

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27年度入学資格試験問題

（平成26年8月25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 10：30～12：30）

(下書き用紙)

## 問題 I (50点)

熱力学サイクルに関する以下の問1～問5に答えよ。系中の物質は1モルの理想気体であるとし、内部エネルギー $U$ は $(5/2)RT$ で表わされるとする。ここで、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度を表わす。すべての過程は可逆的におこなわれるとする。

過程 AB : 温度  $T_A$ 、体積  $V_A$  の状態 A から温度  $T_B$ 、体積  $V_B = V_A/r_1$  の状態 B まで断熱的に圧縮する ( $r_1$  は 0 でない定数とする)。この過程において、系がおこなう仕事  $W_{AB}$  は  であり、系のエントロピー変化は  である。

過程 BC : 圧力一定下で、状態 B から温度  $T_C$ 、体積  $V_C = r_2 V_B$  の状態 C まで膨張させる ( $r_2$  は定数とする)。この過程において、系に  の熱エネルギーが加えられ、系がおこなう仕事  $W_{BC}$  は  であり、系のエントロピー変化は  である。

過程 CD : 状態 C から温度  $T_D$ 、体積  $V_A$  の状態 D まで断熱的に膨張させる。この過程において、系がおこなう仕事  $W_{CD}$  は  であり、系のエントロピー変化は  である。

過程 DA : 体積一定下で、状態 D から状態 A まで系の圧力を減少させる。この過程において、系から  の熱エネルギーが放出され、系がおこなう仕事  $W_{DA}$  は  であり、系のエントロピー変化は  である。

問1 縦軸を圧力  $p$ 、横軸を体積  $V$  とし、上のサイクルを図示せよ。図中に状態 A ～ D を示すこと。

問2  ～  に適切な数式を記入せよ。ただし、使用する記号は数学記号と  $R$ 、 $T_A$ 、 $T_B$ 、 $T_C$ 、 $T_D$  のみとすること。

問3 このサイクルの熱機関としての効率を  $r_1$ 、 $r_2$  を用いて表せ。導出の過程も示すこと。

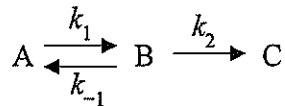
問4 過程 BC で必要とされる熱エネルギーをオクタン ( $C_8H_{18}$ ) の燃焼熱で供給するとする。 $T_A = 300 \text{ K}$ 、 $r_1 = 20$ 、 $r_2 = 2.0$  のとき、1 サイクルあたり必要なオクタンは何グラムか計算せよ。ただし、オクタンの燃焼熱は  $5000 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、原子量は  $C = 12.0$ 、 $H = 1.0$ 、および  $R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とし、有効数字 2 桁で求めよ。導出の過程も示すこと。

問5 問4において、1 サイクルあたり系がおこなう仕事は何 J か計算せよ。導出の過程も示すこと。

## 問題 II (50点)

以下の文章を読んで、問1～問3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。

反応物 A から中間体 B が可逆的に生成し、中間体 B から生成物 C を与える複合反応を考える。



ここで、可逆反応の正反応の速度定数を  $k_1$ 、逆反応の速度定数を  $k_{-1}$ 、2段目の反応の速度定数を  $k_2$ 、時間を  $t$  とする。物質 A, B, C の初濃度はそれぞれ  $[A]_0, 0, 0$  であり、各物質に対する速度式は次のように表される。

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

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

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

ここで、中間体 B に対して定常状態近似が適用できるとすると、B の定常状態濃度  $[B]_{ss}$  は次式で与えられる。

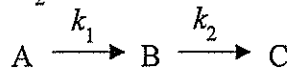
$$[B]_{ss} = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

式(iv)を式(i)および式(iii)へ代入すると

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{v})$$

であるので、反応物 A から直接生成物 C を与える反応 ( $A \rightarrow C$ ) と、見かけ上は同じ1次反応となることが分かる。

次に、可逆反応の逆反応が正反応に比べて無視できる ( $k_1 \gg k_{-1}$ ) 反応を考える。この時、以下に示す逐次反応となる。物質 A, B, C の初濃度はそれぞれ  $[A]_0, 0, 0$  であり、 $k_1 \neq k_2$  とする。



同様にして、各物質に対する速度式は次式で与えられる。

(次頁へ続く)

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

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

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

$k_1 \ll k_2$  すなわち 1 段目の反応が律速段階である場合、各物質に対する速度式は長時間領域では次式で近似される。

$$[A] = \boxed{\text{ケ}} \quad (\text{ix})$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad (\text{x})$$

$$[C] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{xi})$$

したがって、

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{xii})$$

であるので、反応物 A から直接生成物 C を与える反応 ( $A \rightarrow C$ ) と、見かけ上は同じ 1 次反応となることが分かる。

以上のように、中間体 B を含む複合反応であっても、反応物 A から直接生成物 C を与える反応 ( $A \rightarrow C$ ) と、見かけ上は同じ 1 次反応となることがある。このような場合、速度論からはこれらを区別できない。

問 1 空欄  ~  に適切な数式を記入せよ。ただし、空欄  については  $k_1, k_2, k_{-1}, [A]$  のみを用いること。

問 2 (1) 式(x)を導出せよ。  
(2) 式(xi)を導出せよ。

問 3 初期反応物 A から最終生成物 C を生成する反応について、定常状態にて反応速度を調べたところ、反応  $A \rightarrow C$  と同じ 1 次反応であった。この反応の過程において物質 B を検出したとしても、B が反応中間体であるとはいえない。反例を挙げてその理由を述べよ。ただし、初期反応物は物質 A のみである。

### 問題 III (60点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。なお、文字式で答える場合にはプランク定数  $h$ 、電気素量  $e$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$ 、光の速度  $c$ 、光の波長  $\lambda$ 、円周率  $\pi$ 、水素原子のリュードベリ定数  $R_H$  の物理量や定数の記号を用いよ。また、数値で答える場合に必要なら  $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 、 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 、 $R_H = 1.10 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  の値を用いること。

水素原子は原子核と電子からなるが、原子全体の並進運動を無視すれば、換算質量  $\mu$  を用いることで原子核に対して相対的な位置  $(x, y, z)$  にいる電子の運動に対するシュレディンガー方程式を次のように書くことができる。

$$\left[ \boxed{\text{ア}} \times \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi = E\psi$$

ここで、 $\psi$  は波動関数、 $E$  は電子のエネルギー、 $V$  はクーロンポテンシャルエネルギーである。

このシュレディンガー方程式は極座標表示に変換することで解くことができる。原子核から電子までの距離を  $r$  とすると、クーロンポテンシャルエネルギーは次式で与えられる。

$$V(r) = \boxed{\text{イ}}$$

ただし、 $V(\infty) = 0$  となるものとする。

許容される電子のエネルギーは量子化されて次式のように導かれる。

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2 n^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

また、各  $n$  に対応した波動関数  $\psi_n$  も導かれており、たとえば  $n = 1$  の基底状態の場合は次式のような球対称の関数となる。

$$\psi_1(r) = A \exp\left(-\frac{r}{a}\right)$$

ここで、 $A$  および  $a$  は定数である。

基底状態において原子核の中心から半径が  $r$  と  $r + dr$  との間の球殻内に電子を見いだす確率  $P(r)dr$  は、波動関数が極座標表示で与えられていることを考慮すると、次式で与えられる。

$$P(r)dr = \boxed{\text{ウ}}$$

(次頁へ続く)

一方、励起状態にある水素原子からの発光スペクトルが実験により観測され、 $n_f$  および  $n_i$  を  $n_i > n_f$  なる正の整数として以下の関係式をみたすことが確かめられている。

$$\tilde{\nu} = R_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

ここで、 $\tilde{\nu}$  は光の波数である。

問1 文中  ～  に入る適切な文字式を答えよ。

問2 定数  $A$  を文字式で答えよ。なお、計算過程も含めて記述すること。必要なら次の公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} x^k \exp(-bx) dx = \frac{k!}{b^{k+1}}$$

ここで、 $k$  は 0 以上の整数、 $b$  は正の数とする。

問3 分光学では吸収や放出されるエネルギーを記述する際に  $\text{cm}^{-1}$  を単位とする波数  $\tilde{\nu}$  がよく用いられる。

- (1) 単位として  $J$  が用いられた際のエネルギー  $E$  を波数  $\tilde{\nu}$  に変換するための関係式を文字式で答えよ。
- (2) 一つの水素原子をイオン化させるのに必要な最小のエネルギー  $I$  を有効数字 3 桁の  $J$  を単位とする数値で答えよ。なお、計算過程も含めて記述すること。

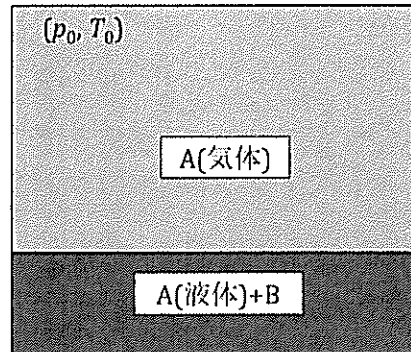
問4 水素原子の様々な高い励起状態 ( $n = n_i$ ) からそれより低い状態 ( $n = n_f$ ) へ遷移する際の発光スペクトルには、可視光領域で観測されるものがある。ここで、可視光とは波長  $\lambda = 3.80 \times 10^{-7} \text{ m}$  から  $7.50 \times 10^{-7} \text{ m}$  の間の光をさすものとする。

- (1) 可視光領域で発光スペクトルが観測されるのは、 $n_f$  の値がいくらの場合かを答えよ。
- (2) 可視光領域で観測される発光スペクトルのうち、波長  $\lambda$  が最長となるものの値を有効数字 3 桁の  $m$  を単位とする数値で答えよ。なお、計算過程も含めて記述すること。

問題 IV (40点)

低分子の溶媒 A と不揮発性の溶質 B とからなる溶液と A の蒸気の平衡に関する以下の文章を読み、問 1～問 2 に答えよ。ただし、気体定数を  $R$  とする。

図のように、溶液と溶媒 A の蒸気が圧力  $p=p_0$ 、温度  $T=T_0$  で平衡になっている。この溶液を理想溶液とみなすと、溶液中の A の化学ポテンシャル  $\mu_A(l)$  は、純粋な液体 A の化学ポテンシャルを  $\mu_A^*(l)$ 、溶液中の A のモル分率を  $x_A$  とすると



$$\mu_A(l) = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

と書ける。容器の上部にある気体は A の蒸気のみであり、この化学ポテンシャルを  $\mu_A^*(g)$  とすると、A についての気液平衡の条件は

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

である。温度  $T_0$  で純粋な A が示す飽和蒸気圧  $p_A$  と  $p_0$  の間には、 $\boxed{\text{ウ}}$  の関係があり、 $0 \leq x_A \leq 1$  であるので、溶質 B の存在により溶液の蒸気圧が低下していることがわかる。これが溶液の沸点上昇を引き起こす原因である。蒸気圧の減少量  $\Delta p$  ( $= p_A - p_0$ ) を溶液中の B のモル分率  $x_B (= 1 - x_A)$  を用いて表すと、 $\Delta p = \boxed{\text{エ}}$  となる。

純粋な A の相図中の圧力  $p_A$ 、温度  $T_0$  での気液相境界 ( $p - T$  曲線) は

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{p=p_A} = \frac{RT_0^2}{p_A \Delta_{\text{vap}}H} \quad (\text{iii})$$

で規定されたとする。ただし、 $\Delta_{\text{vap}}H$  は、圧力  $p_A$ 、温度  $T_0$  での A の蒸発エンタルピーである。 $p_A = 1 \text{ atm}$  とすれば、外気圧が  $1 \text{ atm}$  での沸騰温度が通常沸点であるので、

(次頁へ続く)



温度  $T_0$  は純粋な溶媒 A の通常沸点になる。 $\Delta p$  が十分小さいと仮定すると、溶媒の通常沸点に対する溶液の通常沸点の上昇量  $\Delta T$  は、

$$\Delta T = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{iv})$$

と見積もることができる。これは質量濃度  $c$  を用いると

$$\Delta T = K \frac{c}{M} \quad (\text{v})$$

のように書き直すこともできる。ただし、 $M$  は B の分子量、 $K$  は  $c$  と  $M$  以外の定数を一つにまとめたものである。

物質 B が実在の高分子の場合、 $\Delta T$  は  $c$  のかなり低いところでも式(v)からずれる。このため、溶質が高分子の場合の  $\Delta T$  には

$$\Delta T = K \left( \frac{c}{\bar{M}} + A_2' c^2 + \dots \right) \quad (\text{vi})$$

のように、 $c$  の高次の項を含む形に修正された式がよく用いられる。ここで、 $\bar{M}$  は  $\boxed{\text{カ}}$  平均分子量、 $A_2'$  は 2 分子間の相互作用に関する定数である。

問 1  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{カ}}$  に適切な語句あるいは数式を記入せよ。

問 2 分子量  $M_i$  ( $i=1, 2, \dots$ ) の高分子種の質量濃度を  $c_i$  ( $i=1, 2, \dots$ ) とすると、 $\bar{M}$  はどのように表されるか。

問題 V (50点)

以下の文章を読んで問1～問5に答えよ。

架橋した非晶性高分子からできた、厚さが一様な無配向フィルムがある。このフィルムを高温で均一に一軸伸長させた後、長さ  $l$  を一定にしたまま室温まで冷却する過程の張力  $f$  を測定すると、図1のような温度依存性が得られた。ただし、図1中の  $T_g$  はガラス転移温度である。 $T_g$  以上で  $f$  の温度依存性は直線であらわされる。また、破線は  $T_g$  以上での値の温度依存性を低温に外挿した直線である。

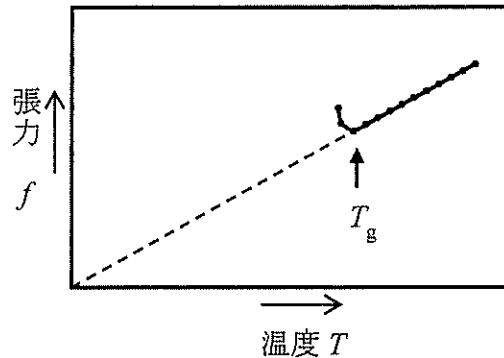


図1

内部エネルギー  $U$  の微小変化  $dU$  は、体積変化が無視できるとすると

$$dU = TdS + fdl \quad (i)$$

の関係がある。ここでエントロピーを  $S$ 、絶対温度を  $T$  とする。式(i)をヘルムホルツエネルギー  $A$  の定義式に代入し、温度  $T$  が一定という条件で  $A$  を偏微分すれば、張力  $f$  は式(ii)のように導ける。

$$f = \boxed{\text{ア}} - T \times \boxed{\text{イ}} \quad (ii)$$

式(ii)は図1の直線をあらわす。 $T \gg T_g$  において、この高分子では  $\boxed{\text{ア}}$  の寄与が小さく  $\boxed{\text{イ}} < 0$  なので、この温度領域では、温度一定の条件でフィルムを伸ばすとエントロピーの低下により張力が発現することがわかる。

次に室温において図2のように、偏光軸が直交した二枚の偏光板の間に、伸長して室温まで冷却したこのフィルムを挿入して回転させると、これらを透過する自然光(非偏光)の強度が変化した。

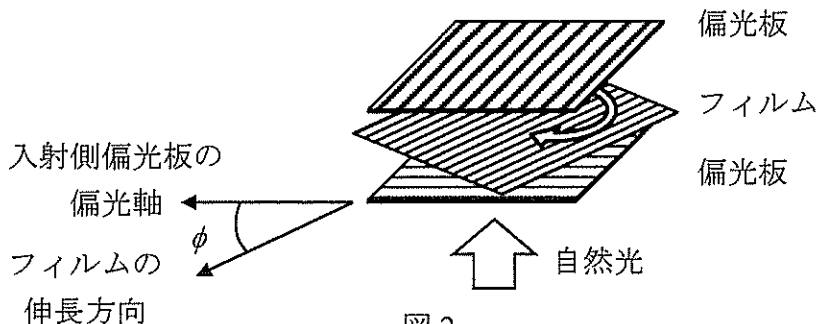


図2

(次頁へ続く)

- 問1  ,  に適切な数式を記入せよ。
- 問2 下線部について、エントロピーの低下する理由を、高分子の構造と関係づけて説明せよ。
- 問3 図2のように偏光板と重ねたフィルムを回転させると透過光の強度が変化するの、このフィルムが持つある光学的特性のためである。(1) この特性は一般に何とよばれ、(2) このフィルムが伸長されることによって生じたどのような特徴に対応するのかを説明せよ。
- 問4 図2の入射側偏光板の偏光軸と試料の伸長方向がなす角を $\phi$ とする。透過光の強度が極小および極大となるときの $\phi$ を $0^\circ \leq \phi \leq 90^\circ$ の範囲で答えよ。
- 問5 この伸長したフィルムから配向を取り除くためには、ある温度領域まで昇温することが必要である。その温度領域を示すのは、図3の示差走査熱量測定(DSC)曲線においてA～Fのどれにあたるか。ただし、二つのDSC曲線はいずれも昇温過程であり、性質の異なる二種類の高分子に対するものである。この試料に対応するDSC曲線から最も適する一つを選び、記号で答えよ。

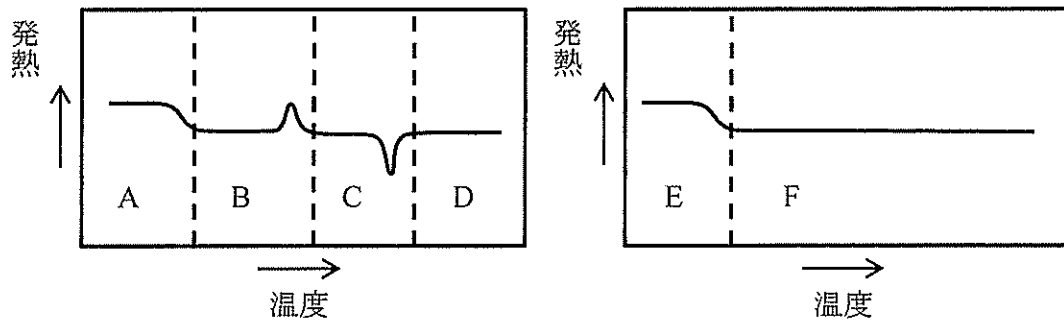


図3