

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28年度入学資格試験問題

（平成27年8月24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10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）

## 問題I (60点)

以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。

1モルの理想気体を作業物質とする次のカルノーサイクル  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  について考える。

過程  $A \rightarrow B$  : 気体を温度  $T_2$  の高温熱源と接触させ、温度を  $T_2$  に保って状態  $A$  から状態  $B$  まで可逆等温膨張させる。

過程  $B \rightarrow C$  : 気体を熱源から切り離し、状態  $B$  から状態  $C$  まで可逆断熱膨張させる。

過程  $C \rightarrow D$  : 気体を温度  $T_1$  の低温熱源と接触させ、温度を  $T_1$  に保って状態  $C$  から状態  $D$  まで可逆等温圧縮する。このとき、系(気体)のエントロピーは  $S_2$  から  $S_1$  に変化した。

過程  $D \rightarrow A$  : 気体を熱源から切り離し、状態  $D$  から状態  $A$  まで可逆断熱圧縮する。

ただし、気体定数を  $R$ 、定圧熱容量の定容熱容量に対する比を  $\gamma$  とし、状態  $A, B, C, D$  における気体の体積をそれぞれ  $V_A, V_B, V_C, V_D$  とする。

問1 縦軸をエントロピー  $S$ 、横軸を温度  $T$  として、状態  $A, B, C, D$  を  $S$ - $T$  図に記せ。

問2 (1)  $A \rightarrow B, B \rightarrow C, C \rightarrow D, D \rightarrow A$  の各過程において系が外界に対して行う仕事  $W_{AB}, W_{BC}, W_{CD}, W_{DA}$  を求め、解答欄の(ア)～(エ)にそれぞれ記せ。  
(2)  $V_A V_C = V_B V_D$  が成立することを示せ。

問3 カルノーサイクルは可逆過程であるので  $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$  の逆サイクルもまた可逆過程である。逆サイクル過程では、外界から系に仕事をすることで、低温熱源から高温熱源に熱を移動することができ、ヒートポンプとして利用されている。ヒートポンプでは、系に加えた全仕事  $W$  より大きな熱量  $Q_H$  を高温熱源に排出できるので、電熱線等により仕事  $W$  を直接熱に変換するよりも効率が良い。逆サイクルで  $W < Q_H$  が成立することを数式で示せ。

問4 等温膨張過程  $A \rightarrow B$  における系(気体)のエントロピー変化  $\Delta S$  をボルツマンの関係式  $S = k_B \ln \Omega$  を用いて統計力学的に求めよ。ここで、 $k_B$  はボルツマン定数であり、 $\Omega$  は系の微視的な状態数である。

(次頁へ続く)

- 問5 (1) 理想気体の場合、等温膨張過程 A→B において熱源から系が受け取った熱量  $Q_H$  はすべて外界に行う仕事  $W_{AB}$  として利用される。一方、実在気体の場合、等温膨張過程で外界に行う仕事  $W$  は熱源から系が受け取った熱量  $Q$  よりも小さくなる。次の1モルのファン・デル・ワールス気体の状態方程式 (i) と熱力学的状態方程式 (ii) を用いて、 $W < Q$  となることを示せ。

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{i})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (\text{ii})$$

ここで、 $p$  は圧力、 $U$  は内部エネルギー、 $a$ 、 $b$  ( $b \ll V$ ) は正の定数である。

- (2) 実在気体では、等温膨張過程で外界に行う仕事  $W$  は熱源から系が受け取った熱量  $Q$  よりも小さくなる理由を、上のファン・デル・ワールス気体の考察に基づき分子論的な観点から説明せよ。

問題II (50点)

気相におけるNOの酸化反応に関する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]で表し、必要であれば気体定数  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を用いよ。

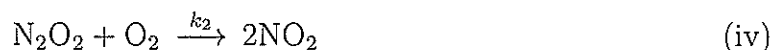
NOの酸化反応は次式で表される。



この反応の反応速度定数を  $k$  で表すと、速度式は次のように表される。

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{ii})$$

反応(i)は次のような2段階の素反応からなると考えられている。



$k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$  は各反応の反応速度定数を表す。式(iii), (iv)の2段階の反応において,  $[\text{N}_2\text{O}_2]$ ,  $[\text{NO}_2]$  に対する速度式はそれぞれ次のように表される。

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{v})$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{vi})$$

$[\text{N}_2\text{O}_2]$  に定常状態近似を適用すると,  $[\text{N}_2\text{O}_2]$  は次のように表される。

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{vii})$$

これを式(vi)に代入して、次式を得る。

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{viii})$$

条件  $\boxed{\text{カ}}$  が満たされるとき、式(viii)は式(ii)に帰着する。この条件は式  $\boxed{\text{キ}}$  で与えられる反応が式  $\boxed{\text{ク}}$  で与えられる反応に比べて非常に速いことを示す。

酸化反応(i)においてNOが大過剰に存在するときを考えてみよう。このとき、 $\boxed{\text{ケ}}$  は定数とみなすことができ、式(ii)は次式のように反応速度定数が  $k'$  の速度式に帰着する。

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \boxed{\text{コ}} \quad (\text{ix})$$

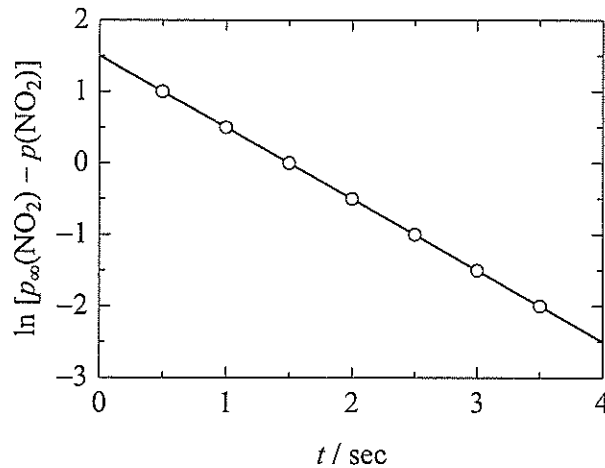
ただし、 $k'$  は次のように表される。

$$k' = \boxed{\text{サ}} \quad (\text{x})$$

問1  ~  に適切な語句または数式を記入せよ。

問2 反応終了時における  $[\text{NO}_2]$  を  $[\text{NO}_2]_\infty$  と表し、 $Y = [\text{NO}_2]_\infty - [\text{NO}_2]$  と定義する。式 (ix) を  $Y$  に関する微分方程式に書き換え、それを  $Y$  について解け。導出の過程も示すこと。

問3 下の図は  $\text{NO}$  が大過剰に存在する条件下で行った  $\text{NO}$  の酸化反応 (i) における  $\ln[p_\infty(\text{NO}_2) - p(\text{NO}_2)]$  の反応時間  $t$  に対するプロットを示す。ここで、 $\ln$  は自然対数を表し、 $p(\text{NO}_2)$  は  $\text{NO}_2$  の分圧、 $p_\infty(\text{NO}_2)$  は反応終了時における  $p(\text{NO}_2)$  を表す (単位 Pa)。 $\text{NO}$  の分圧  $p(\text{NO})$  は  $3.00 \times 10^4$  Pa で一定であり、反応温度は 300 K であった。反応 (i) の反応速度定数  $k$  を計算の過程を示しながら有効数字 2 桁で求めよ。単位がある場合は明記せよ。すべての物質は理想気体とみなしてよい。



### 問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

1次元空間を自由に動くことができる質量  $m$  の粒子に対する定常状態のシュレディンガー方程式は次式で与えられる。

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$

ここで、 $\hbar$  はプランク定数、 $E$  はエネルギー固有値、 $\psi$  は波動関数である。このシュレディンガー方程式を満たす  $\psi$  の一般解は次式で与えられる。

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx$$

ここで、 $A$ 、 $B$ 、 $k$  は定数である。この一般解  $\psi$  に対応するエネルギー固有値  $E$  は次のように書かれる。

$$E = \boxed{\text{ア}}$$

この式からわかるように、1次元空間を自由に動くことができる粒子のエネルギーは  $\boxed{\text{イ}}$  されておらず、負でないあらゆる値が許される。

次に、同じ粒子が両端に無限大のポテンシャル障壁を持つ長さ  $L$  の領域に閉じ込められている場合を考える。なお、障壁より内側の区間 ( $0 < x < L$ ) においてポテンシャルエネルギー  $V$  は0であるとする。この場合、自由に動くことができた場合とは異なり、波動関数には運動領域に関する  $\boxed{\text{ウ}}$  が課されたことになる。この  $\boxed{\text{ウ}}$  を課すことで定数  $B$  と  $k$  を決めることができる。その結果、

$$B = \boxed{\text{エ}}$$

となり、 $k$  は 正の整数  $n$  ( $= 1, 2, 3, \dots$ ) を用いて 次のように書かれる。

$$k = \boxed{\text{オ}}$$

ここで求めた  $k$  を  $\boxed{\text{ア}}$  に代入することで、 $\boxed{\text{イ}}$  されたエネルギー固有値  $E_n$  は次のように与えられる。

$$E_n = \boxed{\text{カ}}$$

未だ値の確定していない係数  $A$  は波動関数  $\psi$  の規格化定数である。

ここで考えた1次元空間内に閉じ込められた粒子の問題は、炭素原子と炭素原子が二重結合と単結合とで交互に連なった長さ  $L$  の共役ポリエンの  $\pi$  電子の吸収スペクトルの予測に応用することができる。例えば、ヘキサトリエンの場合、合計  個の  $\pi$  電子を持つ。これらの  $\pi$  電子は、 原理にしたがい  の向き（配向）が互いに異なる電子がエネルギー準位の低い方から順に2個ずつ入る。したがって、基底状態において電子で満たされている最も高いエネルギー準位は、 $n =$   の場合である。 $n =$   +1 の励起状態へ遷移する際に吸収する電磁波のエネルギーは、 を用いれば計算することができる。

問1 文中  ~  に入る適切な語句、数式、または数値を答えよ。

問2  $0 < x < L$  の空間内に拘束された粒子が1個の場合の規格化定数  $A$  を求めよ。なお、計算過程も含めて記述すること。

問3 本文中の下線部に関して、以下の問い(1)、(2)に答えよ。

(1)  $n$  には0が含まれない理由を波動関数を持つ意味に関連づけて説明せよ。

(2)  $n$  には0が含まれないことにより生ずる古典力学では存在しないエネルギーのことを何と呼ぶか。その用語を答え、そのエネルギーが存在する理由をハイゼンベルクの不確定性原理に関連づけて説明せよ。

#### 問題IV (40点)

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

低密度の実在気体の圧力  $p$  はモル体積  $V_m$  の逆数の展開形で表すことができる。

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V_m} + \dots \quad (\text{i})$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。左辺の比  $pV_m/RT$  は  の状態方程式からのずれを表す量であり、 と呼ばれる。また、このような展開式は  と呼ばれ、展開係数  $B_2$  は  と呼ばれる。 $B_2$  は二つの気体分子の間に働く相互作用に関する情報を含み、気体分子が体積  $v_s$  の剛体球の場合、次の関係が成り立つ。

$$B_2 = 4N_A v_s \quad (\text{ii})$$

ただし、 $N_A$  はアボガドロ定数である。したがって、 $B_2$  は一つの分子が存在することによって他の分子が入り込めない領域の大きさに関する量である。二つの気体分子の間に働く相互作用が剛体球で表される反発力だけでなく引力の尾を持つ場合、ある温度で  $B_2 = 0$  となり、2分子間の相互作用が見掛け上なくなることがあるが、そのような温度は  と呼ばれる。

高分子希薄溶液の浸透圧  $\Pi$  も次のような展開形で表すことができる。

$$\frac{\Pi}{RTc} = \frac{1}{M} + A_2c + \dots \quad (\text{iii})$$

溶液の(容積)モル濃度  $m$  は質量濃度  $c$  と溶質高分子の分子量  $M$  を用いて  $m = c/M$  と書けるので、 $V_m^{-1}$  と  $m$  を同一視すれば、二つの展開式 (i) と (iii) を対応させることができる。溶質が線状高分子でその有効体積  $V_E$  を  $v_s$  に対応させると、 $A_2$  は  $V_E$  と  $M$ 、 $N_A$  を用いて次のように書ける。

$$A_2 = \text{カ} \quad (\text{iv})$$

良溶媒中における  $M$  の非常に大きい線状高分子の平均二乗回転半径は  $M$  の  乗に比例することが知られているが、その関係を用いると良溶媒中における線状高分子の  $A_2$  が  $M$  の  乗に比例することが分かる。また、適当な貧溶媒中ではある温度において  $A_2 = 0$  となり、二つの高分子間の相互作用が見掛け上なくなることがあるが、そのような温度は  と呼ばれる。

問1  ～  と  に適切な用語を、 に適切な数式を入れ、また  と  に適切な数値を入れよ。

(次頁へ続く)



問2 ファン・デル・ワールスの状態方程式

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

で表される気体の  $B_2 = 0$  となる温度を正の定数  $a$ ,  $b$  を用いて表せ。

問3  $\Pi$  の実験結果を式 (iii) を用いて解析することで溶質高分子の  $M$  を決定することができる。一般に高分子試料は分子量の異なる高分子の混合物であるが、仮に  $r$  種類の分子量  $M_1, M_2, \dots, M_r$  を持つ高分子がモル比  $x_1, x_2, \dots, x_r$  ( $x_1 + x_2 + \dots + x_r = 1$ ) で混合した試料だとすると、解析から得られる見掛けの分子量  $M_n$  は  $M_i, x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ) を用いてどのように表されるかを導出も含めて答えよ。また、 $M_n$  は何と呼ばれるかを答えよ。

## 問題V (50点)

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。ただし、すべての状態変化は可逆的であるとする。

絶対温度  $T$  が一定の下で理想気体を閉じ込めたピストンにかかる圧力  $p$  を小さくすると、理想気体の体積  $V$  は大きくなる。この膨張にともなう理想気体の内部エネルギー  $U$  の変化  $dU$  は次式で与えられる。

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{i})$$

ここで、 $S$  はエントロピーである。式 (i) から

$$p = \boxed{\text{ア}} + T \boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

の関係が得られる。理想気体では、 $\boxed{\text{ア}} = 0$  であるので、 $p$  は  $T$  および  $S$  と  $V$  の関係により決定される。理想気体のエントロピーは体積の増加によって  $\boxed{\text{あ}}$ 。条件を変えて、 $V$  が一定の下で  $T$  を上げると  $p$  は大きくなる。定容熱容量  $C_V$  の定義式

$$C_V = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{iii})$$

と式 (i) を用いて

$$\frac{C_V}{T} = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

が得られる。理想気体のエントロピーは温度の上昇によって  $\boxed{\text{い}}$ 。

次に、 $T$  が一定の下でゴムひもに張力  $f$  を加えて伸長すると、伸長方向の長さ  $L$  は増大する。ゴムひもの伸長による体積変化が無視できるとすると、ゴムひもの伸長にともなう内部エネルギーの変化  $dU$  は次式で与えられる。

$$dU = \boxed{\text{オ}} \quad (\text{v})$$

さらに、式 (ii) を導いたのと同様にして

$$f = \boxed{\text{カ}} + T \boxed{\text{キ}} \quad (\text{vi})$$

が得られる。 $\boxed{\text{カ}} = 0$  と近似すると、 $f$  は  $T$  および  $S$  と  $L$  の関係により決定される。ゴムひものエントロピーは伸長によって  $\boxed{\text{う}}$ 。 $L$  を一定にしたまま温度を上げると、

$$-S = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_L \quad (\text{vii})$$

であるから、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L = \boxed{\text{ク}} \quad (\text{viii})$$

となり,  $f$  は  $\boxed{\text{え}}$  ことがわかる。ここで,  $A = U - TS$  である。また, 長さが一定のときのゴムひもの熱容量  $C_L$  は次式でエントロピーと関係づけられる。

$$\frac{C_L}{T} = \boxed{\text{ケ}} \quad (\text{ix})$$

ゴムひものエントロピーは温度の上昇によって  $\boxed{\text{お}}$ 。

問1 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{ケ}}$  に適切な数式を, 空欄  $\boxed{\text{あ}}$  ~  $\boxed{\text{お}}$  に「増加する」, 「減少する」, 「変化しない」のいずれか適切な語句を記入せよ。

問2 ゴムひもに一定の張力  $f$  を加えて伸長したまま温度  $T$  を上げると, 長さ  $L$  はどうなるか。理由とともに答えよ。必要であれば, 次の関係を用いよ。

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T dL + \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_L dT$$

問3 温度  $T$  が一定の下で理想気体の体積  $V$  が大きくなった場合とゴムひもの長さ  $L$  が増大した場合におけるエントロピー変化の違いについて統計力学的視点から説明せよ。