

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24年度入学資格試験問題

（平成23年8月22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)

2成分系の気液平衡に関する以下の文章を読んで、問1～問6に答えよ。気体定数を R とする。

温度 T において、2種類の物質 A, B からなる溶液と蒸気が平衡にある場合を考えよう。A 成分, B 成分の液相中でのモル分率を x_A, x_B , 気相中でのモル分率を y_A, y_B , 系全体でのモル分率を z_A, z_B とする。蒸気の A 成分, B 成分の分圧を p_A, p_B とし、全圧を $p = p_A + p_B$ とする。また、純粋な A 成分が気液平衡にある場合の A 成分の液相中での化学ポテンシャルを μ_A^{lo} , 気相中での化学ポテンシャルを μ_A^{go} , 蒸気圧を p_A° とし、純粋な B 成分が気液平衡にある場合の B 成分の液相中での化学ポテンシャルを μ_B^{lo} , 気相中での化学ポテンシャルを μ_B^{go} , 蒸気圧を p_B° とする。

蒸気が理想混合気体の場合には、気相中の A 成分の化学ポテンシャル μ_A^{g} は、 p_A° である状態を基準として $\mu_A^{\text{g}} = \mu_A^{\text{go}} + \text{ア}$ となる。一方、溶液が理想混合溶液であるとすると、液相中の A 成分の化学ポテンシャル μ_A^{l} は、液相中のモル分率 x_A を用いて $\mu_A^{\text{l}} = \mu_A^{\text{lo}} + \text{イ}$ となる。A 成分に関する気液平衡の条件は ウ であるので、 p_A と x_A の間にラウールの法則 $p_A = \text{エ}$ が成立することがわかる。B 成分についても同様の関係が成立するので、全圧 p は液相での組成を用いて $p = \text{オ}$ となり、これが圧力 - 組成図での液相線となる。また、分圧 p_A は y_A と $p_A = \text{カ}$ の関係があり、同様の関係が成分 B についても成立する。これらのことより、全圧 p は気相での組成を用いて $p = \text{キ}$ と書ける。これが圧力 - 組成図での気相線を与える。気液平衡状態では y_B と x_B の間には $y_B = \text{ク}$ の関係がある。

問1 空欄 ア - ク に適切な数式を記入せよ。ただし、 オ と ク は $x_B, p_A^\circ, p_B^\circ$ のみを用い、 キ は $y_B, p_A^\circ, p_B^\circ$ のみを用いて表せ。

問2 オ と キ の結果を用いて、 $p_B^\circ/p_A^\circ = 1$ と $p_B^\circ/p_A^\circ = 5$ の場合の圧力 - 組成図における気相線と液相線の概略を図示せよ。 p/p_B° を縦軸、 z_B を横軸とし、 $z_B = 1/2$ のときの液相線上、気相線上での p/p_B° の値を図中に示せ。

問3 $p_B^\circ/p_A^\circ = 5$ の場合について、 $p/p_B^\circ = 1/2, z_B = 1/2$ のときに、
 (1) 共存する気相と液相中での B 成分のモル分率を求めよ。
 (2) 共存する気相と液相の全モル数の比を求めよ。

(次頁へ続く)

問4 (1) $p_B^\circ/p_A^\circ = 1, 2, 5$ の場合について、気液平衡状態での y_B と x_B の関係の概略を $y_B = \square$ ク の結果を用いて図示し、 $x_B = 1/2$ のときの y_B の値を図中に示せ。

(2) $x_B = 1/2$ のときに共存する液相と気相の組成の差 ($y_B - x_B$) が最も大きいのはどの場合か。簡潔な理由とともに答えよ。

次に、溶液が正則溶液である場合を考えよう。溶液のギブズ自由エネルギー G の混合による変化 $\Delta_{\text{mix}}G \equiv G - n_A\mu_A^{\text{lo}} - n_B\mu_B^{\text{lo}}$ は次式で与えられるものとする。

$$\frac{\Delta_{\text{mix}}G}{nRT} = x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \chi x_A x_B \quad (\text{i})$$

ここで、 n_A 、 n_B は液相中での A 成分、B 成分のモル数で、 $n = n_A + n_B$ は液相中での全モル数である。 χ は定数とする。蒸気は理想混合気体であるとする、気液平衡の条件を用いて蒸気圧は

$$p_A = p_A^\circ x_A e^{\chi x_B^2} \quad (\text{ii})$$

$$p_B = p_B^\circ x_B e^{\chi x_A^2} \quad (\text{iii})$$

となる。

問5 A 成分の場合について、式(i)のギブズ自由エネルギーから液相での化学ポテンシャルを導き、気液平衡条件を用いて圧力の式(ii)を導出せよ。

問6 (1) B 成分が十分希薄な場合には、式(iii)は

$$p_B = k_H x_B \quad (\text{iv})$$

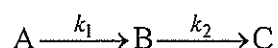
となる。比例係数 k_H を p_B° と χ を用いて表せ。

(2) 気体の溶解度を液相中のモル分率で表す場合、式(iv)は B 成分の気体の溶解度 x_B と分圧 p_B の関係を表している。B 成分の気体の溶解度は p_B/p_B° が一定という条件のもとで χ の値の変化とともにどのように変化するか。 χ の値が正と負の場合に分けて、簡潔な理由とともに答えよ。

問題 II (60点)

以下の文章を読んで問1～問4に答えよ。ただし、物質 X のモル濃度を [X] で表すものとする。

一つの反応の生成物が次の反応の反応物になることがある。この場合、反応は一連の連続的な過程として進行することとなる。物質 A から物質 B、さらに物質 B から物質 C へと二段階の不可逆な一次反応が起こる以下の連続反応を考える。



ここで、各素反応の反応速度定数を k_1, k_2 ($k_1 \neq k_2$)、時間を t とする。また、A の初濃度を $[A]_0$ 、B と C の初濃度を 0 とする。各分子に対する速度式は次のように表される。

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

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

$$\frac{d[C]}{dt} = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

式(i)より、[A]は次式で表される。

$$[A] = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

式(iv)を式(ii)に代入して解くと

$$[B] = \frac{[A]_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (\text{v})$$

となる。以上の[A]、[B]を表す式より、[C]は次式のようになる。

$$[C] = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{vi})$$

(次頁へ続く)

問 1 空欄 ~ に適切な数式を記入せよ。ただし、 と は $[A]_0$, k_1 , k_2 , t のみを用いて表せ。

問 2 微分方程式を解いて[B]が式(v)で与えられることを示せ。

問 3 $T=300\text{ K}$ において $k_1=1.00 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$, $k_2=2.00 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ であった。

(1) $T=300\text{ K}$ において、反応開始後物質 B の濃度が最大になる時間を計算過程とともに記入せよ。ただし有効数字を 3 桁とする。

(2) 反応速度定数 k_1 , k_2 の温度依存性がアレニウスの式に従い、 k_1 の活性化エネルギーは $1.60 \times 10^4\text{ J mol}^{-1}$, k_2 の活性化エネルギーは $6.92 \times 10^3\text{ J mol}^{-1}$ であるとする。このとき $T=400\text{ K}$ において反応開始後物質 B の濃度が最大になる時間を計算過程とともに記入せよ。ただし気体定数 R を $8.31\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ として、有効数字を 3 桁とする。

問 4 k_1 が k_2 に比べて非常に小さく ($k_1 \ll k_2$) なる場合、[C] (式(vi)) は長時間領域で $[A]_0$ と k_1 にのみ依存した式で近似することができる。その式を記入せよ。

問題 III (70点)

分子の振動について以下の文を読んで問1～問4に答えよ。

質量 m_1 , m_2 の二つの原子から構成される核間距離が R の二原子分子を調和振動子によって近似する。このときポテンシャル V は放物線 $V = kx^2/2$ (x は平衡核間距離 R_e からの変位であり, $x = R - R_e$) で表される。ここで k は結合の力の定数である。このとき波動関数 $\psi(x)$ に対するシュレーディンガー方程式は次のように与えられる。

$$\left(-\frac{\hbar}{8\pi\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi(x) = E\psi(x) \quad (i)$$

ここで μ は換算質量とよばれ, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ と表される。また \hbar はプランク定数である。式(i)を解くことで整数 $n = 0, 1, 2, \dots$ に対してエネルギー固有値 E_n が求められる。波数 (cm^{-1}) 単位のエネルギー $G_n = E_n / hc$ (c は光速) を用いると,

$$G_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

となる。ここで, $\tilde{\nu}$ は基本振動波数である。 x を無次元化した距離 $\xi = x / (\hbar^2 / 4\pi^2 \mu k)^{1/4}$ に置き換えると, エネルギー G_n に対応する固有状態の波動関数 $\psi_n(\xi)$ は次のように与えられる。

$$\psi_n(\xi) = N_n H_n(\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

上式の N_n は規格化定数, $H_n(\xi)$ はエルミート多項式とよばれ, 以下の関係式が成り立つ。

$$H_{n+2}(\xi) = 2\xi H_{n+1}(\xi) - 2(n+1)H_n(\xi)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_m(\xi) H_n(\xi) \exp(-\xi^2) d\xi = \begin{cases} 2^n \sqrt{\pi n!} & (m = n) \\ 0 & (m \neq n) \end{cases}$$

ただし, $H_0 = 1, H_1 = 2\xi$ であり, 第2式中の $\exp(-\xi^2)$ は重み関数である。 $n = 0$ のときのエネルギーは $G_0 = \tilde{\nu}/2$ であり, 分子は最低エネルギーの状態においても運動していることを示している。この運動を ア と呼ぶ。各準位間のエネルギー差は赤外吸収分光法あるいはラマン散乱分光法によって測定することができる。赤外吸収においては イ の変化する振動モードが, 一方ラマン散乱においては ウ が変化する振動が活性となる。調和振動子近似における赤外吸収では, $\Delta n = \pm 1$ の遷移のみが許容され, それ以外は禁制となる。これを振動遷移に対する エ と呼ぶ。

(次頁へ続く)

原子の振動が大きい場合には調和振動子近似からのずれが大きくなる。そこで、より真のポテンシャルに近いものとして、次式で表されるモーสปテンシャルが知られている。

$$V = hcD_e [1 - \exp\{-a(R - R_e)\}]^2$$

ここで $a = \pi \tilde{\nu} (2\mu/hcD_e)^{1/2}$ である。このとき $x_e = \tilde{\nu}/4D_e$ とおくと、エネルギーは次のように与えられる。

$$G_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu} - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \tilde{\nu} \quad (\text{ii})$$

このような非調和型のポテンシャルの場合には、調和振動子近似において禁制であった $\Delta n = \pm 1$ 以外の振動遷移も許容されるようになる。このとき $n=0$ から $n=1$ への遷移の他にほぼ整数倍の波数に弱い吸収ピークが観察され、これらは「オ」と呼ばれる。塩化水素の赤外吸収測定を行ったところ、 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ に帰属される強い吸収ピークに加え、低波数側に $1/3$ の強度のピークが観察された。これは「カ」の吸収に帰属される。 $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ の $n=0$ から $n=1$ への遷移に帰属される吸収波数は 2886 cm^{-1} 、 $n=0$ から $n=2$ に対しては 5668 cm^{-1} であった。これより $\tilde{\nu}$ を計算すると、 $\tilde{\nu} =$ 「キ」 cm^{-1} であり、また D_e は「ク」 cm^{-1} となる。

問 1 文中の「ア」～「ク」にあてはまる適切な語句、化学式、数値を答えよ。化学式については質量数も含めて答えよ。また数値は有効数字 4 桁とする。

問 2 固有状態 n から m への遷移確率は

$$\xi_{mn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_m(\xi) \xi \psi_n(\xi) d\xi$$

の 2 乗に比例する。下線部にあるように、固有状態 n から $n + \Delta n$ への遷移について $\Delta n = \pm 1$ のみが許容となることを示せ。

問 3 (1) モーสปテンシャルを核間距離 R の関数として概略を示し、 D_e 、 R_e を座標軸上に記載せよ。

(2) 式(ii)で表されるエネルギー準位について、各準位間のエネルギー差は量子数 n の増加とともにどのように変化するか答えよ。

問 4 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ の $n=0$ から $n=1$ への遷移に対応する赤外吸収波数はいくらになるか。また、解離エネルギーはいくらになるか。計算の過程も含めて答えよ。ただし、モーสปテンシャルの D_e の値は重水素化によっても不変であるものとする。