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２２年度入学資格試験問題

（平成２１年８月２４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）

（下書き用紙）

問題 I （７０点)

気体の定圧熱容量 C_p と定容熱容量 C_V の差に関する以下の文章を読んで，**問１ ～問５** に答えよ。解答に使用する物理量の文字記号は問題文中に与えられたもののみとすること。気体定数を R とする。

図１に示す１モルの気体を作業物質として用いたサイクルを考える。まず，気体を状態１ (圧力 p_1，体積 V_1，温度 T_1) から温度を T_1 に保って状態２ (圧力 p_2，体積 V_2) まで準静的に膨張させる。次に，圧力を p_2 に保って状態３ (体積 V_1，温度 T_3) まで準静的に冷却する。最後に状態３から体積を V_1 に保って圧力が p_1 になるまで準静的に加熱して状態１に戻す。このサイクルの範囲では，圧力，体積，温度の変化は微小であり，定圧熱容量 C_p と定容熱容量 C_V は一定値をとると仮定する。

過程２ → ３で気体が熱源から受け取った熱量は $Q_{23} =$ [ア]，気体が外界からされた仕事は $W_{23} =$ [イ] であり，過程３ → １で気体が熱源から受け取った熱量は $Q_{31} =$ [ウ]，気体が外界からされた仕事は $W_{31} =$ [エ] である。

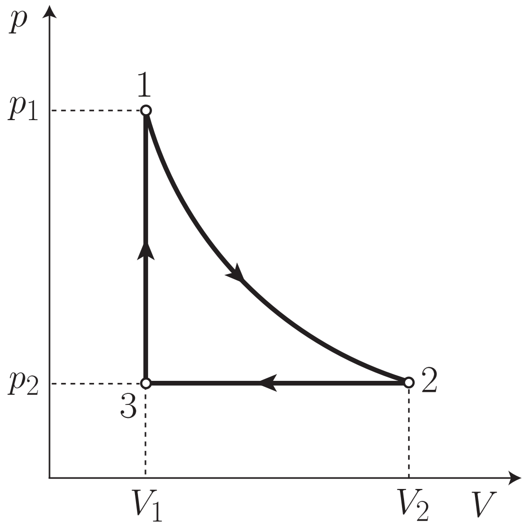

図 1: 二つの熱容量の間の関係を導出するためのサイクル

等温膨張過程１ → ２での内部エネルギーの変化 U_{12} を，熱力学の法則から得られる内部エネルギー U に関する次の関係式

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

を用いて求めてみよう。

(次頁へ続く)

作業物質が理想気体の場合には，$(\partial U/\partial V)_T =$ $\boxed{\quad オ \quad}$ となるので，過程 1 → 2 での内部エネルギーの変化は $U_{12} =$ $\boxed{\quad カ \quad}$ となる。したがって，Q_{12} と W_{12} の和は $\boxed{\quad カ \quad}$ となる。1 サイクルで気体が熱源から受け取った熱量と外界からされた仕事の総和が 0 になることを用いると，

$$C_p - C_V = \boxed{\quad キ \quad} \times \frac{V_2 - V_1}{T_1 - T_3} \tag{ii}$$

となり，これに理想気体の状態方程式を適用すると $C_p - C_V =$ $\boxed{\quad ク \quad}$ が得られる。

次に，作業物質がファン・デル・ワールスの状態方程式

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{iii}$$

（a, b は正の定数）に従う気体の場合には，$(\partial U/\partial V)_T =$ $\boxed{\quad ケ \quad}$ となるので，過程 1 → 2 での内部エネルギー変化は $U_{12} =$ $\boxed{\quad コ \quad}$ $(V_2 - V_1)$ となり，内部エネルギーが $\boxed{\quad サ \quad}$ ことがわかる。これから熱容量の差は

$$C_p - C_V = \left(\boxed{\quad キ \quad} + \boxed{\quad コ \quad} \right) \frac{V_2 - V_1}{T_1 - T_3} \tag{iv}$$

となる。

問 1 空欄 $\boxed{\quad ア \quad}$ ～ $\boxed{\quad コ \quad}$ の部分に適切な数式または数値を記入せよ。

問 2 空欄 $\boxed{\quad サ \quad}$ について下記の中から適切な語句を選択せよ。

増加する，　減少する，　一定である

問 3 理想気体の定圧熱容量と定容熱容量に差が生じた理由を簡潔に述べよ。

問 4 過程 1 → 2 でファン・デル・ワールス気体が外界からされた仕事 W_{12} を状態方程式を用いて求めよ。また，W_{12} を U_{12} と比較することにより，過程 1 → 2 でファン・デル・ワールス気体が熱源から受け取った熱量 Q_{12} を求めよ。

問 5 ファン・デル・ワールス気体の定圧熱容量と定容熱容量の差 (iv) に，理想気体の場合にはなかった $\boxed{\quad コ \quad}$ の項が現れた分子論的な理由を簡潔に述べよ。

問題 II（７０点）

以下の文章を読んで，**問１～問３**に答えよ。

正方向に一次（k_1：一次反応速度定数），逆方向に二次（k_2：二次反応速度定数）となる次の反応を考える。

$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}+\mathrm{C} \qquad (\mathrm{i})$$

この反応の温度ジャンプに対する応答は，ジャンプ後に到達すべき平衡からのずれが十分に小さいとき，化学緩和時間τを用いて次式で近似される。

$$x \cong x_0 \exp(-t/\tau) \qquad (\mathrm{ii})$$

$$\tau \equiv \frac{1}{k_1 + k_2([\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} + [\mathrm{C}]_{\mathrm{eq}})} \qquad (\mathrm{iii})$$

ここで，t は温度ジャンプ後の経過時間，[X]は化学種 X のモル濃度，x（$\equiv [\mathrm{A}] - [\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} = [\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} - [\mathrm{B}] = [\mathrm{C}]_{\mathrm{eq}} - [\mathrm{C}]$）は平衡値からのずれ，また，添字 0 ならびに添字 eq は温度ジャンプ直後の状態ならびにその後に到達した平衡状態を表す。なお，各成分の活量係数は 1 とする。

問１　式(ｉ)の各成分に対する微分反応速度式を，モル濃度[A]，[B]，[C]を用いて記せ。

問２　式(ⅱ)を導出せよ。

（次頁へ続く）

問３　式(ｉ)に該当する反応として，水の解離平衡を考える。20 ℃，平衡状態において，純水の pH は 7.08 であった。この水を 25 ℃に温度ジャンプさせ，電気伝導度κの時間変化を追跡して，以下のデータを得た。また，κが一定値（5.49 μS m^{-1}）となったのちに pH を測定したところ，7.00 であった。ただし，温度によらず，水のモル濃度は 55.6 mol dm^{-3} とする。

t／μs	0	10	20	30	40	∞
κ／μS m^{-1}	4.56	4.79	4.96	5.09	5.19	5.49

（１）電気伝導度κと解離したイオンの濃度との関係を説明せよ。

（２）グラフを用いて，化学緩和時間τを有効数字 2 桁で求めよ。

（３）25 ℃における平衡定数 K（$= k_1/k_2$）と反応速度定数 k_1，k_2 を計算せよ。

（４）この反応のエンタルピー変化を計算せよ。 ただし，気体定数 R を 8.31 J K^{-1}mol^{-1} とする。また，20 ℃から 25 ℃の間でエンタルピー変化は一定値をとるものとする。

問題III（６０点）

２原子分子の１次元微小振動に関する以下の文章を読んで，**問１ ～ 問６**に答えよ。プランク定数を $\hbar$ とする。

分子の換算質量を μ とすると，定常運動を記述するシュレーディンガー方程式は，波動関数 $\psi(x)$ に関して

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right)\psi(x)=0 \tag{i}$$

となる。k は力の定数，x は変位である。振動運動のエネルギー固有値は

$$E_n=\hbar\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(n+\frac{1}{2}\right) \tag{ii}$$

となる。ここで $n=0,1,2,\cdots$ は固有エネルギーに小さなものから順に付けた番号（量子数）である。物理量 $\mu,k,\hbar$ から長さの次元を持つ量 a を構成すると，$a=(\hbar^2/\mu k)^{1/4}$ となるので，以下では，変位 x は a を基本単位として無次元量 $\xi\equiv x/a$ で表すことにする。固有状態の波動関数は

$$\psi_n(\xi)=C_nH_n(\xi)\exp(-\xi^2/2) \tag{iii}$$

となる。ここで C_n は規格化定数，関数 $H_n(\xi)$ は $H_0(\xi)=1, H_1(\xi)=2\xi$ で，$n\geq 2$ については次の漸化式から定まる多項式である。

$$\xi H_n(\xi)=nH_{n-1}(\xi)+\frac{1}{2}H_{n+1}(\xi) \tag{iv}$$

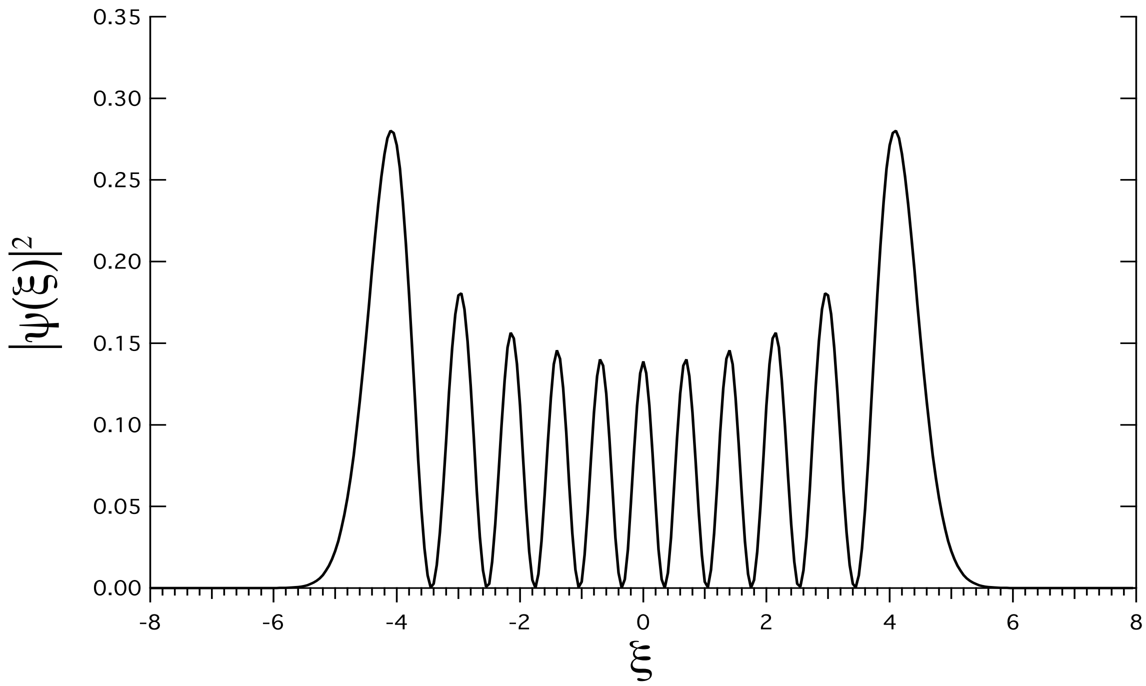

図 1: ある固有状態の波動関数 $\psi(\xi)$ の絶対値の２乗を変位 ξ の関数としてグラフ表示したもの

（次頁へ続く）

問1 第 n 固有状態における（無次元化）変位の 2 乗の期待値の平方根 $\langle \xi^2 \rangle_n^{1/2}$ を求めよ。運動エネルギーの期待値とポテンシャルエネルギーの期待値は等しいことを用いよ。

問2 図 1 はある固有状態における変位 ξ の確率分布 $|\psi(\xi)|^2$ を，ξ に対してプロットしたものである。この固有状態のエネルギー E はいくらか。

問3 振動が古典力学の法則に従うものと仮定したとき，**問2** のエネルギー値 E のもとで許される変位の最大値（折り返し点の座標）ξ_{max} を有効数字 2 桁の数値で求めよ。また，結果を**問1** の解答と比較せよ。

問4 量子力学の波動関数は，古典力学で許される運動の範囲外でも有限の値をとることができる。折り返し点の外部に沁み出した部分の存在確率は全体の中の何%程度か。図 1 から読み取って答えよ。計算の過程も記せ。

次に固有状態の遷移について考察しよう。

外部からの摂動 $\hat{\mathcal{H}}'$ により分子が固有状態 n から固有状態 m に単位時間に遷移する確率は摂動 $\hat{\mathcal{H}}'$ の行列要素

$$\mathcal{H}'_{m,n} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^*(\xi) \hat{\mathcal{H}}' \psi_n(\xi) d\xi \qquad \text{(v)}$$

の絶対値の 2 乗に比例するので，この行列要素が 0 でない状態間の遷移のみが許される（選択則）。

問5 電場中におかれた電気双極子を有する分子の場合には，摂動が

$$\hat{\mathcal{H}}' = A\,\xi$$

（A は定数）の形となる。この場合の選択則を $\Delta n \equiv m - n$ の値を用いて表せ。また，その理由を漸化式 (iv) を用いて簡潔に説明せよ。

問6 外部からの摂動が

$$\hat{\mathcal{H}}' = A\,\xi^3$$

（A は定数）の場合の選択則を $\Delta n \equiv m - n$ の値を用いて表せ。また，その理由を簡潔に説明せよ。