psi_+=\frac{N}{\sqrt{2}}\left(\exp(i\phi)+\exp(-i\phi)\right)$$

はどのような状態を表しているか説明せよ。

問 3　下線部(1)について，周期的条件を用いて m_l が整数となることを示せ。

問 4　ベンゼン分子のπ軌道上の電子を，半径 0.14 nm の円周上を自由に回転運動している粒子とみなす。上述の円周上の回転運動モデルを用いて，ベンゼン分子のπ軌道の最高被占軌道から最低空軌道への遷移に相当する吸収波長を nm 単位で有効数字 2 桁として求めよ。電子の質量は 9.11×10^{-31} kg とせよ。

問 5　二原子分子 $^{1}H^{35}Cl$ の最も低い二つの回転エネルギー準位間の遷移は 640 GHz の周波数に観測される。平衡結合長 R が一定の剛体回転子と見なし，上述の球面上の回転運動モデルを用いて $^{1}H^{35}Cl$ の平衡結合長を有効数字 2 桁として求めよ。^{1}H および ^{35}Cl の原子質量は，それぞれ 1.67×10^{-27} kg および 58.1×10^{-27} kg とせよ。

問題 IV（５０点）

浸透圧に関する以下の文章を読み，**問１〜問５**に答えよ。

図１のように溶媒は通すが溶質を通さない半透膜 C で仕切られた領域 A（溶媒のみ）と領域 B（溶媒に溶質が溶解した溶液）の平衡状態を考える。平衡状態では溶質が溶解した溶液の高さがhだけ高くなる。このとき領域 B の圧力は領域 A の圧力 p より大きく，溶液の密度をρ，重力加速度をgとすると，このとき浸透圧πは$\boxed{\text{ア}}$となる。絶対温度をTとし，領域 A，領域 B における溶媒の化学ポテンシャルをそれぞれ$\mu_0^\circ(p,T)$，$\mu_0(p+\pi,T,x)$とすると，平衡条件は$\boxed{\text{イ}}$と書ける。ここで，xは領域 B の溶液における溶質のモル分率である。溶液中の溶媒，溶質の物質量をそれぞれn_0，n_1とすると，$x=n_1/(n_0+n_1)$と書ける。浸透圧が小さいとすると$\mu_0(p+\pi,T,x)$は

$$\mu_0(p+\pi,T,x)\simeq\mu_0(p,T,x)+\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_T\pi+\cdots \tag{i}$$

と展開できるので，平衡条件から浸透圧は

$$\pi=-\frac{\Delta\mu_0}{\overline{V}_0} \tag{ii}$$

と書ける。ここで，$\Delta\mu_0\equiv\mu_0(p,T,x)-\mu_0^\circ(p,T)$で，

$$\overline{V}_0=\left(\frac{\partial\mu_0}{\partial p}\right)_T \tag{iii}$$

は溶媒のモル体積である。

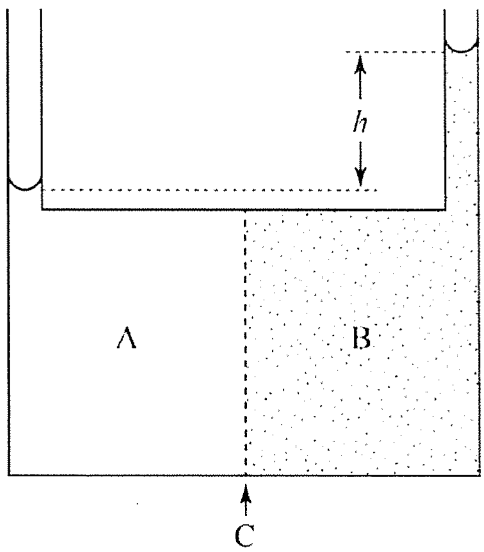


図１．浸透圧を説明する模式図

（次頁へ続く）

浸透圧を溶質の質量濃度cのべき級数に展開した式

$$\pi(c,T) = RT\left[\frac{c}{M} + A_2(T)c^2 + A_3(T)c^3 + \cdots\right] \quad \text{(iv)}$$

を浸透圧のビリアル展開とよび，濃度のm乗の前の係数$A_m(T)$ は第mビリアル係数とよばれる。ここで，Rは気体定数，Mは溶質分子のモル質量である。濃度が希薄な極限では

$$\pi \simeq RT\frac{c}{M} \quad \text{(v)}$$

となり，これはファント ホフ則に対応している。

溶液が正則溶液の場合には溶媒の化学ポテンシャル変化$\Delta\mu_0$は

$$\Delta\mu_0 = RT\left[\ln(1-x) + \chi(T)x^2\right] \quad \text{(vi)}$$

となる。ここで，$\chi(T)$は

$$\chi(T) \equiv \frac{z}{k_{\mathrm{B}}T}\left[\varepsilon_{01} - \frac{1}{2}\left(\varepsilon_{00} + \varepsilon_{11}\right)\right] \quad \text{(vii)}$$

で定義される分子間相互作用の大きさを表すパラメータで，ε_{01}，ε_{00}，ε_{11}はそれぞれ溶媒－溶質，溶媒－溶媒，溶質－溶質間の相互作用エネルギー，k_{B}はボルツマン定数，zは正の定数である。このとき，浸透圧のビリアル展開の第２ビリアル係数$A_2(T)$は

$$A_2(T) = \left[\frac{1}{2} - \chi(T)\right]\frac{\overline{V}_0}{M^2} \quad \text{(viii)}$$

となるので，$A_2(T)$がパラメータ$\chi(T)$の値により変化することが分かる。

問１　文中の空欄 $\boxed{\text{ア}}$, $\boxed{\text{イ}}$ に当てはまる数式を答えよ。

問２　溶媒のモル体積$\overline{V}_0$が式(iii)で与えられることを示せ。溶液のギブズエネルギーをG，溶液の体積をVとする。

問３　正則溶液の$\Delta\mu_0$が式(vi)となることを示せ。ただし，溶媒n_0モルと溶質n_1モルから成るnモル（$n = n_0 + n_1$）の正則溶液の混合のギブズエネルギー変化は

$$\Delta G = nRT\left[x\ln x + (1-x)\ln\left(1-x\right) + \chi\left(T\right)x\left(1-x\right)\right] \quad \text{(ix)}$$

で与えられるとする。

問４　式(vi)に基づいて正則溶液の浸透圧のビリアル展開を求め，希薄の極限でファント ホフ則が成立すること，および第２ビリアル係数$A_2(T)$が式(viii)で与えられることを示せ。ただし，溶質濃度は小さい（$n_1 \ll n_0$）と仮定し，溶液の体積Vと溶質のモル分率xをそれぞれ$V \simeq n_0\overline{V}_0$，$x \simeq n_1 / n_0$と近似してよい。

（次頁へ続く）

問５　浸透圧の物理的意味について以下の問い（１），（２）に答えよ。

（１）浸透圧が発生する理由を，平衡条件と式(i)に基づいて説明せよ。

（２）浸透圧に分子間相互作用が及ぼす影響を式(iv)と式(viii)に基づいて説明せよ。なお，式(iv)中の濃度の３次以上の項は考慮しなくてよい。

問題Ⅴ（５０点）

以下の文章を読んで，**問１～問４**に答えよ。

弾性率 G のフック弾性体に，$\gamma(t)=\gamma_0\cos\omega t$ で表される正弦的に振動するひずみ $\gamma(t)$（ω は角周波数，t は時間）を与えたときに生じる応力 $\sigma(t)$ は $\sigma(t)=G\gamma_0\cos\omega t$ となる。一方，粘度 η のニュートン粘性体に，同じ振動ひずみ $\gamma(t)=\gamma_0\cos\omega t$ を与えたときに生じる応力 $\sigma(t)$ は

$$\sigma(t)=\boxed{\quad ア \quad} \tag{i}$$

となる。次に，粘弾性液体の場合，振動ひずみを与えたときに生じる応力はひずみと同じ周波数で振動するが位相は δ だけ進む。したがって，応力の振幅を σ_0 とすると，振動ひずみ $\gamma(t)=\gamma_0\cos\omega t$ を与えたときに生じる応力は

$$\sigma(t)=\sigma_0\boxed{\quad イ \quad} \tag{ii}$$

となる。このとき，貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ および損失弾性率 $G''(\omega)$ が次式で定義される。

$$G'(\omega)=\frac{\sigma_0\cos\delta}{\gamma_0} \tag{iii}$$

$$G''(\omega)=\frac{\sigma_0\sin\delta}{\gamma_0} \tag{iv}$$

フック弾性体（ばね）とニュートン粘性体（ダッシュポット）を直列に連結したマクスウェル模型（右図）は，粘弾性液体の力学模型として用いられる。マクスウェル模型の $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ は，$\tau=\eta/G$（τ は緩和時間と呼ばれる）とおくと

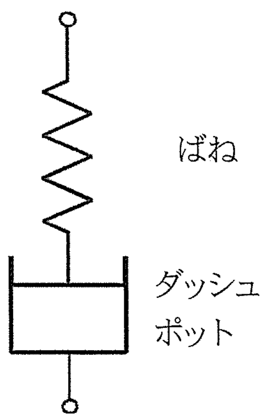
$$G'(\omega)=G\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \tag{v}$$

$$G''(\omega)=G\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{vi}$$

で与えられる。これらの $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の ω 依存性について考察すると，ω が小さくなると $\boxed{\quad ウ \quad}$，$\boxed{\quad エ \quad}$ の関係に近づき，ω が大きくなると $G'(\omega)\propto\omega^0$，$G''(\omega)\propto\omega^{-1}$ の関係に近づくことがわかる。さらに $\omega=\boxed{\quad オ \quad}$ において $G'(\omega)=G''(\omega)$ となる。また，ω が大きくなるときの $G'(\omega)$ の漸近値である G は $G''(\omega)$ の ω 依存性を用いて

$$G=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{G''(\omega)}{\omega}\mathrm{d}\omega \tag{vii}$$

で表される。



マクスウェル模型

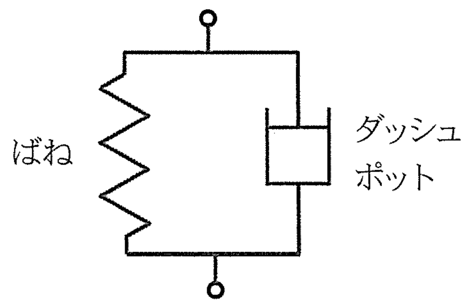
（次頁へ続く）

問 1　$\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{オ}}$ に適切な数式を入れよ。ただし，物理量を表す文字は本文中に与えられたもののみ用いること。

問 2　右の表は，ある粘弾性液体に正弦的な振動ひずみを与えたときの各時間 t における応力 $\sigma(t)$ とひずみ $\gamma(t)$ の関係を表したものである。この粘弾性液体の $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の値を有効数字 2 桁で求めよ。なお，T は振動の周期である。

$12t\,/\,T$	$\gamma(t)$	$\sigma(t)\,/\,10^4$ Pa
0	0.000	3.0
1	0.050	5.2
2	0.087	6.0
3	0.100	5.2
4	0.087	3.0
5	0.050	0.0
6	0.000	−3.0
7	−0.050	−5.2
8	−0.087	−6.0
9	−0.100	−5.2
10	−0.087	−3.0
11	−0.050	0.0
12	0.000	3.0

問 3　ばねとダッシュポットを並列に連結したフォークト模型（右図）は粘弾性固体の力学模型として用いられる。時間 $t = 0$ において一定の応力 σ_0 を与えたときに生じるひずみ $\gamma(t)$（$t > 0$）を表す式をマクスウェル模型とフォークト模型それぞれについて示し，粘弾性液体と粘弾性固体の違いを端的に説明せよ。ただし，σ_0 を与える前のばねとダッシュポットのひずみは 0 とする。



フォークト模型

問 4　マクスウェル模型において，$G'(\omega)$ の漸近値である G が式(vii)で表されることを示せ。必要であれば，$\int_0^\infty \frac{1}{1+x^2}\,\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}$ の関係を用いよ。