

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21年度入学資格試験問題

（平成20年8月25日）

物理化学

〈〈200点〉〉

注意：問題は全部で3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6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 11:00～12:30）

問題I (70点)

図1, 2は, ある純物質1モルからなる系の臨界点近傍における圧力 (p) -モル体積 (V_m) 図の等温線とその系の状態図 (相図) である。図中, T は絶対温度を, $p_c, T_c, V_{m,c}$ はそれぞれ臨界圧, 臨界温度, 臨界モル体積を, また, p_1 および T_1, T_2, T_3 は図中に示した圧力と温度を表す。二つの図に関連する以下の問1~6に答えよ。

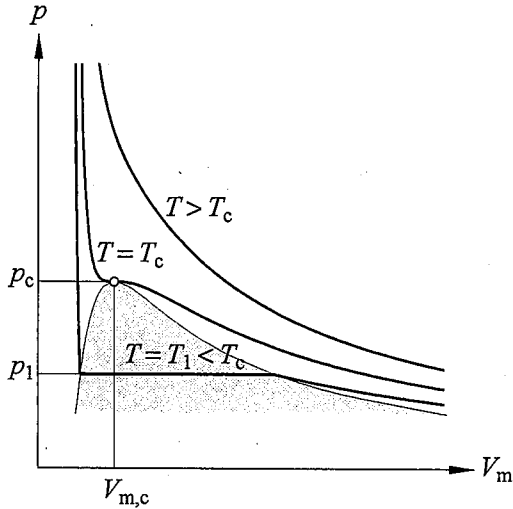


図1. p - V_m 図の等温線

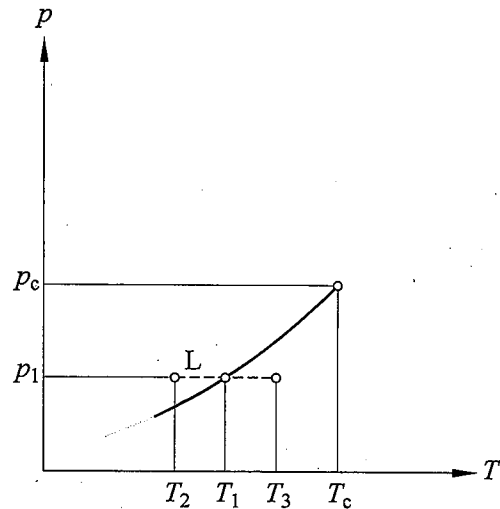


図2. 状態図

問1 図1の影を付けた領域で系はどのような状態になるかを簡潔に述べよ。

問2 化学ポテンシャル μ に関する次の二つの関係式 (i), (ii) を導け。ただし, S_m をモルエントロピーとする。

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad (i)$$

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

問3 図2中の破線Lに沿って, 定圧下 ($p = p_1$) で温度を T_2 から T_3 に上昇させたときの μ - T 図の等圧線がどのようなようになるかを式 (i) に基づいて考察し, 等圧線の折れ曲がり, と, 上に凸か下に凸かが分かるように図示せよ。

問4 点 (T_1, p_1) における実線の傾きを, その点を通って実線を上から下へ横切る際のモルエンタルピー変化 ΔH_m とモル体積変化 ΔV_m および T_1 を用いて表せ。

問5 臨界点近傍の物質の状態は次のファン・デル・ワールスの状態方程式を用いてよく表すことができる。

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

ここで, R は気体定数であり, a, b は正の定数である。臨界点の条件を述べ, 式 (iii) に基づいて $p_c, T_c, V_{m,c}$ を R, a, b を用いて表せ。

(次頁へ続く)

問6 式 (iii) に基づいて、図1の $T = T_1$ の場合に対応する等温線を描くと、図3に示したように極小点 $(V_{m,4}, p_4)$ と極大点 $(V_{m,5}, p_5)$ をもつ曲線となり、実際の等温線 (図1) とは見掛け上異なる。その場合、図3中の影を付けた二つの部分の面積 A_1, A_2 が等しくなるように圧力 p_1 を決め、 $p = p_1$ の水平な線分 PQ で曲線 PQ を置き換えることにより、実際の等温線に対応させることができる (マクスウェルの等面積構図)。式 (ii) に基づいて、二つの点 P, Q における μ が等しくなることを示せ。ただし、三つの領域 $V_m \leq V_{m,4}$, $V_{m,4} \leq V_m \leq V_{m,5}$, $V_{m,5} \leq V_m$ における p の 1 価関数 V_m をそれぞれ $V_m = f(p)$, $V_m = g(p)$, $V_m = h(p)$ と表すことにする。

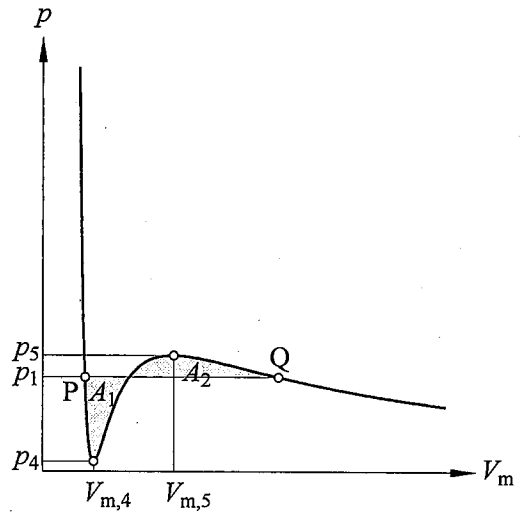


図3. マクスウェルの等面積構図

問題II (60点)

気体分子の異性化反応を簡単なモデルに基づいて考察した以下の文章を読み、それに続く問1～5に答えよ。文章中、 k_B はボルツマン定数を表す。

温度 T の単位体積の容器の中に同じ化学式を持つ分子が N 個入っている。ほとんど全ての分子は二つの安定な異性体 A, B として、またごく少数の分子が異性化反応 $A \rightleftharpoons B$ の途中の状態である異性体 C として存在している。異性体 A, B に比べて異性体 C の内部エネルギーはかなり大きい。簡単のために、分子は異性体 A, B, C の状態のみをとるものとし、異性体 α ($\alpha = A, B, C$) の内部エネルギーを ϵ_α とする。また、 $A \rightleftharpoons C \rightleftharpoons B$ の状態変化に伴う分子内部の運動と分子全体の並進運動は独立であるとする。さらに、分子が衝突するごく短い時間を除いて、分子は互いに独立であるとする。

分子の並進運動に関する分子分配関数を q_t とすると、この系の分配関数 Q は、 $q_\alpha = q_t \exp(-\epsilon_\alpha/k_B T)$ を用いて次のように書かれる。

$$Q = \frac{1}{N!} (q_A + q_B + q_C)^N = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^{N-i} \frac{q_A^i q_B^j q_C^{(N-i-j)}}{i! j! (N-i-j)!} \quad (\text{i})$$

式 (i) より、異性体 α の分子数 n_α の平均値 \bar{n}_α は次のように表すことができる。

$$\bar{n}_\alpha = q_\alpha \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial q_\alpha} \right) \quad (\text{ii})$$

したがって、 \bar{n}_α と \bar{n}_β ($\beta = A, B, C$) の比は $\epsilon_\alpha, \epsilon_\beta$ を用いて次のように表すことができる。

$$\frac{\bar{n}_\alpha}{\bar{n}_\beta} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{iii})$$

異性化反応 $A \rightarrow B$ は、遷移状態 C の分子が異性体 B へと変化することによって進行する。遷移状態 C の分子が単位時間当り ν の頻度で異性体 A, B へと同じ確率で変化すると仮定する。また、異性化反応 $A \rightarrow B$ が1次反応であると仮定し、その速度定数を k とすると、異性体 A の濃度 $[A]$ の時間変化 $d[A]/dt$ は次のように表すことができる。

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] = \frac{\nu}{2}[C] \quad (\text{iv})$$

$[A]$ と $[C]$ の比が式 (iii) で与えられる平衡分布の比に等しいと考えると、 k は次のようなアレニウスの式で表現することができる。

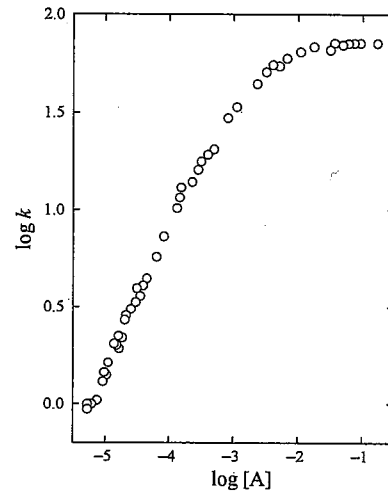
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{v})$$

問1 式 (ii) を導出せよ。

問2 $\boxed{\text{ア}}$ に適切な式を入れよ。

(次頁へ続く)

問3 右の図に、ある気体分子の異性化反応に関する実験結果を示す。 $k = (d[B]/dt)/[A]$ から見積もった（見掛けの）速度定数 k （単位は s^{-1} ）の $[A]$ （単位は mol dm^{-3} ）に対する両対数プロットは一定値とはならず、分子内異性化反応の次数が $[A]$ に依存しており、下線部の仮定が妥当なのは濃度の高い領域に限られることが分かる。その理由を簡潔に説明せよ。



問4 希薄溶液中における溶質分子の分子内異性化反応の場合、下線部の仮定は妥当だと考えられるか。簡潔な理由とともに答えよ。

問5 式(v)に因子 $\exp(-E_a/k_B T)$ が現れる理由を、前頁の式(i)~(v)を含む説明文の内容が妥当であるとして、それに基づいて簡潔に説明せよ。

問題 III (70点)

紫外・可視吸収と蛍光発光に関する以下の文章を読み、それに続く問1～8に答えよ。

紫外・可視吸収あるいは蛍光発光は、分子内の電子が異なる量子状態の間を遷移することによって起こる。 i, i' で指定される二つの量子状態がそれぞれ波動関数 $\Psi_i, \Psi_{i'}$ で表されるとすると、遷移 $i \rightarrow i'$ が起こる頻度は次のように定義される遷移モーメント $\mu_{i'i}$ の絶対値の2乗 $|\mu_{i'i}|^2$ に比例する。

$$\mu_{i'i} = \int \int \Psi_{i'}^* \mu \Psi_i \, dr \, d\mathbf{R} \quad (\text{i})$$

ここで、 $\Psi_{i'}$ は Ψ_i に複素共役な波動関数を、 μ は次のように定義される分子の ア を表す。

$$\mu = -e \sum_m \mathbf{r}_m + e \sum_l Z_l \mathbf{R}_l \quad (\text{ii})$$

式(ii)において、 $\mathbf{r}_m, \mathbf{R}_l$ は分子を構成する m 番目の電子の位置と l 番目の核の位置を分子に固定された座標系で表したものであり、 e は素電荷、 Z_l は l 番目の核の電荷数を表す。また、式(i)において、 $dr, d\mathbf{R}$ はそれぞれ $dr = dr_1 dr_2 \dots, d\mathbf{R} = d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots$ を意味する。

電子と原子核の運動が別々に取り扱えると仮定すると、波動関数 Ψ_i は近似的に電子の波動関数 $\psi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ と原子核の振動の波動関数 $\phi_{jk}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$ との積 $\Psi_i = \psi_j \phi_{jk}$ で表すことができる。ただし、添字 j は電子の量子状態を、添字 k は原子核の振動の量子状態を指定する。異なる量子状態 j に付随する ψ_j は互いに直交することに留意すると、 $\mu_{i'i}$ は次のように表すことができる。

$$\mu_{i'i} = \mathbf{E}_{j'j} S_{(j'k')(jk)} \quad (\text{iii})$$

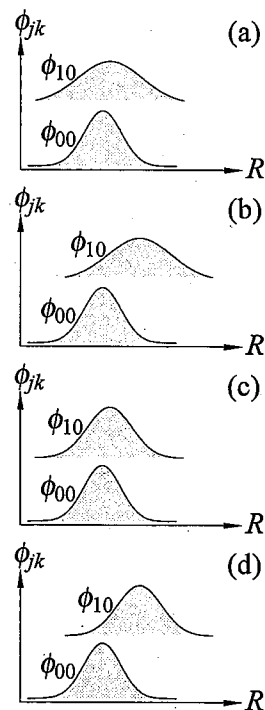
ここで、 $S_{(j'k')(jk)} = \int \phi_{j'k'}^* \phi_{jk} \, d\mathbf{R}$ である。したがって、二つの因子 $|\mathbf{E}_{j'j}|^2, |S_{(j'k')(jk)}|^2$ によって、紫外・可視吸収および蛍光発光スペクトルに関する実験結果が説明できる。

問1 ア に適切な語句を入れよ。

問2 下線部の仮定が妥当である理由を簡潔に述べよ。

問3 式(iii)右辺に含まれる $\mathbf{E}_{j'j}$ を具体的に書け。

問4 簡単のため2核分子の場合について考える。電子が基底状態($j=0$)および第1励起状態($j=1$)のときの振動基底状態($k=0$)に付随する振動の波動関数 ϕ_{00}, ϕ_{10} は核間距離 R の関数である。右の図に $\phi_{00}(R)$ と $\phi_{10}(R)$ の仮想的な4種類の組合せを示す(縦軸は見やすいようにずらしてある)。 $|S_{(10)(00)}|^2$ が最も大きいのはどの組合せか。図に付けた記号(a)～(d)で答えよ。



(次頁へ続く)

問5 具体的な実験例として、溶液状態にあるアントラセンの紫外・可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトル（波長 350 nm の光で励起）をその分子構造とともに図1に、アントラセン、ナフタセン、ペンタセンの紫外・可視吸収スペクトルを図2に示す。なお、図の縦軸は見やすいように拡大あるいは縮小してある。それぞれのスペクトルには構造（いくつかの吸収ピーク）が観察されるが、前頁の式 (i)~(iii) を含む説明文に基づいて、そのような構造が現れる原因を簡潔に説明せよ。

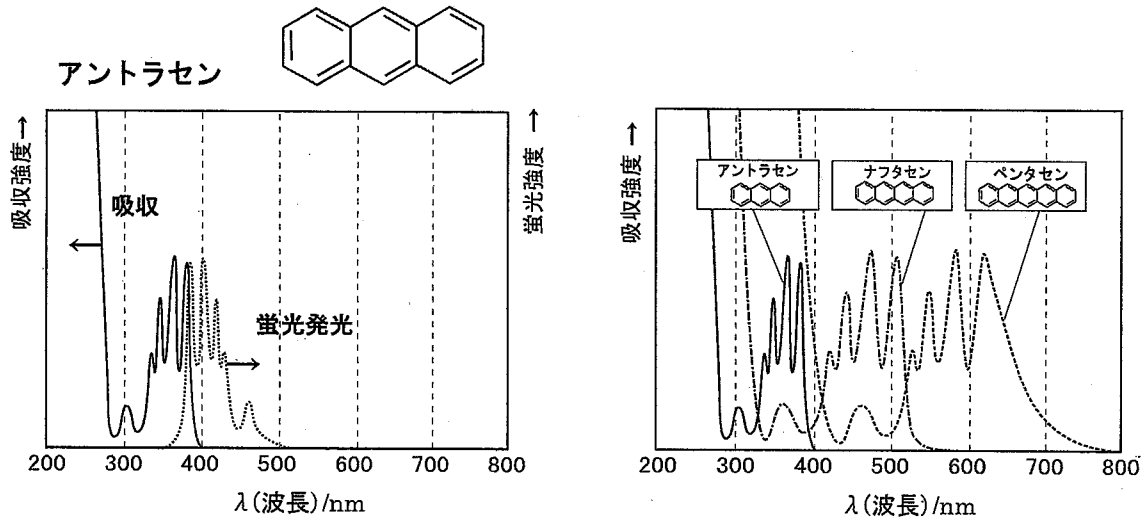


図1. 紫外・可視吸収および蛍光発光スペクトル 図2. 紫外・可視吸収スペクトル

問6 図1において、蛍光発光スペクトルの一番短波長側にあるピークの波長は吸収スペクトルの一番長波長側にあるピークの波長とほぼ一致しているが、その理由を簡潔に述べよ。

問7 図1において、蛍光発光スペクトルと吸収スペクトルはほぼ鏡面对称になっているが、その理由を簡潔に述べよ。

問8 図2において、アントラセン、ナフタセン、ペンタセンの順に吸収スペクトルは全体的に長波長側に移動している。その理由を簡潔に述べよ。