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

２０２３年度入学資格試験問題

（２０２２年8月２２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）

問題Ⅰ（５０点）

ファンデルワールス気体に関する**問１**と**問２**に答えよ。１モルのファンデルワールス気体の状態方程式は次式で与えられる。

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

ここで p は圧力，T は温度，V は体積，a，b は０以上の定数，R は気体定数である。なお，定容モル比熱 C_V は温度に依存しない定数とする。

問１　（１）内部エネルギー U について，$\mathrm{d}U$ が次式で与えられることを示せ。

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + \frac{a}{V^2}\mathrm{d}V \qquad \text{(ii)}$$

必要に応じて次の熱力学的状態方程式を用いよ。

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

（２）U が次式で与えられることを示せ。

$$U = C_V T - \frac{a}{V} + c_1 \qquad \text{(iv)}$$

ここで c_1 は定数である。

（３）エントロピー S について，$\mathrm{d}S$ が次式で与えられることを示せ。

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{R}{V-b}\mathrm{d}V \qquad \text{(v)}$$

（４）S が次式で与えられることを示せ。

$$S = C_V \ln T + R\ln(V-b) + c_2 \qquad \text{(vi)}$$

ここで c_2 は定数である。

（５）準静的断熱過程において次式が成り立つことを示せ。

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = const. \qquad \text{(vii)}$$

ここで $const.$ は一定であることを表す。

（次頁へ続く）

問２　式(i)において，$a=0$ の場合を考える。**問１**の結果を用いてもよい。

この気体を用いた以下の過程からなる準静的カルノーサイクルを考える。

ア．　体積 V_1 から V_2 まで，温度 T_{H} で準静的に等温膨張する。

イ．　体積 V_2 から V_3 まで準静的に断熱膨張する。このとき温度は T_{H} から T_{L} に低下する。

ウ．　体積 V_3 から V_4 まで，温度 T_{L} で準静的に等温収縮する。

エ．　体積 V_4 から V_1 まで準静的に断熱収縮する。このとき温度は T_{L} から T_{H} に上昇する。

（１）アにおいて気体が外部になす仕事 W_{12} を求めよ。

（２）イにおいて気体が外部になす仕事 W_{23} を求めよ。

（３）ウにおいて気体が外部になす仕事 W_{34} を求めよ。

（４）エにおいて気体が外部になす仕事 W_{41} を求めよ。

（５）１サイクルにおいて気体が高温熱源から吸収する熱エネルギーを求めよ。

（６）このサイクルの効率εを導出せよ。得たεを完全気体を用いたカルノーサイクルの効率ε_0と比べ，その大小関係を述べよ。

問題 II（５０点）

以下の文章を読んで，**問１～問３**に答えよ。ただし，物質 X の濃度を[X]で表す。

次式で表される化学反応を考える。

$$\mathrm{S} + \mathrm{Q} \longrightarrow \mathrm{P} \qquad \text{(i)}$$

この反応が二次反応である場合，S に関する反応速度式は速度定数を k_1 とすると，時刻を t として，

$$-\frac{\mathrm{d[S]}}{\mathrm{d}t} = \boxed{\quad ア \quad} \qquad \text{(ii)}$$

となる。$t = 0$ における S，Q および P の濃度をそれぞれ$[\mathrm{S}]_0$，$[\mathrm{Q}]_0$および 0 とする。$[\mathrm{S}]_0 - [\mathrm{S}] = [\mathrm{Q}]_0 - [\mathrm{Q}]$であれば，$[\mathrm{S}]_0 \neq [\mathrm{Q}]_0$ の場合，反応の積分形速度式として，

$$k_1 t = \boxed{\quad \mathrm{a} \quad} \qquad \text{(iii)}$$

となる。

[Q]が[S]よりも十分に大きい場合，擬一次反応として取り扱うことが可能となる。上と同じ初期条件の場合，S に関する反応速度式は速度定数を k_2 とすると，

$$-\frac{\mathrm{d[S]}}{\mathrm{d}t} = \boxed{\quad イ \quad} \qquad \text{(iv)}$$

となるので，時刻 t での[S]は，

$$[\mathrm{S}] = \boxed{\quad ウ \quad} \qquad \text{(v)}$$

と表せる。

この擬一次反応における各物質の濃度を，物質が吸収した光の量で追跡することを考える。指定した波数における吸光度 $A(t)$は，ベール-ランベルトの法則により物質のモル濃度に比例すると仮定する。光路長が 1 cmで，Q のモル吸収係数は無視できるほど小さいとする。この場合，$A(t)$は S および P のモル吸収係数をそれぞれ ε_S および ε_P として，

$$A(t) = \varepsilon_\mathrm{S}[\mathrm{S}] + \varepsilon_\mathrm{P}[\mathrm{P}] \qquad \text{(vi)}$$

となる。式(vi)を[S]および$[\mathrm{S}]_0$を用いて書きかえると，

$$A(t) = \boxed{\quad エ \quad} \qquad \text{(vii)}$$

（次頁へ続く）

と表せる。完全に反応が終了した時刻を t^* とすると，式(v)と式(vii)を用いることで，$A(t)$ と k_2 を結びつける式(viii)を得る。

$$A(t) - A(t^*) = \boxed{\quad オ \quad} \qquad \text{(viii)}$$

問１　文中の空欄 $\boxed{\quad ア \quad}$ ～ $\boxed{\quad オ \quad}$ に当てはまる適切な数式を答えよ。

問２　空欄 $\boxed{\quad a \quad}$ に当てはまる数式を，反応物の濃度$[S]_0$，$[Q]_0$，$[S]$ および$[Q]$を用いて表せ。導出過程も示せ。

問３　（１）温度 30 °Cおよび 60 °Cでの $t = 0$ s と $t = 3000$ s における $A(t)$ の値を表 1 に示す。t^*における $A(t^*)$ の値は，いずれの温度においても 0.200 であった。このとき，30 °Cおよび 60 °Cでの速度定数k_2を有効数字 2 桁で求めよ。単位がある場合は明記せよ。

表 1. 温度 30 °Cおよび 60 °Cでの t と $A(t)$

t / s	$A(t)$	
	30 °C	60 °C
0	0.900	0.900
3000	0.846	0.407

（２）（１）で求めた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を有効数字 2 桁で求めよ。単位も明記せよ。必要であれば，気体定数 R は 8.31 J K^{-1} mol^{-1} を用いよ。

問題 III（５０点）

以下の文章を読んで，**問１〜問５**に答えよ。

質量 m の粒子が x 軸上を運動するときのシュレーディンガー方程式は，波動関数 $\psi(x)$，ポテンシャルエネルギー $V(x)$，系の全エネルギー E を用いて

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)+V(x)\psi(x)=E\psi(x) \qquad \text{(i)}$$

とかける。なお，$\hbar$ は $\hbar=h/2\pi$（h はプランク定数）である。ここでは，ポテンシャルエネルギーが原点に対して対称な井戸型と放物線型について考える。

まず，$-L\le x\le L$ において $V(x)=0$，$x<-L$ および $L<x$ において $V(x)=\infty$ の井戸型ポテンシャルについて考える。$x<-L$ および $L<x$ の領域では，$V(x)=\infty$ であるので粒子は存在することができない。したがって，この領域での波動関数は

$$\psi(x)=\boxed{\quad ア \quad} \qquad (x<-L \text{ および } L<x) \qquad \text{(ii)}$$

である。一方，$-L\le x\le L$ の領域では $V(x)=0$ であるので，$k^2=2mE/\hbar^2$ とおくと式(i)の一般解は未定係数 A および B を用いて

$$\psi(x)=\boxed{\quad イ \quad} \qquad (-L\le x\le L) \qquad \text{(iii)}$$

と表せる。境界条件より $\psi(-L)=\psi(L)=0$ であるので，

$$\begin{cases} A\cos kL-B\sin kL=0 \\ A\cos kL+B\sin kL=0 \end{cases} \qquad \text{(iv)}$$

を満たす必要がある。したがって，正の整数 n を量子数とすると，n が奇数のときは

$$\psi_n(x)=A\cos\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) \qquad (n=1, 3, 5, \cdots) \qquad \text{(v)}$$

が得られ，n が偶数のときは

$$\psi_n(x)=B\sin\left(\frac{n\pi}{2L}x\right) \qquad (n=2, 4, 6, \cdots) \qquad \text{(vi)}$$

が得られる。また，規格化条件を用いると

$$A=B=\boxed{\quad ウ \quad} \qquad \text{(vii)}$$

である。一方，量子数 n のエネルギー E_n は

$$E_n=\boxed{\quad エ \quad} \qquad \text{(viii)}$$

とかける。ゆえに，波動関数は量子数の小さいものから偶関数と奇関数が交互に現れ

（次頁へ続く）

ることがわかる。

次に，$V(x) = k_f x^2/2 = m\omega^2 x^2/2$ の放物線型ポテンシャルのもとで，質量 m の粒子が x 軸上を運動する場合について考える。二原子分子の分子振動も調和振動と仮定すると放物線型ポテンシャルで記述することができる。ここで，k_f は力の定数，ω は角周波数である。このとき，シュレーディンガー方程式は以下のようにかける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\psi(x)=E\psi(x) \tag{ix}$$

式(ix)を解くと，

$$\psi_v(x)=\frac{1}{\sqrt{2^v v!}}\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}H_v\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) \tag{x}$$

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{xi}$$

を得る。ここで，v は負でない整数の量子数，$H_v(y)$は y に関するエルミート多項式であり，偶数の v に対しては偶関数，奇数の v に対しては奇関数である。

問１　文中の空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{エ}}$ に当てはまる適切な数式または値を答えよ。

問２　式(iv)の条件を用いると，波動関数 $\psi(x)$は式(v)および式(vi)で表せることを示せ。

問３　（１）井戸型ポテンシャルに対して，量子数が最小のものから四番目までのエネルギー準位とそれぞれの波動関数の形状を概略図で示せ。縦軸にはエネルギーの値を数式で明示せよ。

（２）井戸型ポテンシャルと放物線型ポテンシャルに対して同様の概略図を描いたときに見られる両者の共通点と相違点をそれぞれ二つずつ述べよ。

問４　放物線型ポテンシャルに対して，$v=0$ の基底状態における位置 x と運動量 p の不確かさの積 $\Delta x\Delta p$ を求めよ。導出過程も示すこと。なお，$v=0$ のエルミート多項式は $H_0 = 1$ である。また，物理量 X の不確かさ ΔX は X^2 の期待値および X の期待値の二乗を用いて $\Delta X=\sqrt{\langle X^2\rangle-\langle X\rangle^2}$ と表される。必要であれば，計算に次の積分公式を用いてもよい。$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ax^2}dx=\sqrt{\frac{\pi}{a}}$，$\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$ $(a>0)$

問５　二原子分子 $^1H^{81}Br$ の赤外吸収は波数 $\tilde{\nu}$ = 2649 cm^{-1} に観測される。分子振動を調和振動と仮定して H−Br 結合の力の定数 k_fを有効数字 3 桁として求めよ。単位も明記し，計算過程も示すこと。なお計算には，プランク定数 $h = 6.626\times10^{-34}$ J s，真空中の光速 $c = 2.998\times10^8$ m s^{-1}，^1H の質量 $1.0078m_u$，^{81}Br の質量 $80.92m_u$，原子質量単位 $m_u = 1.6605\times10^{-27}$ kg を用いよ。

問題 IV（５０点）

以下に示す反応物 A と生成物 B の化学反応に関して，**問１～問５**に答えよ。ここでは，気体 A および B は，完全気体の状態方程式に従うとする。また，気体定数は R，温度は T で表すものとする。なお，必要な際には，$R = 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$，標準環境温度 $T = 298\ \mathrm{K}$，A の標準生成エンタルピー $\Delta_f H_A^{\ominus} = 9.19 \times 10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$，A の標準モルエントロピー $S_{m,A}^{\ominus} = 3.04 \times 10^2\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$，B の標準生成エンタルピー $\Delta_f H_B^{\ominus} = 3.32 \times 10^4\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$，B の標準モルエントロピー $S_{m,B}^{\ominus} = 2.40 \times 10^2\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ の値を用いよ。

$$\mathrm{A\,(g)} \rightleftharpoons \mathrm{2B\,(g)} \qquad \text{(i)}$$

反応物 A の初期量は n_A で，生成物の初期量は 0 であったとする。平衡状態での反応した A の割合をαとすると，このときの反応物の量 $n_{eq,A}$ および生成物の量 $n_{eq,B}$ は，n_A とαを用いて，それぞれ以下のように表される。

$$n_{eq,A} = \boxed{\text{ア}} \qquad \text{(ii)}$$

$$n_{eq,B} = \boxed{\text{イ}} \qquad \text{(iii)}$$

このときの全圧を p としたとき，反応物の分圧 p_A と生成物の分圧 p_B は，αと p を用いて，それぞれ以下のように表される。

$$p_A = \boxed{\text{ウ}} \qquad \text{(iv)}$$

$$p_B = \boxed{\text{エ}} \qquad \text{(v)}$$

よって，平衡定数 K は，αと標準圧力 $p^{\ominus}$を用いて，以下のように表される。

$$K = \boxed{\text{オ}} \qquad \text{(vi)}$$

式(vi)をαについて解くと，次式となる。

$$\alpha = \boxed{\text{カ}} \qquad \text{(vii)}$$

式(vii)によると，容器の容積を小さくすることで加圧すると，式(i)の反応は

$\boxed{\text{キ}}$ 側へ移動する。

一方，平衡定数 K は，標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^{\ominus}$を用いて，以下のようにも表される。

（次頁へ続く）

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) \qquad \text{(viii)}$$

温度 T が変化したときの平衡定数 K の変化は，以下に示すファントホッフの式から知ることができる。

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \qquad \text{(ix)}$$

ここで，$\Delta_r H^\ominus$は標準反応エンタルピーである。

問１ 文中の空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{キ}}$ に当てはまる適切な語句または数式を答えよ。

問２ この反応において，温度一定で容器の容積は変化させず，化学反応に関与しない不活性ガスを注入することで加圧した場合，平衡は生成物側へ移動するか，反応物側へ移動するか，それとも変化しないか，理由を付して答えよ。なお，この不活性ガスは完全気体の状態方程式に従うとする。

問３ 標準環境温度 T = 298 K におけるこの反応の平衡定数 K の値を有効数字 3 桁で答えよ。計算過程も示すこと。

問４ この反応の平衡を標準環境温度 T = 298 K における状態よりも生成物側へ移動させるには，昇温するのがよいか，それとも降温するのがよいか，反応物および生成物のエネルギーに関するボルツマン分布の温度依存性を用いて説明せよ。説明には数式や模式図を含めてもよい。

問５ ファントホッフの式(ix)を以下の（１），（２）の手順で導出せよ。

（１）ギブズエネルギーG の定義式と化学熱力学の基本式 $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$ を用いて以下に示すギブズ-ヘルムホルツの式を導出せよ。

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

（２）ギブズ-ヘルムホルツの式からファントホッフの式を導出せよ。

問題Ⅴ（５０点）

以下の文章を読んで，**問１～問６**に答えよ。

屈曲性の鎖状高分子は，$\boxed{\quad ア \quad}$とよばれる主鎖の単結合周りの回転運動により多様な形態をとる。高分子鎖の形態を特徴づける単純な物理量として両末端間距離ベクトル $\boldsymbol{R}$ がある。いま，長さ b の結合が n 個連続している高分子鎖の $\boldsymbol{R}$ を考える。主鎖原子を端から 0，1，⋯，n と番号づけし，$p-1$ 番目と p 番目の主鎖原子をつなぐ結合ベクトルを $\boldsymbol{b}_p$ とすると，$\boldsymbol{R}$ は 0 番目の原子から他端（n 番目）の原子へのベクトルであり，

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 + \cdots + \boldsymbol{b}_n \tag{i}$$

と表せる。多様な形態をとる高分子鎖の広がりの尺度として，$\boldsymbol{R}$ の絶対値 R の二乗平均量，平均二乗両端間距離$\langle R^2 \rangle$がある。括弧$\langle\,\rangle$は，すべての形態にわたって平均をとることを意味する。$\langle R^2 \rangle$は

$$\langle R^2 \rangle = \langle \boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{R} \rangle = \langle (\boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 + \cdots + \boldsymbol{b}_n) \cdot (\boldsymbol{b}_1 + \boldsymbol{b}_2 + \cdots + \boldsymbol{b}_n) \rangle \tag{ii}$$

と表せる。最も単純な自由連結鎖モデルでは，各結合ベクトルは他の結合ベクトルに依存せず全ての方向を等確率でとることができる。この場合，$\langle \boldsymbol{b}_p \cdot \boldsymbol{b}_q \rangle$は $p=q$ のとき$\boxed{\quad イ \quad}$，$p \neq q$ のとき$\boxed{\quad ウ \quad}$であるので，$\langle R^2 \rangle = \boxed{\quad エ \quad}$となる。

$\boldsymbol{R}$ の分布は，分布関数 $P(\boldsymbol{R})$で特徴づけられる。高分子鎖の一端が直交座標(x, y, z)の原点に固定されているとき，この鎖の他端が x と $x+\mathrm{d}x$，y と $y+\mathrm{d}y$，z と $z+\mathrm{d}z$ の間にある確率は，$P(\boldsymbol{R})$を用いて $P(\boldsymbol{R})\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$ と表される。$P(\boldsymbol{R})$が次式のガウス分布関数で与えられる高分子鎖モデルをガウス鎖とよぶ。

$$P(\boldsymbol{R}) = \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3R^2}{2nb^2}\right) \tag{iii}$$

①<u>$P(\boldsymbol{R})$から絶対値 R の様々な平均量，$\langle R^2 \rangle$，$\langle R^4 \rangle$などを求めることができる。</u>

温度 T で熱運動する高分子鎖の両末端間距離 R における復元力 f は，内部エネルギー変化を無視すると，形態エントロピーS と

$$f(R) = -T\left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)_T \tag{iv}$$

の関係がある。S と鎖のとりうる形態数Ω は，ボルツマン定数を k_{B} とするとエントロピーのボルツマンの式を用いて次式のように関係づけられる。

$$S = \boxed{\quad オ \quad} \tag{v}$$

（次頁へ続く）

$P(\boldsymbol{R})$は鎖の全ての形態数 W に対する$\Omega(\boldsymbol{R})$の割合に相当すること，および式(iii)，(iv)，(v)を用いると，ガウス鎖の f と R の関係として

$$f = A\,R \tag{vi}$$

が得られる。ここで A は R によらない定数である。②実在の屈曲性高分子では，f は R が小さい領域では式(vi)に従うが，R が大きい領域では式(vi)の値よりも大きくなり，その差は R が大きくなるにつれて増大していく挙動がみられる。

問１　文中の空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{オ}}$ に当てはまる適切な語句または数式を答えよ。

問２　下線部①に関連して，式(iii)を用いてガウス鎖の$\langle R^2\rangle$を求めよ。導出過程も示せ。次の積分公式

$$\int_0^\infty \theta^{2n}\exp(-a\theta^2)\mathrm{d}\theta = \frac{1\times 3\times 5\times\cdots(2n-1)}{2^{n+1}\,a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a>0;\ n=1,2,3,\cdots)$$

を用いてよい。

問３　式(iv)で表される f の起源を高分子鎖の形態と関連づけて簡潔に述べよ。

問４　式(vi)について，Ω，k_B，W，n，b，T のうち必要なものを用いて比例定数 A を表せ。導出過程も示せ。

問５　式(iv)で表される f と完全気体の圧力の類似点を２点挙げよ。

問６　下線部②の原因について簡潔に述べよ。