

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30年度入学資格試験問題

（平成29年8月21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）

問題I (50点)

以下の文章を読んで、問1～問7に答えよ。気体定数を R とする。

モル数 n のある純物質から成る系とそれを取り巻く外界を考え、外界から系に流れ込む熱を q 、外界が系に対してする力学的仕事を w とする。系の内部エネルギー U の無限小変化 dU は q と w の無限小量 δq ならびに δw を用いて次のように書ける。

$$dU = \delta q + \delta w \quad (\text{i})$$

ここで、記号 δ は ⁽¹⁾不完全微分 であることを表す。⁽²⁾準静的過程 に沿った無限小変化を考えることにより、次のような熱力学の基本関係式が導かれる。

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{ii})$$

ここで、 T と S 、 p 、 V はそれぞれ系の ⁽³⁾熱力学温度 (絶対温度) と、⁽⁴⁾エントロピー、圧力、体積である。

式 (ii) から次の熱力学的状态方程式が導かれる。

$$\pi_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (\text{iii})$$

ここで、 π_T は次のように定義される内部圧である。

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (\text{iv})$$

さらに、式 (iii) は次のように書くことができる。

$$\pi_T = T^2 \left[\frac{\partial (p/T)}{\partial T} \right]_V \quad (\text{v})$$

問1 下線部 (1)、(2) の用語の意味を簡潔に説明せよ。

問2 仮想的可逆熱機関であるカルノーサイクルに基づいて下線部 (3) の熱力学温度の定義を述べよ。

問3 下線部 (4) のエントロピーの熱力学的な定義を述べよ。

問4 式 (ii) から式 (iii) を導け。

問5 式 (iii) に基づいて、状態方程式 $pV = nRT$ に従う理想気体の U が温度のみの関数であることを示せ。また、その結果が分子論的に意味するところを簡潔に述べよ。

(次頁へ続く)

問6 状態方程式が

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (\text{vi})$$

で与えられるファン・デル・ワールス気体の π_T を求めよ。ただし、 a 、 b は正の定数である。

問7 $V \rightarrow \infty$ の極限で式 (vi) が理想気体の状態方程式に一致することに留意して、温度 T 、体積 V における同モル数 n のファン・デル・ワールス気体と理想気体の内部エネルギーの差 ΔU を求め、式 (vi) 右辺第2項の物理的意味を考慮して、その違いが生じる分子論的な理由を述べよ。

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のモル濃度を[X]、また、各素反応の速度定数を k_i で表すものとする。

物質Aが反応中間体Iを経て生成物Pを与える逐次反応について考察する。なお、反応開始時には物質Aのみが存在し、その濃度を $[A]_0$ とする。



各素過程がいずれも1次反応の場合、各物質に関する速度式は次のようになる。

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (\text{ii})$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[A] - k_2[I] \quad (\text{iii})$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I] \quad (\text{iv})$$

これより、各物質濃度の時間変化は次のように導かれる。

$$[A] = \exp(-k_1 t)[A]_0 \quad (\text{v})$$

$$[I] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)][A]_0 \quad (\text{vi})$$

$$[P] = \left[1 + \frac{k_1 \exp(-k_2 t) - k_2 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \right] [A]_0 \quad (\text{vii})$$

式(vi)より、(1)反応中間体の濃度は反応初期に増大、極大を経て低下することが分かる。

次に、この反応について、次の二つの場合(ア)、(イ)を考察する。

(ア) (2)反応中間体に関して、定常状態近似を適用できるとする。反応中間体濃度は、

$$[I] = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad (\text{viii})$$

となり、生成物Pの濃度変化は次式となる。

$$[P] = [1 - \exp(-k_1 t)][A]_0 \quad (\text{ix})$$

このとき、スキーム(i)の第1ステップを(3)律速段階という。

(イ) 少量の触媒X ($[X]_0$) を添加して、反応中間体Iを効率的に生成させる。このとき、反応は複合体AXを経由して進行するものとする。

(次頁へ続く)



複合体 AX に関して定常状態近似を適用すると, $[A] = [A]_0$ とみなせる初期では, I の初期生成速度 v_0 は, 式 (iii) に対して, Δv_0 だけ増大することとなる。

$$\Delta v_0 = \frac{k_5[X]_0}{1 + K_M/[A]_0} \quad (\text{xi})$$

ここで, K_M は次のように定義される定数である。

$$K_M = \frac{k_4 + k_5}{k_3} \quad (\text{xii})$$

酵素触媒反応系の場合, K_M はミカエリス定数と呼ばれ, 酵素と基質の組合せに固有の値であり, 両者の親和性の指標である。

問 1 式 (vii) を導出せよ。

問 2 下線部 (1) に関して, 反応中間体 I の濃度が最大となる時間 t_{\max} とそのときの濃度 $[I]_{\max}$ を導出せよ。

問 3 下線部 (2) に関して, 定常状態近似が成立する条件を説明し, 式 (vii) と式 (ix) を比較して考察せよ。

問 4 下線部 (3) の律速段階について簡単に説明せよ。

問 5 式 (xi) を導出せよ。

問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

炭素原子は6個の電子を有しており、基底状態では1s軌道に2個、2s軌道に2個、2p軌道に2個の電子が配されている。これを $1s^2 2s^2 2p^2$ と書く。水素原子の場合、同じL殻に属する2s軌道と2p軌道のエネルギー準位は しているが、多電子原子である炭素原子の場合、2s軌道と2p軌道のエネルギー準位は しておらず、後者のエネルギー値の方が若干大きい。1s軌道や2s軌道は球対称の形をした一つの軌道であるが、2p軌道は互いに垂直に交わる x, y, z 軸の3方向に配向した亜鈴型の三つの軌道 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ から成る。2p軌道への2個の電子の入り方は、フントの最大多重度則に従い、 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ のうちの 一つの軌道に同時に2個は入らず、いずれか二つの軌道に1個ずつ入る。

上述のような最外殻に2個の を有する電子配置から考えると、炭素原子は、一見、二つの共有結合をつくるように思われるが、メタン分子に見られるように実際には四つの共有結合を形成する方が安定である。すなわち、炭素原子は共有結合の形成に際して、4個の を有しているように振る舞う。この現象を説明するために順を追って以下のように考察する。

2s軌道の電子1個が2p軌道へ移動すれば、電子配置は $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ となり、最外殻の が4個となる状態をとることができる。しかし、2s軌道と $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道とは、エネルギー的にも幾何学的にも等価でなく、メタン分子が等価な四つの共有結合から成る正四面体構造であるという現実を説明できない。そこで、2s軌道と $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道の波動関数を干渉させることで新たな波動関数の組合せをつくり、その中からメタン分子の構造に矛盾しない軌道が得られるかを検討する。2s, $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 軌道の波動関数をそれぞれ $\psi_s, \psi_x, \psi_y, \psi_z$ とする。ただし、それらは規格化され、かつ、互いに直交するものとする。これらの波動関数を一次結合して得られる新たな波動関数から適切なものを選ぶことにする。一次結合で得られる波動関数 Ψ は、一般に下式のようになる。

$$\Psi = c_s \psi_s + c_x \psi_x + c_y \psi_y + c_z \psi_z$$

ここで、 c_s, c_x, c_y, c_z は係数である。 c_s, c_x, c_y, c_z の組み合わせは無限に存在するが、結果的に以下の四つの組み合わせを選ぶことが好ましい。

$$\Psi_1 = c(\psi_s + \psi_x + \psi_y + \psi_z)$$

$$\Psi_2 = c(\psi_s - \psi_x - \psi_y + \psi_z)$$

$$\Psi_3 = c(\text{ })$$

$$\Psi_4 = c(\text{ })$$

(次頁へ続く)

ここで、 c は $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ に共通の規格化定数である。 ψ_x, ψ_y, ψ_z は炭素原子の中心に対して位相は異なるが対称な関数であるが、 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ は、炭素原子の中心に対して非対称な片側に重みの付いた関数となる。 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ の重みの付いた方向は、炭素原子の中心から見て正四面体の頂点の方向となる。これらの波動関数は等価であるので対応する四つのエネルギーの固有値は していると想定するのが妥当である。このような幾何学的に等価で等しいエネルギー準位を有する四つの軌道は sp^3 混成軌道と呼ばれる。ただし、 sp^3 混成軌道は原子状態で安定に存在するものではなく、その不安定さは4方向に広がる安定な結合の形成により放出されるエネルギーにより補償されるものと解釈する。一般に、高いエネルギー準位への遷移は と呼ばれるが、ここで想定した不安定な状態を経由する過程に対しては という別の用語が用いられる。

問1 文中 ~ に入る適切な語句を答えよ。

問2 文中 と に入る適切な数式を答えよ（順不同）。導出過程の記述は不要。

問3 sp^3 混成軌道の波動関数 $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ に共通の規格化定数 c の値を求めよ。論理展開が追えるように途中の過程も示すこと。

問4 本文中の下線部のようになることが有利である理由を簡潔に述べよ。

問題 IV (50点)

物質の状態変化に関する以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。気体定数を R とする。

ある純物質1モルからなる系を考え、この系の臨界点近傍の状態を次のファン・デル・ワールスの状態方程式を用いて考察しよう。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (\text{i})$$

ここで、 p , T , V_m はそれぞれ系の圧力、温度、モル体積であり、 a , b は正の定数である。臨界点は、 $\boxed{\text{ア}} = 0$, $\boxed{\text{イ}} = 0$ という条件から求めることができるので、臨界圧力、臨界モル体積、臨界温度はそれぞれ、 $p_c = \boxed{\text{ウ}}$, $V_{m,c} = \boxed{\text{エ}}$, $T_c = \boxed{\text{オ}}$ となる。

二酸化炭素の場合には、臨界圧力、臨界温度はそれぞれ、 $p_c = 72.8 \text{ atm}$, $T_c = 304.21 \text{ K}$ で与えられるので、二酸化炭素の臨界点近傍の状態がファン・デル・ワールスの状態方程式を用いて表わされると仮定すると、 a , b の値がそれぞれ、 $a = \boxed{\text{カ}} \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2}$, $b = \boxed{\text{キ}} \text{ L mol}^{-1}$ となることが分かる。これらの値を用いると、ファン・デル・ワールスの状態方程式の等温線 ($T = 323.15 \text{ K}$, $T = 304.21 \text{ K}$, $T = 283.15 \text{ K}$) は、図1のようになる。臨界温度 $T_c = 304.21 \text{ K}$ より低温の $T = 283.15 \text{ K}$ では、等温線に極大と極小が現れるが、平衡状態で実現される圧力 p_1 は、マクスウェルの構成法を用いて求めることができる。

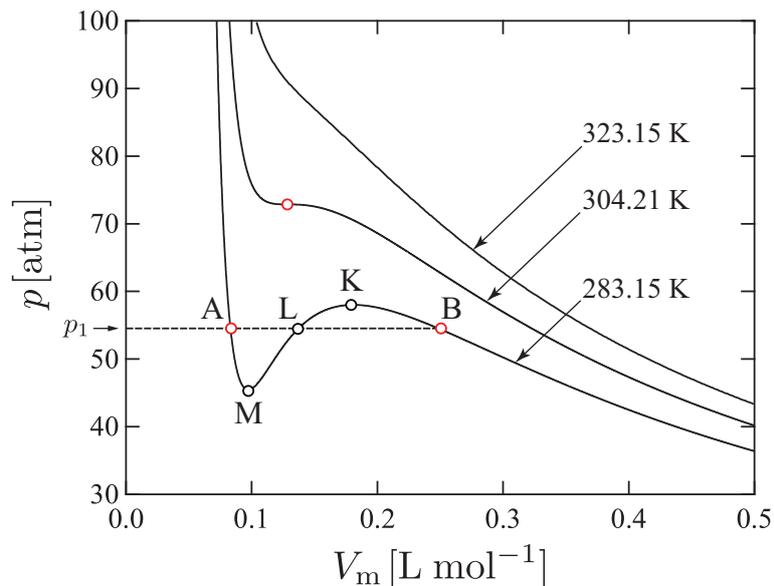


図1. ファン・デル・ワールスの状態方程式に基づいた等温線

(次頁へ続く)

問1 空欄 ~ の部分に適切な数式を記入せよ。ただし、空欄 ~ は、 R 、 a 、 b を用いて表すこと。

問2 空欄 , に当てはまる a 、 b の値を求めよ。ただし、 $R = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

問3 マクスウェルの構成法について説明せよ。

問4 等温 283.15 K で、 1 atm から 100 atm まで準静的に圧力を増加させていくと二酸化炭素の状態はどのように変化するか。図1に基づいて説明せよ。

問5 化学ポテンシャル μ の圧力依存性を考察する。

(1) 化学ポテンシャル μ に関する次の関係式

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad (\text{ii})$$

を導出せよ。

(2) 図1と式(ii)に基づいて、温度 $T = 283.15 \text{ K}$ における二酸化炭素の熱平衡状態での化学ポテンシャルの圧力依存性（等温線）の概略を図示せよ。等温線の折れ曲がりがあれば明示せよ。また、上に凸か下に凸かが分かるように図示し、その理由を説明せよ。

問題 V (50点)

物体の粘弾性に関する以下の文章を読んで、問1～問6に答えよ。

フック弾性を示し弾性率が G である弾性体 A に $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ で表される正弦的に振動するひずみ (ω は角周波数, t は時間) を与えたとき, 生じる応力 $\sigma(t)$ は

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

となる。一方, ニュートン粘性を示し粘度が η である粘性体 B にひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ を与えたとき, 生じる応力 $\sigma(t)$ は

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

となる。すなわち, 粘性体では生じる応力の周波数はひずみと同じであるが (1) 位相は異なる ことが分かる。

物体が粘弾性体であるとき, ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ を与えたときに生じる応力は

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (\text{iii})$$

で表される。ここで σ_0 は正弦的に振動する応力の振幅, δ はひずみに対する応力の位相のずれである。このとき, 貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ および損失弾性率 $G''(\omega)$ が次のように定義される。

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0} \quad (\text{iv})$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad (\text{v})$$

次に, 図1のように弾性体 A と粘性体 B を直列に連結したマクスウェルモデルを考える。このマクスウェルモデルに, $t = 0$ において一定のひずみ γ_0 を与えたとき, 生じる応力を γ_0 で割った緩和弾性率 $G(t)$ は, $\tau = \eta/G$ (τ は緩和時間と呼ばれる) とおくと

$$G(t) = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{vi})$$

で与えられる。さらに, $G(t)$ と, $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の関係式

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt \quad (\text{vii})$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt \quad (\text{viii})$$

を用いると, マクスウェルモデルの $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の式として

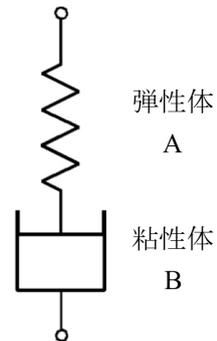


図1. マクスウェルモデル

(次頁へ続く)

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{ix})$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{x})$$

が得られる。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 $G'(\omega) \propto \omega^2$, $G''(\omega) \propto \omega$ の関係に近づき、 ω が大きくなると $G'(\omega) = G$, $G''(\omega) \propto \omega^{-1}$ の関係に近づくことが分かる。さらに、 $\omega\tau = 1$ において $G'(\omega) = G''(\omega)$ となる。

問1 ~ に適切な数式を入れよ。ただし、物理量を表す文字は上の文章中に与えられたもののみ用いること。

問2 下線部 (1) について、ひずみに対して応力の位相がどれだけ進むか答えよ。

問3 図2は、ある粘弾性体にひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ を与えたときの応力 $\sigma(t)$ とひずみ $\gamma(t)$ の関係を表したものである。つまり、だ円は t における応力とひずみの値で決まる点が振動の一周期の間に描く軌跡である。式 (iv), (v) に基づいて、図から、この粘弾性体の $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の値（有効数字2桁）を求めよ。なお、図中の Pa は応力の単位である。

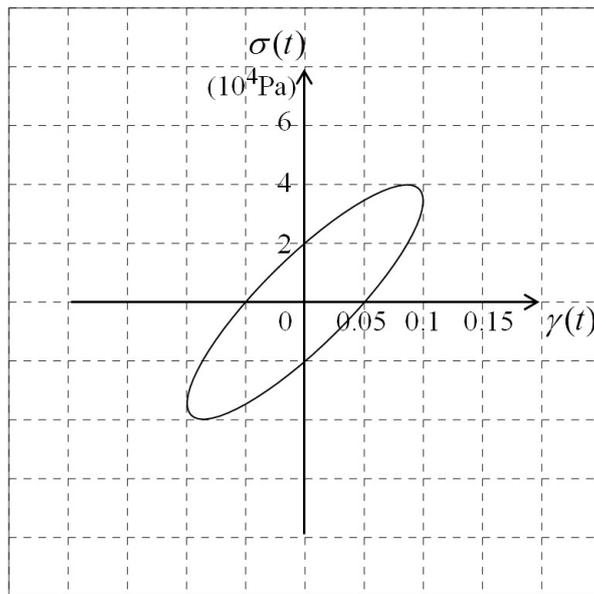


図2. $\sigma(t)$ - $\gamma(t)$ 図

問4 図2の閉曲線（だ円）で囲まれた部分の面積が、単位体積の粘弾性体が一周期で散逸するエネルギーに相当することを説明せよ。

問5 式 (vi) と式 (vii) を用いて、式 (ix) を導出せよ。

問6 マクスウェルモデルの $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の ω 依存性を両対数グラフで表せ。文章中に述べられた $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の ω 依存性の特徴をグラフの中に明示すること。