

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

2025年度入学資格試験問題

（2024年8月7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。問題用紙・解答用紙に落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出ること。

（試験時間 10：30～12：30）

(下書き用紙)

問題 I (50 点)

以下の文章を読んで、問 1～問 4 に答えよ。

系と外界の熱力学的過程について考える。系の圧力、体積、熱力学温度、内部エネルギー、エンタルピーおよび気体定数はそれぞれ p , V , T , U , H , R の記号を用いることとする。ここでは、系と外界との間で物質の交換はできないものとする。

V と T が無限小変化した際の U の無限小変化 dU は U の全微分として次式のように表される。

$$dU = \boxed{\text{ア}} dV + \boxed{\text{イ}} dT \quad (\text{i})$$

$\boxed{\text{ア}}$ の値が正となるのは、系中に存在する分子の分子間に働く $\boxed{\text{ウ}}$ 相互作用が $\boxed{\text{エ}}$ 相互作用に比べて優勢な場合である。 $\boxed{\text{イ}}$ は $\boxed{\text{オ}}$ 熱容量の定義でもある。一方、 H を用いて、 $\boxed{\text{カ}}$ 熱容量は $\boxed{\text{キ}}$ と定義される。

以下では、1 mol あたりの $\boxed{\text{オ}}$ 熱容量、および、 $\boxed{\text{カ}}$ 熱容量に対して、 $C_{a,m}$ 、および、 $C_{b,m}$ の記号をそれぞれ用いることとする。系が完全気体の場合、 $C_{a,m}$ と $C_{b,m}$ の間には、次式の関係がある。

$$C_{b,m} - C_{a,m} = R \quad (\text{ii})$$

また、断熱過程の場合、次式が成立する。

$$VT^c = \text{一定} \quad c = C_{a,m}/R \quad (\text{iii})$$

次に、単原子分子で構成される 1 mol の完全気体に対して、以下に示す四つの過程からなるサイクルを考える。いずれの過程においても変化は可逆的に行われるものとする。

過程 A→B : V を V_A から V_B へ断熱過程で増加させる。

過程 B→C : V を V_B に保って、 p を p_B から p_C へ減少させる。

過程 C→D : V を $V_C (= V_B)$ から $V_D (= V_A)$ へ断熱過程で減少させる。

過程 D→A : V を V_D に保って、 p を p_D から p_A へ増加させる。

なお、A, B, C, D の各状態での T はそれぞれ T_A , T_B , T_C , T_D とする。また、以下の間では、 $C_{a,m}$ が T に依存しないと仮定し、系が単原子分子で構成される完全気体の場合には、 $C_{a,m} = (3/2)R$ としてよいものとする。

(次頁へ続く)

問 1 空欄 ア ～ キ に入る適切な数式, または, 語句を答えよ。

問 2 式(i)を用いて, 式(ii)を導出せよ。

問 3 このサイクル中の過程 $A \rightarrow B$ における U の変化 ΔU が次式で表わされることを示せ。

$$\Delta U = \frac{3}{2} p_A V_A \left[\left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \quad (\text{iv})$$

問 4 サイクルを一周すると元の状態に戻る熱機関の効率 η は, 高温熱源から熱機関に流入した熱量の絶対値 Q_{in} と熱機関がした仕事 W (> 0) を用いると, その比 W/Q_{in} として定義される。以下の問い (1), (2) に答えよ。

(1) 熱機関から低温熱源へ流出した熱量の絶対値を Q_{out} とすると, 上述の定義から η が次式で表されることを示せ。

$$\eta = 1 - Q_{\text{out}}/Q_{\text{in}} \quad (\text{v})$$

(2) 式(v)を用いて, 本文で記述したサイクルの η が次式で表されることを示せ。

$$\eta = 1 - T_B/T_A \quad (\text{vi})$$

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、反応物を S, X, Y, 生成物を P とし、それぞれのモル濃度を [S], [X], [Y], [P] で表す。また、反応時間は t とする。

反応物 S と H_2O の反応により生成物 P を与える複合反応を考える。この反応は、 H^+ , OH^- どちらからも触媒作用をうける。ただし、 H_2O は大過剰に存在するため、反応による H_2O の濃度変化は無視することができるとする。

まず、 H^+ による触媒反応として、次のような反応機構を考える。



反応(i)および(ii)を通して、S と SH^+ は擬似的な平衡状態にあるとみなせる。さらに、反応(iii)に比べて反応(iv)が非常に速く、 X^+ に対して定常的状态近似 ($d[\text{X}^+]/dt = 0$) が成立する場合、反応速度 v_{H^+} は、 $v_{\text{H}^+} = (k_1 k_3 / k_2) [\text{S}] [\text{H}^+]$ と表される。

次に、 OH^- による触媒反応として、次のような反応機構を考える。



この場合は第一段階が律速とすると、反応速度 v_{OH^-} は、 $v_{\text{OH}^-} = \text{a}$ で表される。

また、上述の酸触媒、塩基触媒反応に加え、 H^+ , OH^- の濃度によらない無触媒反応も考慮すると、反応機構は次のようにかける。



この反応速度 $v_{\text{H}_2\text{O}}$ は、 $v_{\text{H}_2\text{O}} = \text{b}$ で表される。

したがって、この複合反応の全速度 v_{total} は、

$$\begin{aligned} v_{\text{total}} &= v_{\text{H}^+} + v_{\text{OH}^-} + v_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= k_{\text{total}} [\text{S}] \end{aligned}$$

と与えられるので、 k_{total} は次のようにかける。

$$k_{\text{total}} = \text{c}$$

(次頁へ続く)

ただし、強酸性条件では $[H^+] \gg [OH^-]$ 、強塩基性条件では $[OH^-] \gg [H^+]$ とすると、それぞれの条件で、 k_{total} は次のように近似的に表すことができる。

$$\begin{array}{ll} \textcircled{2} \underline{k_{\text{total}} = (k_1 k_3 / k_2) [H^+]} & \text{強酸性条件} \\ \textcircled{3} \underline{k_{\text{total}} = k_5 [OH^-]} & \text{強塩基性条件} \end{array}$$

問 1 文中の空欄 ア ～ ウ に適切な数値または語句を記入せよ。

問 2 空欄 a ～ c を反応速度定数 $k_1 \sim k_6$ 、反応物の濃度 $[S]$ 、 $[H^+]$ および $[OH^-]$ のうち必要なものを用いて表せ。

問 3 下線部①の式を導出せよ。導出過程を示すこと。

問 4 下線部②および③の式を用いて、強酸性条件および強塩基性条件における k_{total} の常用対数 ($\log_{10} k_{\text{total}}$) を、pH を用いて表せ。必要であれば、反応速度定数 $k_1 \sim k_6$ 、水のイオン積 K_w を用いよ。

問 5 pH = 13.0 における温度 20.0 °C および 40.0 °C での反応速度定数 k_5 の値を表 1 に示す。反応速度定数 k_{total} の温度依存性がアレニウスの式にしたがうものとして、この複合反応の活性化エネルギー E_a を有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示せ。ただし、この反応における水のイオン積 K_w は温度によらず 1.00×10^{-14} であると仮定する。単位がある場合は明記せよ。必要であれば、気体定数 R として $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

表 1. k_5 の温度依存性	
温度 / °C	$k_5 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
20.0	1.00×10^{-5}
40.0	1.00×10^{-4}

問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

古典的な粒子は運動量の大きさ p とエネルギー E により特徴づけられ、質量 m の自由粒子のエネルギーは $E = p^2/2m$ である。一方、波動は角波数の大きさ k と角振動数 ω により特徴づけられる。ア は光が波動性のみならず粒子性も有することを見抜き、光が $E = \hbar\omega$ のエネルギーを有する粒子としてもふるまうとする光量子仮説を提唱した。ここで、 $\hbar$ はプランク定数 h を 2π で割ったものである。特殊相対論によると、質量 m 、運動量 p の粒子のエネルギーは光速 c を用いて $E^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ で与えられるので、 $m = 0$ の光子の場合は $E = pc = \hbar\omega$ である。したがって、 $E = \hbar\omega$ および $p = \hbar k$ の関係が成立している。 $m = 0$ の光子に対するこの関係式が、 $m \neq 0$ の物質についても同様に成立すると提唱したのが イ である。これらは ア—イ の関係式と呼ばれ、物質が有する粒子性と波動性を統一する量子力学の根幹となる式である。このような粒子性と波動性を有する粒子は、位置 x についての不確定性 Δx と運動量 p についての不確定性 Δp の積の下限値が $\hbar$ 程度に制限されるという不確定性関係 ($\Delta x \Delta p \geq \hbar$) を示す。

不確定性関係によると、粒子の位置を Δx (> 0) の範囲に制限すると、運動量の不確定性 Δp の下限値は $\hbar/\Delta x$ 程度となり、運動量 p は少なくとも $\hbar/\Delta x$ 程度の大きさを有することを意味する。つまり、この粒子の運動エネルギーは $p^2/2m \geq \hbar^2/2m(\Delta x)^2$ 程度であり、粒子の位置を制限するほど急激に増大することを意味する。原子を構成する電子が原子核に衝突することなく安定に存在することもこの関係により説明できる。電子が古典的な粒子であれば、クーロンエネルギーを最小化するために陽子との距離 r はゼロに近づき衝突する。しかし、①量子論的には不確定性関係により r が減少すると運動エネルギーは r^2 に反比例して急激に増大し、クーロンエネルギーは r が減少すると r に反比例して減少するので、全エネルギー E は有限の距離 r_0 で最小値を示す。

不確定性関係を示す電子のようなミクロな粒子は、観測するたびに異なる位置を示し確定値を取らない。つまり同種の粒子をおのおの追跡して区別することは原理的に不可能である。したがって、電子1の位置が r_1 、電子2の位置が r_2 の状態を表す波動関数を $\psi(r_1, r_2)$ とすると、二つの電子の位置を入れ替えた状態は物理的に完全に同等であり、波動関数は位相因子 C のみ異なる $C\psi(r_2, r_1)$ とかける。この状態から再度位置を入れ替えると $C^2\psi(r_1, r_2)$ となるが、これは元の状態 $\psi(r_1, r_2)$ に等しいので、 $\psi(r_1, r_2) = C^2\psi(r_1, r_2)$ 、すなわち $C = \pm 1$ である。したがって、波動関数には粒子の入れ替えによって符号が変わらない対称か、符号が変わる反対称かの二つの可能性しかないことになる。この結果は任意の数の同種粒子からなる系に一般化され、対称関数によって記述される粒子を ウ 粒子、反対称関数によって記述される粒子を エ 粒子と呼ぶ。②この性質は粒子の入れ替えに相当する等核二原子分子の回転運動に制限を与えることになる。

(次頁へ続く)

問 1 文中の空欄 ア ～ エ にあてはまる適切な人名を答えよ。

問 2 下線部①に関して、水素原子において質量 m の電子が陽子から距離 r の領域に閉じ込められているとすると、電子は $p = \hbar/r$ 程度の大きさの運動量を有するとみなせる。電気素量を e 、真空の誘電率を ϵ_0 として、全エネルギーが最小となる距離 r_0 とその時のエネルギー E_0 を求めよ。

問 3 二個の同種粒子について考える。粒子間の相互作用は無視できるとし、系全体の波動関数を ψ 、各粒子がそれぞれ占める異なる定常状態の波動関数を ϕ_a および ϕ_b とする。以下の問い (1), (2) に答えよ。

- (1) 二個の同種粒子が位置 r_1 および r_2 に存在するときの系全体の波動関数 $\psi(r_1, r_2)$ を、各粒子の波動関数の積 $\phi_a(r_1)\phi_b(r_2)$ および $\phi_a(r_2)\phi_b(r_1)$ を用いて、対称関数および反対称関数の場合についてそれぞれ記述せよ。規格化もすること。
- (2) 電子は $\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$ の反対称関数で記述できる粒子である。(1) の波動関数を用いて、二個の電子は同一の位置に存在した量子状態をとることができないことを示せ。

問 4 下線部②に関して、酸素分子 O_2 のような等核二原子分子が 180° 回転することは O 核の入れ替えに相当する。 $^{16}O_2$ の純回転ラマンスペクトルにおいて偶数の角運動量量子数 J の関与する遷移は観測されないことを、粒子の入れ替えの観点から説明せよ。なお、 ^{16}O 核はスピンゼロの対称関数の粒子であるので、 $^{16}O_2$ 酸素分子の波動関数に核スピンは寄与しない。また、酸素分子 O_2 の電子状態は $^3\Sigma_g^-$ であるので、波動関数 $\psi(r_1, r_2)$ の符号は 180° 回転に関して $(-1)^{J+1}$ だけ変わるとしてよい。

問 5 $^{16}O_2$ 酸素分子の純回転ラマンスペクトルにおいて、ストークス線は 11.56 cm^{-1} 間隔で観測されたとする。問 4 の議論をもとに、剛体回転子と仮定して酸素分子の結合長 R を有効数字 3 桁で求めよ。なお、直線形回転子の回転ラマンの選択律は $\Delta J = 0, \pm 2$ であるので、ストークス線の波数 $\tilde{\nu}$ はレイリー線の波数 $\tilde{\nu}_i$ と回転定数 $\tilde{B}$ を用いて式(i)で与えられる。

$$\tilde{\nu}(J+2 \leftarrow J) = \tilde{\nu}_i - 2\tilde{B}(2J+3) \quad (\text{i})$$

また、回転定数 $\tilde{B}$ は分子軸に垂直な軸まわりの慣性モーメント I を用いて式(ii)で与えられる。

$$\tilde{B} = \frac{\hbar}{4\pi c I} \quad (\text{ii})$$

計算には以下の値を用いよ。 ^{16}O 核の質量 $m(^{16}O) = 15.99\text{ } m_u$, 原子質量単位 $m_u = 1.660 \times 10^{-27}\text{ kg}$, $\hbar = 1.054 \times 10^{-34}\text{ J s}$, $c = 2.997 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$ 。

問題 IV (50点)

物質 A からなる液体に不揮発性の物質 B を溶解させた場合の沸点上昇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。また、必要であれば関数 $f(x)$ に関して $x - a$ が十分小さいときに成立する以下の近似式を用いてもよい。

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \cdots$$

ここで、 $f'(x) = df(x)/dx$ である。

圧力 p において純物質 A の沸点を T_0 とすると、気液平衡の条件は

$$\mu_A^{\ell^{\circ}}(T_0, p) = \mu_A^{g^{\circ}}(T_0, p) \quad (\text{i})$$

である。ここで、 $\mu_A^{\ell^{\circ}}(T, p)$ と $\mu_A^{g^{\circ}}(T, p)$ は、それぞれ温度 T 、圧力 p における純物質 A の液相中および気相中の化学ポテンシャルである。沸点 T_0 では、蒸発エンタルピー $\Delta H_{A,m} \equiv H_{A,m}^{g^{\circ}}(T_0, p) - H_{A,m}^{\ell^{\circ}}(T_0, p)$ と蒸発エントロピー $\Delta S_{A,m} \equiv S_{A,m}^{g^{\circ}}(T_0, p) - S_{A,m}^{\ell^{\circ}}(T_0, p)$ の間には、

$$\Delta S_{A,m} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

の関係がある。ここで、 $H_{A,m}^{g^{\circ}}(T_0, p)$ と $H_{A,m}^{\ell^{\circ}}(T_0, p)$ は、それぞれ純物質 A の気相中および液相中でのモルエンタルピーであり、 $S_{A,m}^{g^{\circ}}(T_0, p)$ と $S_{A,m}^{\ell^{\circ}}(T_0, p)$ はそれぞれ純物質 A の気相中および液相中でのモルエントロピーである。

物質 A からなる液体に不揮発性の物質 B をモル分率 x_B だけ溶解すると、沸点が変化し T_1 となった。このときの気液平衡の条件は

$$\mu_A^{\ell}(T_1, p, x_B) = \mu_A^{g}(T_1, p) \quad (\text{iii})$$

と表される。ここで、 $\mu_A^{\ell}(T_1, p, x_B)$ と $\mu_A^{g}(T_1, p)$ は、それぞれ A 成分の液相中および気相中の化学ポテンシャルである。溶液が理想混合溶液であるとする、 $\mu_A^{\ell}(T_1, p, x_B)$ は

$$\mu_A^{\ell}(T_1, p, x_B) = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iv})$$

と表される。また、物質 B が不揮発性であることから、気相中には A 成分のみが存在するので、 $\mu_A^{g}(T_1, p)$ は

$$\mu_A^{g}(T_1, p) = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{v})$$

となる。温度の変化 $\Delta T = T - T_0$ が十分小さい場合には、 $\mu_A^{\ell^{\circ}}(T, p)$ と $\mu_A^{g^{\circ}}(T, p)$ を ΔT について展開し、 ΔT の二次以上の項を無視すると

$$\mu_A^{\ell^{\circ}}(T, p) = \mu_A^{\ell^{\circ}}(T_0, p) - S_{A,m}^{\ell^{\circ}}(T_0, p) \Delta T \quad (\text{vi})$$

$$\mu_A^{g^{\circ}}(T, p) = \mu_A^{g^{\circ}}(T_0, p) - S_{A,m}^{g^{\circ}}(T_0, p) \Delta T \quad (\text{vii})$$

(次頁へ続く)

という関係式を得る。 $\Delta T_b = T_1 - T_0$ が十分小さいとして式(vi)と式(vii)を用い、さらに B 成分の液相中のモル分率 x_B が十分小さいとする近似を用いると、式(iii)～式(v)から沸点の変化 ΔT_b は

$$\Delta T_b = \frac{RT_0^2}{\Delta H_{A,m}} x_B \quad (\text{viii})$$

となる。

問 1 文中の空欄 ア ～ ウ に当てはまる適切な数式を答えよ。

問 2 式(vi)を導出せよ。必要であれば、ギブズエネルギー G とエントロピー S の間に成立する以下の熱力学の関係式を用いてもよい。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

問 3 式(viii)を導出せよ。

問 4 純物質 A の化学ポテンシャルに関する以下の問い (1), (2) に答えよ。

- (1) 式(vi)と式(vii)を用いて、純物質 A の $\mu_A^{\ell\circ}(T, p)$ と $\mu_A^{g\circ}(T, p)$ の温度依存性の概略図を一つのグラフに図示せよ。縦軸を化学ポテンシャル、横軸を温度にし、温度 T_0 を明示すること。
- (2) 純物質 A の温度を、 T_0 より低い温度から T_0 より高い温度まで変化させるときの相変化を、(1)で描いた $\mu_A^{\ell\circ}(T, p)$ と $\mu_A^{g\circ}(T, p)$ の温度依存性に基づいて説明せよ。

問 5 物質 A からなる液体に不揮発性の物質 B を溶解させた場合の化学ポテンシャルの変化に関する以下の問い (1), (2) に答えよ。

- (1) 式(iv)～式(vii)を用いて、 $\mu_A^{\ell\circ}(T, p)$, $\mu_A^{\ell}(T, p, x_B)$, $\mu_A^g(T, p)$ の温度依存性の概略図を一つのグラフに図示せよ。縦軸を化学ポテンシャル、横軸を温度にし、温度 T_0 , T_1 を明示すること。
- (2) $\mu_A^{\ell\circ}(T, p)$ と $\mu_A^{\ell}(T, p, x_B)$ の違いの物理化学的要因を述べよ。

問題 V (50 点)

結晶性高分子と非晶性高分子に関する以下の文章を読んで、問 1 ～ 問 5 に答えよ。

高分子は結晶化する結晶性高分子と結晶化しない非晶性高分子に大別できる。結晶化するかどうかは立体規則性に強く依存し、例えば、ア ポリスチレンは結晶化しない。結晶性の有無は物性に大きな影響を与え、①結晶性ポリスチレンと非晶性ポリスチレンは異なる工業的な用途で用いられている。

高分子の結晶化では様々な特徴的な挙動がみられる。例えば、屈曲性の線状高分子を結晶化させる場合、常圧下では完全結晶は得られず、②ラメラ結晶から成る結晶相と非晶相が共存する。このため、結晶相が占める割合を表す イ が結晶化後の物性を支配する重要なパラメータとなる。また、③高分子の結晶化の速度は、温度に強く依存し、ガラス転移温度 (T_g) と結晶融点 (T_m) の間の温度で最大値を示すことが多い。

④図 1 は、非晶性高分子のある温度におけるせん断弾性率 (G) の時間 (t) に対する変化を模式的に示している。高分子の粘弾性は観測する時間スケールだけでなく温度にも依存するが、非晶性高分子の場合、領域(III)と(IV)では時間と温度が等価な効果をもつこと、すなわち時間-温度換算則が成り立つことが知られている。 G の変化は広範な時間域にわたっており、単一の温度で観察することは困難であるため、実際には複数の温度での測定データと時間-温度換算則を用いて得られることが多い。一方で、結晶性高分子では温度変化による内部構造の変化をともしなうため、時間-温度換算則は一般的には成り立たない。

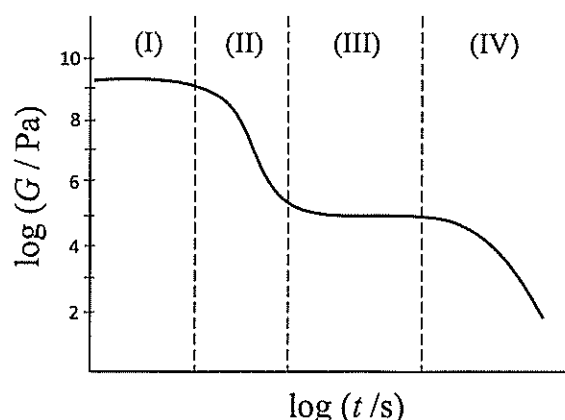


図 1. 非晶性高分子のせん断弾性率 (G) の時間 (t) 依存性の模式図

(次頁へ続く)

問 1 空欄 ア にあてはまる立体規則性に関する用語、および空欄 イ にあてはまる最も適切な用語を答えよ。

問 2 下線部①～③に関する以下の問い (1)～(3) に答えよ。

(1) 下線部①について、結晶性ポリスチレンと比べた場合、非晶性ポリスチレンが優れている物性として最も適切なものを記号で一つ選び、その理由を簡潔に述べよ。

(ア) 耐熱性 (イ) 透明性 (ウ) 耐薬品性

(2) 下線部②について、ラメラ結晶の構造の特徴を述べよ。

(3) 下線部③について、その理由を述べよ。

問 3 下線部④について、以下の問い (1), (2) に答えよ。

(1) 各領域 (I) ～ (IV) の名称を答えよ。

(2) 各領域 (I), (III), (IV) での高分子鎖の分子運動の特徴をそれぞれ述べよ。

問 4 下線部④について、分子量が M_A から M_B に増加した場合の G の時間依存性の変化を図示せよ。解答用紙には、分子量が M_A の場合の $\log G - \log t$ 曲線が模式的に破線で描いてある。この模式図に、分子量が増加した M_B の場合の曲線を実線で重ねて描くことで答えよ。図 1 の各領域 (I) ～ (IV) での両者の挙動の類似点と相違点がわかるように曲線を描くこと。

問 5 時間-温度換算則に関する以下の問い (1), (2) に答えよ。

(1) 温度による G の変化が時間-温度換算則のみにしたがう非晶性高分子について、以下の事例を考える。熱力学温度が T_A のとき、時間 t_1 と t_2 での G はそれぞれ G_m と G_n であった。熱力学温度を T_B にすると、 G が G_m と G_n と等しくなる時間はそれぞれ t_3 と t_4 に変化した。 T_A , T_B , G_m , G_n , t_1 , t_2 , t_3 のうち必要なものを用いて、 t_4 を表せ。

(2) 高分子鎖の分子運動は階層性をもち、緩和時間の異なる多数の運動様式から成っている。 G について時間-温度換算則が成立するとき、このような高分子の階層的な分子運動は温度の上昇によってどのように変化するか述べよ。