

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

2022年度入学資格試験問題

（2021年8月23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）

$$\Delta S_{13} = (C_A + C_B) \ln \left(\frac{C_A}{C_A + C_B} + \frac{C_B}{C_A + C_B} \frac{T_{B1}}{T_{A1}} \right) - C_B \ln \frac{T_{B1}}{T_{A1}} \quad (\text{iii})$$

となる。各状態における気体 A の温度は、 $T_{A1} > T_{A2} \geq T_f$ となっている。これから、①孤立系はエントロピーが最大になるときに平衡状態になり、②平衡状態にある孤立系に仮想変化を加えると孤立系のエントロピー変化は負となることが分かる。

なお、過程全体を通じて体積変化以外による仕事は考慮しなくてよいものとする。また、壁の切り替え操作による気体との仕事や熱のやり取りはなく、気体の体積変化もないものとする。

問 1 空欄 ～ に当てはまる数式または数値を答えよ。

問 2 下線部①に関連して、状態変化 $1 \rightarrow 2$ における系全体のエントロピー変化 ΔS_{12} を求め、 $T_{A2} = T_f$ において最大となることを示せ。

問 3 式(i)と(ii)のエントロピー変化 ΔS_A 、 ΔS_B の符号を求めよ。

問 4 式(iii)のエントロピー変化 ΔS_{13} の符号を求め、その物理的意味を答えよ。

問 5 温度 T_f の平衡状態 3 にある固定透熱壁 DW で隔てられた気体 A、B からなる系において、気体 B の熱容量が気体 A に比べて非常に大きく、気体 B が気体 A に対して熱浴とみなすことができる場合を考える。図 2 のように温度と体積が一定の条件のもとで気体 B から気体 A に微小な熱量 q が移動する仮想変化に対してヘルムホルツエネルギー F の変化 δF が満たす不等式を、下線部②を利用して導出せよ。また、その物理的意味を説明せよ。気体 A のエントロピー、内部エネルギーをそれぞれ S 、 U とし、これらの仮想変化に伴う変化をそれぞれ δS 、 δU とする。

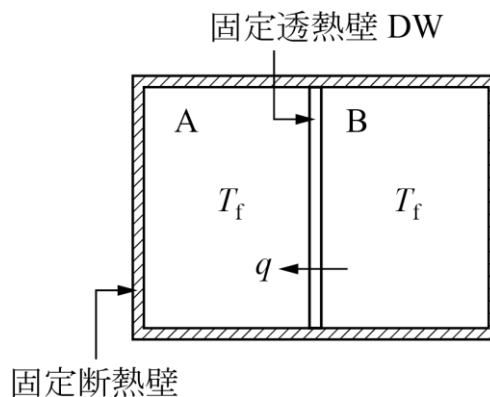
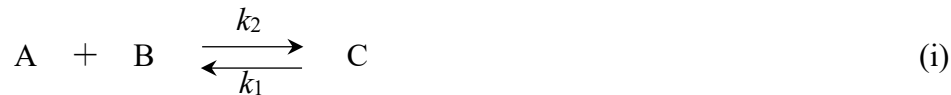


図 2. 平衡状態からの仮想変化

問題 II (50点)

以下の文章を読んで、問1～問6に答えよ。ただし、物質 X の濃度を $[X]$ 、気体定数を R 、ボルツマン定数を k_B 、アボガドロ定数を N_A で表す。

式(i)のように正方向に2次、逆方向に1次で平衡に向かう反応を考える。それぞれの反応速度定数を k_2 、 k_1 とする。



A と B を等モル混合して反応を開始し C を生成する場合、温度 $T = T_1$ において、 $[A]$ は時間 t の経過とともに図1のように変化する ($T = T_1$ 領域)。なお、各物質の初濃度 ($t = 0$ における濃度) は、 $[A]_0 = [B]_0 \neq 0$ 、 $[C]_0 = 0$ とする。

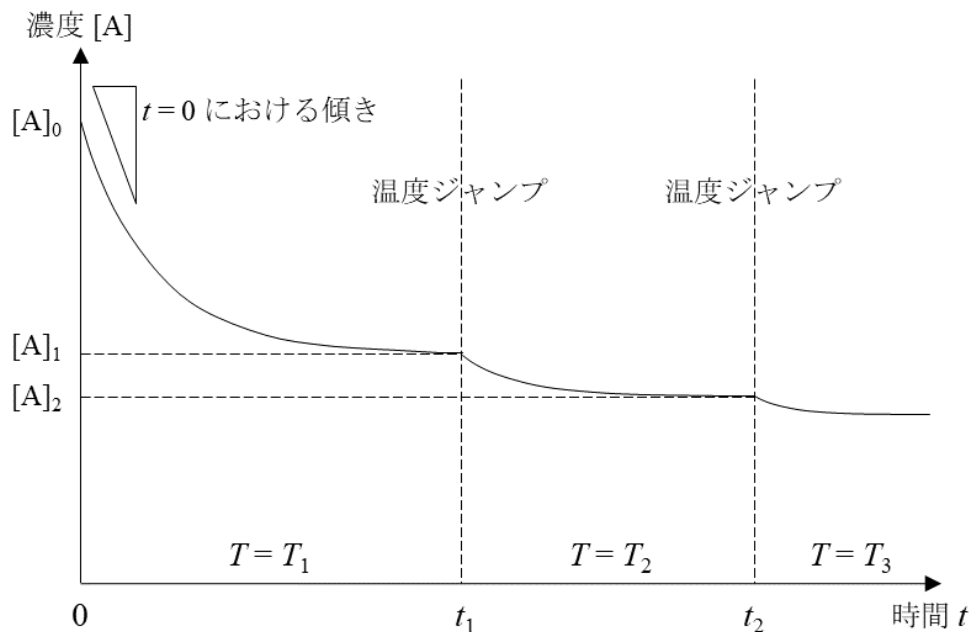


図1. 濃度 $[A]$ の時間変化を表す模式図

このとき、A に関する反応速度式は次式で与えられる。

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

特に、 $t \rightarrow 0$ の極限において、図中の傾きに相当する初速度は、

$$\left(\frac{d[A]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \boxed{\text{イ}} \quad (iii)$$

となり、 k_2 を決定することができる。最終的に到達する平衡濃度 $[A]_1$ は、平衡条件

(次頁へ続く)

$\frac{d[A]}{dt} =$ ウ より、次式となる。

$$[A]_1 = \text{エ} \tag{iv}$$

$t = t_1$ において、 $T_1 \rightarrow T_2$ への温度ジャンプにより系にわずかな摂動を加えると、新しい平衡に向かって[A]が変化する。このとき、新たに到達する平衡濃度[A]₂からのずれを x ($\equiv [A]_2 - [A]$)と置き、 x が十分小さいとすると式(ii)より、

$$\frac{dx}{dt} \approx -(k_1 + 2k_2[A]_2)x \tag{v}$$

式(v)の微分方程式を解くと次式が得られる。

$$x \approx ([A]_2 - [A]_1) \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{1}{k_1 + 2k_2[A]_2} \tag{vi}$$

このとき、 τ は緩和時間と呼ばれる。平衡定数の測定と組み合わせることで、各々の反応速度定数を決定することができる。

このように温度ジャンプを用いた緩和法により、反応速度定数の温度依存性に関する実験データが得られ、その温度依存性が次式のアレニウス型に従う場合、頻度因子 A_f および活性化エネルギー E_a が見積もられる。

$$k_2 = A_f \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{vii}$$

より一般的には、活性化エネルギー E_a は次式で定義される。

$$E_a = \text{オ} \tag{viii}$$

ある条件のもとで単純な衝突理論により導出される反応速度定数は、実験的に得られた反応速度定数と乖離があるため、立体因子 P を導入した次式が提案された。

$$k_2 = P\sigma N_A \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \tag{ix}$$

ここで、 σ は衝突断面積、 μ は換算質量、 E_0 は臨界エネルギーを表す。これらをアレニウス式に従って実験的に求められる A_f や E_a と比較することによって、反応速度定数の詳細を議論することができる。

(次頁へ続く)

問1 空欄 ~ に適切な数式または数値を記入せよ。

問2 (1) 式(v)を導出せよ。

(2) 式(vi)を導出せよ。

問3 温度ジャンプによる緩和実験の具体的な測定手法について説明せよ。

問4 (1) 頻度因子 A_f の物理的意味について説明せよ。

(2) 活性化エネルギー E_a の物理的意味について説明せよ。

問5 $E_0 \ll RT$ のとき、式(ix)がアレニウス型であり、 $E_0 \approx E_a$ となることを示せ。

問6 式(ix)の立体因子 P の物理的意味を $P > 1$ と $P < 1$ の場合に分けて説明せよ。

問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

二次元空間のうち、 $0 \leq x \leq L_1$ かつ $0 \leq y \leq L_2$ の領域でポテンシャルエネルギーが0で、この領域外でポテンシャルエネルギーが無限大となる条件下にある質量 m の粒子に対するシュレーディンガー方程式は次式で与えられる。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right) = E\psi \quad (\text{i})$$

ここで、 h はプランク定数、 ψ は波動関数、 E は系の全エネルギーである。 ψ は x と y の両方の関数であるが、次式のように x と y のそれぞれのみ依存する関数の積であると仮定する。

$$\psi(x, y) = X(x)Y(y) \quad (\text{ii})$$

式(ii)を式(i)に代入することで偏微分を常微分に置き換えたのち、両辺を XY で割ると次式を得る。

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\boxed{\text{ア}} + \boxed{\text{イ}} \right) = E \quad (\text{iii})$$

$\boxed{\text{ア}}$ は x だけに依存し、 $\boxed{\text{イ}}$ は y だけに依存する。 x と y が独立に変化しても式(iii)が成り立つには、 $\boxed{\text{ア}}$ と $\boxed{\text{イ}}$ は $\boxed{\text{ウ}}$ でなければならない。よって、式(iii)の右辺は式(iv)のように書き直すことができる。

$$E = E_x + E_y \quad (\text{iv})$$

ここで、 E_x は x 軸に平行な運動に伴うエネルギー、 E_y は y 軸に平行な運動に伴うエネルギーである。式(iii)と式(iv)から二つの常微分方程式が得られ、それらを解くことで式(v)～式(viii)を得る。

$$X(x) = \left(\frac{2}{L_1} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n_1 \pi x}{L_1} \right) \quad (\text{v})$$

$$E_x = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{vi})$$

$$Y(y) = \left(\frac{2}{L_2} \right)^{1/2} \sin \left(\frac{n_2 \pi y}{L_2} \right) \quad (\text{vii})$$

$$E_y = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{viii})$$

(次頁へ続く)

ここで、二つの量子数 n_1 および n_2 はそれぞれ独立に正の整数値をとる。

式(v)と式(vii)を掛け合わせると二次元の箱の中の粒子の波動関数 $\psi_{n_1, n_2}(x, y)$ が得られ、式(vi)と式(viii)を足し合わせるとそのエネルギー準位 E_{n_1, n_2} が得られる。

問 1 空欄 ～ に入る適切な語句または数式を答えよ。

問 2 (1) 波動関数 $\psi_{n_1, n_2}(x, y)$ が式(i)のシュレーディンガー方程式を満たしていることを示せ。

(2) 波動関数 $\psi_{n_1, n_2}(x, y)$ が規格化されていることを示せ。必要なら次の公式を用いよ。

$$\int \sin^2 ax \, dx = \frac{1}{2}x - \frac{\sin 2ax}{4a} + C \quad (a, C \text{ は定数})$$

問 3 $L_1 = L_2 = L$ の場合で、量子数 $(n_1, n_2) = (2, 2)$ の状態において、粒子が存在する確率の最も高い位置の座標 (x, y) を全て答えよ。

問 4 一辺の長さが L の正方形の内側に 18 個の電子が閉じ込められていると考えることができる平面状の分子があり、これらの電子の波動関数は二次元の箱の中の粒子の波動関数 $\psi_{n_1, n_2}(x, y)$ で記述できると仮定する。以下の問い (1) ～ (3) に答えよ。

(1) 量子数の値が異なる複数の状態のエネルギー準位の値が互いに等しくなる現象を表現する用語を答えよ。

(2) 18 個の電子を低いエネルギー準位から順に収容したとする。それらのエネルギー準位のうち最もエネルギーが高いものを以下の例に示す形で全て答えよ。

(例) $E_{2,2}$

(3) (2) で求めた最もエネルギーが高い状態にある電子が、それより一つ高いエネルギー準位の状態へ遷移する際に吸収するエネルギーを計算過程を含めて答えよ。なお、 $L = 1.00 \times 10^{-9} \text{ m}$, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ であるとする。

問題 IV (50点)

温度—組成図に関する以下の文章を読んで、問1～問6に答えよ。ただし、気体定数を $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。なお、温度は無限にゆっくりと変化させるものとする。

図1は二つの物質AとBからなる系の一定圧力 $p = 1 \text{ atm}$ における温度—組成図である。 T は絶対温度、 x_B はBのモル分率である。AとBはともに不揮発性であり、液体状態では互いに任意の割合で溶解するが、固体状態ではAとBはそれぞれ純物質として存在するとする。また、液体は理想溶液としてふるまうとする。

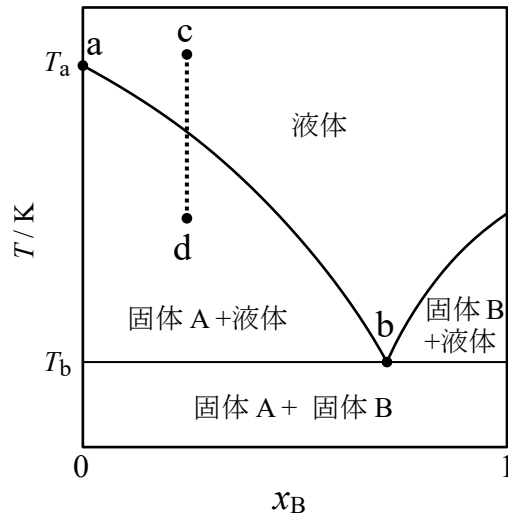


図1. 二成分系の温度—組成図

簡単な例として $x_B = 0$ の線上で温度を下げると、点aの温度 T_a で系全体が液体から固体に相転移する。すなわち点aは純液体Aの凝固点である。図の点線cd

に沿って点cから温度を下げる場合は、曲線abとの交点の温度で液体から固体Aが析出し始める。さらに温度を下げると、①液体の組成および固体Aと液体の相対量は変化していく。一方、点bに相当する組成は共融組成とよばれ、この組成をもつ液体を冷却していくと、②単一の定まった温度でAとBが同時に固体になる。

次に液体の凝固点降下について考える。溶質が存在することによって生じる凝固点降下は希薄溶液では③溶質の種類ではなく溶質の粒子数によって決まる。溶液中のAの化学ポテンシャル μ_A^L は、純液体Aの化学ポテンシャル μ_{A0}^L とBのモル分率 x_B を用いて

$$\mu_A^L = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

と表される。この溶液と固体Aが平衡にあるとき、平衡の条件から純物質Aの融解のモルエンタルピー ΔH_A および融解のモルエントロピー ΔS_A を用いて

$$\ln(1 - x_B) = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

と表される。ここで、 ΔH_A および ΔS_A の温度依存性が無視できるとすると、純液体Aの凝固点 T_a において

$$\frac{\Delta S_A}{R} = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

が成り立つので、式(ii), (iii)より、

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta H_A}{R} (\boxed{\text{エ}}) \quad (\text{iv})$$

(次頁へ続く)

となる。さらに、 $\ln(1-x_B) \approx -x_B$ および $T_a T \approx T_a^2$ の近似が成り立つとすると

$$\Delta T = T_a - T = x_B \boxed{\text{オ}} \quad (\text{v})$$

が得られる。

凝固点において液体と固体 A が平衡である状態を、見方を変えて A が液体 B に飽和するまで溶け込んでいる状態と捉えると、B に対する A の溶解度を知ることができる。すなわち式(iv)より、A のモル分率 x_A を用いて

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left(\boxed{\text{エ}} \right) \quad (\text{vi})$$

と表されるので、温度 T における A の溶解度 x_A を求めることができる。これは④図 1 の曲線 ab を A の溶解度曲線と解釈することに相当する。

問 1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{オ}}$ に適切な数式を入れよ。

問 2 下線部①について、点 d の温度における液体の組成および固体 A と液体の相対量の関係を図 1 にもとづいて説明せよ。

問 3 下線部②の現象がおこる理由をギブズの相律を用いて説明せよ。

問 4 下線部③のような性質は何とよばれるか。また、この性質を示す例を他に二つ挙げよ。

問 5 二成分溶液では x_B は A のモル質量 M_A と B の質量モル濃度 m_B を用いて

$$x_B = \frac{m_B}{(1000/M_A) + m_B}$$

と表され、 m_B が $1000/M_A$ より十分に小さいときには x_B は m_B に比例する。このとき、式(v)は $\Delta T = K_f m_B$ と書くことができ、 K_f はモル凝固点降下定数とよばれる。水の凝固点を 273 K、融解のモルエンタルピーを 6.01 kJ mol^{-1} 、モル質量を 18.0 g mol^{-1} として、水の K_f を求めよ。

問 6 下線部④について、A の溶解度曲線を図示せよ。縦軸に x_A 、横軸に T を取り、図中に点 a, b を明示すること。さらに、 $T_a = 354 \text{ K}$ 、 $T_b = 276 \text{ K}$ 、 $\Delta H_A = 18.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、A, B のモル質量がそれぞれ 128 g mol^{-1} 、 78.0 g mol^{-1} であるとき、300 K における A の溶解度を求め、質量モル濃度で答えよ。

問題 V (50点)

マクスウェル模型に関する以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。

高分子の粘弾性的性質を記述する簡単な模型として、弾性率 k のフック弾性体を表すばねと粘度 η のニュートン粘性体を表すダッシュポットを直列につないだマクスウェル模型がある。マクスウェル模型のひずみ γ と応力 σ は次の微分方程式で関係づけられる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{k} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{i})$$

- 問1 マクスウェル模型に時間 $t=0$ において応力 $\sigma=\sigma_0$ を加えて保持した場合、式(i)よりひずみを時間 t の関数として導け。
- 問2 マクスウェル模型に時間 $t=0$ においてひずみ $\gamma=\gamma_0$ を加えて保持した場合、式(i)より応力を時間 t の関数として導け。ここで $t=0$ における応力を σ_0 とする。
- 問3 式(i)で示されるマクスウェル模型に時間 $t=0$ において応力 $\sigma=\sigma_0$ を加え保持した時のクリープコンプライアンス $J(=\gamma/\sigma_0)$ の値が $t=2.00\text{ s}$ において $6.50\times 10^{-6}\text{ Pa}^{-1}$ 、 $t=5.00\text{ s}$ において $1.25\times 10^{-5}\text{ Pa}^{-1}$ であった。このときのマクスウェル模型の弾性率 k と粘度 η (有効数字2桁)を求めよ。
- 問4 式(i)で示されるマクスウェル模型に時間 $t=0$ において応力 $\sigma=\sigma_0$ を加えて保持したのち、 $t=t'$ において応力を瞬時に取り除く。このときひずみはどう変化するか。変化の幅とともに説明せよ。

(次頁へ続く)

問5 温度 T の高分子物質 A に時間 $t = 0$ においてひずみ $\gamma = \gamma_0$ を加えて保持した後、応力の時間変化 $\sigma(t, T)$ を測定した。表 1 は三つの温度における $t = 2.00$ s での応力の値 $\sigma(t, T)/\sigma(0, T)$ である。これら応力の時間変化は式(i)で示されるマクスウェル模型で記述でき、また異なる温度 T_1, T_2 での応力の時間変化に対しては次式で表される時間温度換算則が成立したとする。

$$\frac{\sigma(t/a_T, T_1)}{\sigma(0, T_1)} = \frac{\sigma(t/a_T, T_2)}{\sigma(0, T_2)} \quad (\text{ii})$$

ここで、 a_T は温度 T における移動因子であり、次式で与えられる。

$$\log_{10} a_T = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (\text{iii})$$

ここで、 T_r は基準温度で $T_r = 423$ K とし、 C_1, C_2 は実験データから決める定数である。

以下の問い (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) 表 1 のデータから $T = 423$ K, 433 K, 443 K における緩和時間 τ を有効数字 2 桁で求めよ。マクスウェル模型の緩和時間 τ は弾性率 k と粘度 η を用いて $\tau \equiv \eta/k$ で定義される。
- (2) 温度 $T = 433$ K と $T = 443$ K での移動因子 a_T を有効数字 2 桁で求めよ。
- (3) 作図を用いて移動因子 a_T から C_1, C_2 を求める方法を説明し、 $T = 433$ K と $T = 443$ K での a_T から C_1, C_2 を有効数字 2 桁で求めよ。
- (4) 時間温度換算則を用いると測定が困難な条件での応力の値を計算で求めることができる。高分子物質 A に $T = 383$ K で時間 $t = 0$ においてひずみ $\gamma = \gamma_0$ を加えて保持した後、応力が $\sigma(t, T)/\sigma(0, T) = 10^{-5}$ となる時間を有効数字 2 桁で求めよ。

表 1. 高分子物質 A の温度と応力のデータ

温度(K)	$\sigma(t, T)/\sigma(0, T): t = 2.00$ s
423	6.31×10^{-1}
433	1.66×10^{-1}
443	3.78×10^{-3}