

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25年度入学資格試験問題

（平成24年8月27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9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)

1モルの気体に対するジュールトムソン膨張に関する以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。物理量を表す文字記号は問題文中に与えられたもののみを用いて答えよ。

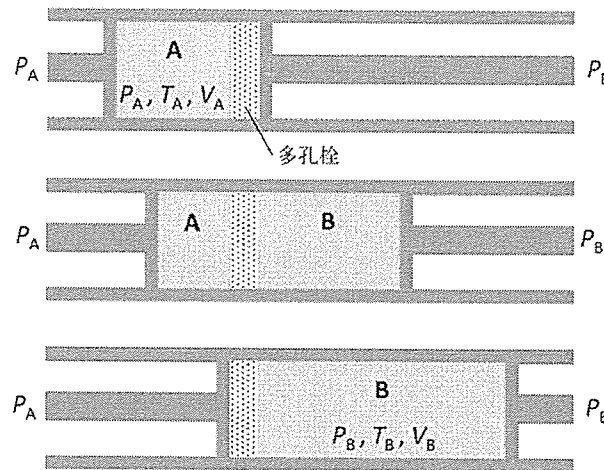


図1：ジュールトムソン膨張に関する実験

全体が断熱壁で囲まれた図1のような装置に対して、気体のジュールトムソン膨張を考える。温度  $T_A$ 、圧力  $P_A$  に保たれている A 室の気体を、圧力  $P_B$  ( $P_B < P_A$ ) に保たれている B 室に多孔質の栓を通じて、きわめてゆっくりと全て噴出させる。この過程により、気体の体積は  $V_A$  から  $V_B$  に増加し、B 室の気体の温度は  $T_B$  になったとする。このとき、気体が行なわれる仕事は、A 側は 、B 側は  である。エネルギー保存則から内部エネルギー変化は  +  に等しい。この膨張過程ではエンタルピー  $H$  が一定に保たれているが、エントロピー  $S$  の変化はゼロではなく、ジュールトムソン膨張は不可逆過程である。

(次頁へ続く)

圧力差に対する温度変化を表すジュールトムソン係数 $\mu$ は気体の定圧モル熱容量 $C_p$ と熱膨張率 $\alpha$ を用いて次式で与えられる。

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p} \quad (\text{i})$$

ここで $C_p$ と $\alpha$ は各々

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{ii})$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{iii})$$

で定義される。式(i)は $T_1 = \alpha^{-1}$ を満たす温度 $T_1$ を境に、膨張後に気体の温度が下降あるいは上昇することを表している。この温度 $T_1$ は  と呼ばれる。

問1 空欄  ～  に適切な数式または語句を記入せよ。

問2 文中の下線部について、気体が1モルの理想気体の場合、エントロピー変化 $\Delta S$ を求めよ。ただし、気体定数を $R$ とする。

問3 文中の下線部のように、ジュールトムソン膨張は不可逆な断熱過程である。このため、ジュールトムソン膨張と可逆断熱膨張では、増加する体積が同じ場合でも、生じる温度変化は異なる。理想気体の体積が $V_A$ から $V_B$ に増加するとき、以下のそれぞれの膨張について膨張前後の温度の比 $T_B/T_A$ を求めよ。ただし、気体の定容モル熱容量を $C_V$ とする。

(1) ジュールトムソン膨張

(2) 可逆断熱膨張

(次頁へ続く)

- 問4 実在気体のモデルとしてファン・デル・ワールス気体がある。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。

$$\left[ P + \frac{a}{V^2} \right] (V - b) = RT$$

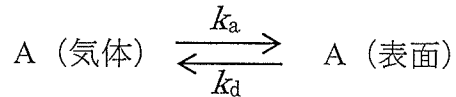
ここで、 $a$ と $b$ は正の定数である。ファン・デル・ワールス気体の $T_1$ は、 $T_1 = 2a/(bR)$ であることを示せ。ただし、 $V$ は $b$ に比べて十分に大きいとしてよい。

- 問5 問4で $T_1$ に分子間力を表すパラメータ $a$ が含まれることから、実在気体のジュール・トムソン膨張による温度変化には分子間力が関与していることが示唆される。ジュール・トムソン膨張によって温度が下がるとき、その理由を分子間力の観点から簡単に説明せよ。

## 問題Ⅱ (70点)

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

気体分子Aが固体表面に吸脱着するとき



表面の被覆率 $\theta$ は、気体の圧力 $P$ に依存する。一定温度における $\theta$ と $P$ の関係を示す図を吸着等温線という。以下の仮定に基づき、ラングミュアの吸着等温線の関係式を求めてみよう。

[仮定]

- 1) 一定数の吸着サイト (総数 $N_0$ ) を有し、
- 2) 各吸着サイトには1分子のみが吸着 (多層吸着しない)、
- 3) 吸着熱 $q$ は $\theta$ に無関係に一定で、吸着分子間の相互作用はないとする。

吸着と脱着の速度定数をそれぞれ $k_a$ および $k_d$ とすると、吸着量変化は次式で与えられる。

$$\frac{d\theta}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

動的平衡が成立している時、 $\theta$ は $P$ と平衡定数 $K (= k_a/k_d)$ を用いて次式となる。

$$\theta = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

吸着する気体の体積 $V$ 、完全被覆に相当する体積 $V_\infty$ を用いて書き換えると、

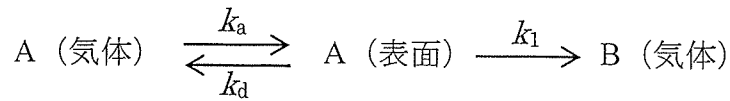
$$\frac{P}{V} = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

となり、これに基づいて実験データを整理すれば、直線関係より $V_\infty$ を見積もることができる。同様に、2原子分子 $A_2$ が解離吸着する場合、二つの吸着サイトを占有する必要があることを考慮すると次式を得る。

$$\theta = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

(次頁へ続く)

次いで、不均一固体触媒反応（表面反応）について考えよう。



反応の進行を、吸着、表面反応（反応速度定数 $k_1$ ）、脱着の過程に分けて、反応速度 $v$ が $\theta$ に比例すると仮定すると、反応速度を見積もることができる。(ii)式を適用可能なラングミュア吸着の場合、低圧極限および高圧極限での反応速度 $v$ はそれぞれ、

$$v = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{低圧極限}) \quad (\text{v})$$

$$v = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{高圧極限}) \quad (\text{vi})$$

で与えられ、 $\boxed{\text{キ}}$ 次反応となる後者では律速段階が $\boxed{\text{ク}}$ 過程であることを示唆する。

問1 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{ク}}$  に適切な語句、数式または数値を記入せよ。

問2 吸着熱の被覆率依存性に関して、実験結果の一例を図1に示す。吸着分子間相互作用が無視できるにもかかわらず、ラングミュア吸着の仮定3)に反して、吸着熱が被覆率の増大に伴い減少することがしばしば観測される。その理由について簡単に説明せよ。

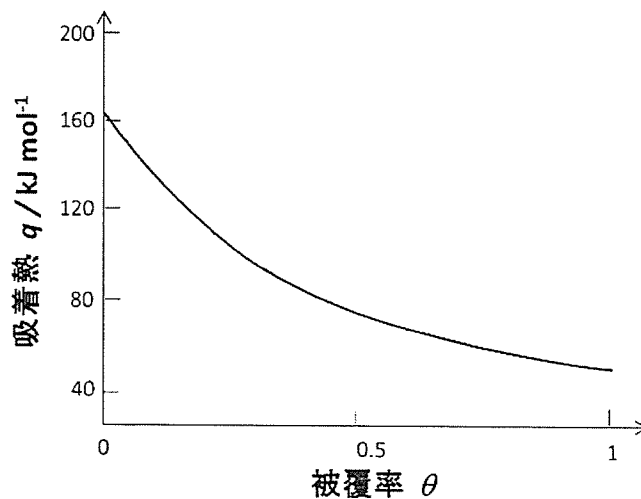


図1

(次頁へ続く)

問3 2原子分子が関与する不均一触媒反応では、ファン・デル・ワールス相互作用に由来する物理吸着を経て、反応分子の結合解離を伴う化学吸着が起こり、これにより反応の活性化エネルギーが大幅に低減される。分子状態ならびに結合解離状態のポテンシャルエネルギー図（図2）に関して、以下の問いに答えよ。

- (1) 図中の①～④のポテンシャルエネルギー差が何に相当するかを答えよ。
- (2) 触媒との化学吸着相互作用が大きくなるにつれて、反応速度は一旦増大したのち減少することがある。その理由を簡単に説明せよ。

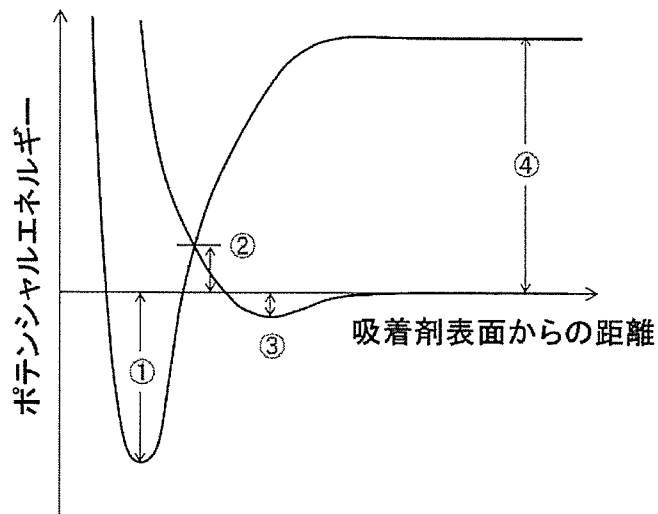


図2

### 問題Ⅲ (60点)

2原子分子の気体の性質に関する次の文を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、プランク定数  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , 真空中の光速  $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ , ボルツマン定数  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , 原子量は  $\text{H} = 1.01$ ,  $\text{D} = 2.01$ ,  $^{35}\text{Cl} = 35.0$  とする。

質量  $m_1$  と  $m_2$  の2原子からなる分子 ( $m_1 \neq m_2$ ) は、分子の回転と2原子間の振動による電磁波の吸収を起こす。分子を剛体回転子とみなすと、回転エネルギーは次式で表される。

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (J = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{i})$$

$J$  は回転量子数,  $I$  は慣性モーメントを表す。また、振動エネルギーは、分子を調和振動子で近似することにより、次式で表される。

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (\text{ii})$$

$n$  は振動量子数,  $k$  は力の定数,  $\mu$  は換算質量  $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  を表す。

図1は  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  の気体の赤外吸収スペクトルを示す。ピーク A1 は  $n = \boxed{\text{ア}}$ ,  $J = \boxed{\text{イ}}$  の状態から  $n = \boxed{\text{ウ}}$ ,  $J = \boxed{\text{エ}}$  の状態への遷移, ピーク B1 は  $n = \boxed{\text{オ}}$ ,  $J = \boxed{\text{カ}}$  の状態から  $n = \boxed{\text{キ}}$ ,  $J = \boxed{\text{ク}}$  の状態への遷移によるものである。

(次頁へ続く)



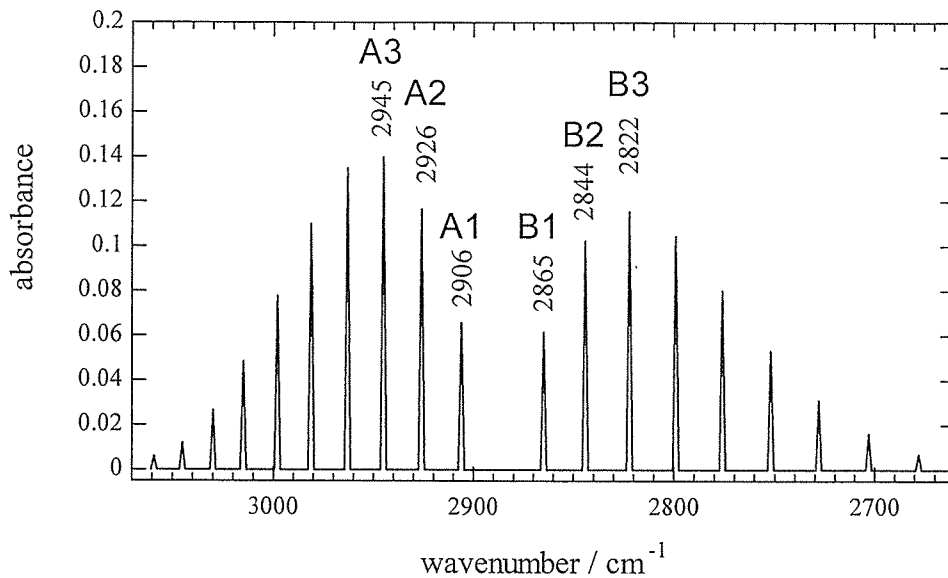


図 1 :  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  の赤外吸収スペクトル

問 1 文中の  ~  に当てはまる数値を答えよ。

問 2  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  の結合の力の定数を求めよ (有効数字は 3 桁とする)。

問 3 HD の A1 に相当するピークは  $89.2 \text{ cm}^{-1}$  に, A2 に相当するピークは  $177.8 \text{ cm}^{-1}$  にある。結合距離を求めよ (有効数字は 3 桁とする)。

問 4 各準位の縮退度が  $(2J+1)$  であることから, 回転の分配関数は次式で表される。

$$q_{\text{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-J(J+1) \frac{\Theta_r}{T}\right] \quad (\text{iii})$$

ただし,  $T$  は絶対温度を表し,  $\Theta_r = h^2 / (8\pi^2 I k_B)$  とおいた。回転運動によるモル内部エネルギー  $\bar{E}_{\text{rot}}$  は次式で与えられる。

$$\bar{E}_{\text{rot}} = k_B T^2 N_A \left( \frac{\partial \ln q_{\text{rot}}}{\partial T} \right) \quad (\text{iv})$$

(次頁へ続く)

- (1) HD に対する  $\Theta_r$  を求めよ (有効数字は 3 桁とする)。
- (2)  $T \ll \Theta_r$  のときの  $\bar{E}_{\text{rot}}$  は,  $J=0$  と  $J=1$  の 2 状態のみを考慮することにより, どのように表されるか。計算の過程を含めて答えよ。必要であれば  $\ln(1+x) \approx x$  ( $x \ll 1$ ) と近似せよ。
- (3) 図 2 は  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  に対する定容モル熱容量  $C_{V,\text{rot}} = (\partial \bar{E}_{\text{rot}} / \partial T)$  の温度依存性を示す。図中の a, b がどちらの分子に対するものか, 理由をつけて述べよ (両分子の結合距離は等しいものとする)。

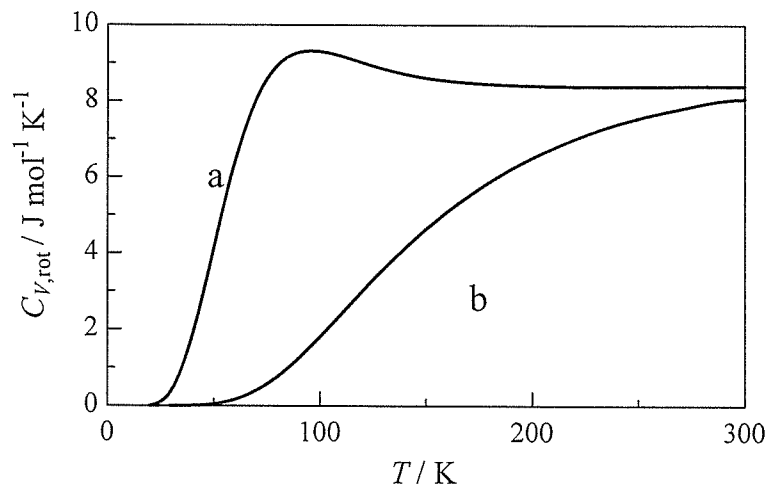


図 2 :  $\text{H}_2$  と  $\text{D}_2$  の回転運動の定容モル熱容量