

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23年度入学資格試験問題

（平成22年8月23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 (7 0 点)

気体のエントロピー S の変化に関する以下の文章を読んで、問 1 ~ 問 3 に答えよ。気体定数を R とする。

工業的には、温度、圧力などが異なる気体を混合する場合が多いので、温度、圧力、体積の異なる 2 種類の理想気体を混合する場合のエントロピーの変化を、図 1 に示す過程に従って計算してみよう。

気体全体は断熱壁で囲まれており、気体全体の体積 V は一定であるとする。気体 1 と気体 2 はそれぞれ n_1 モルと n_2 モルから成り、同じ一定値の定容モル比熱 C_V をもつ。全体のモル数を $n = n_1 + n_2$ とし、気体 1 のモル分率を $x = n_1/n$ とする。最初、気体は固定された断熱壁で分離された状態 a (気体 1 : 温度 T_1 , 体積 V_1 , 圧力 p_1 , 気体 2 : 温度 T_2 , 体積 V_2 , 圧力 p_2) にある。仕切りを熱の透過のみを許す透熱壁にすると熱の交換が起きて状態 b (気体 1 : 温度 T , 体積 V_1 , 圧力 p'_1 , 気体 2 : 温度 T , 体積 V_2 , 圧力 p'_2) になる。その後、気体 1 , 2 の圧力が同じになるまで透熱壁を準静的に動かし状態 c (気体 1 : 温度 T , 体積 V'_1 , 圧力 p , 気体 2 : 温度 T , 体積 V'_2 , 圧力 p) にする。最後に壁を取り除くと混合が起こり、状態 d (温度 T , 体積 $V_1 + V_2$, 圧力 p) になる。

まず、過程 a→b では、気体 1 と気体 2 の内部エネルギーの変化の和 ア は イ となる。これから、気体の温度は $T =$ ウ となることがわ

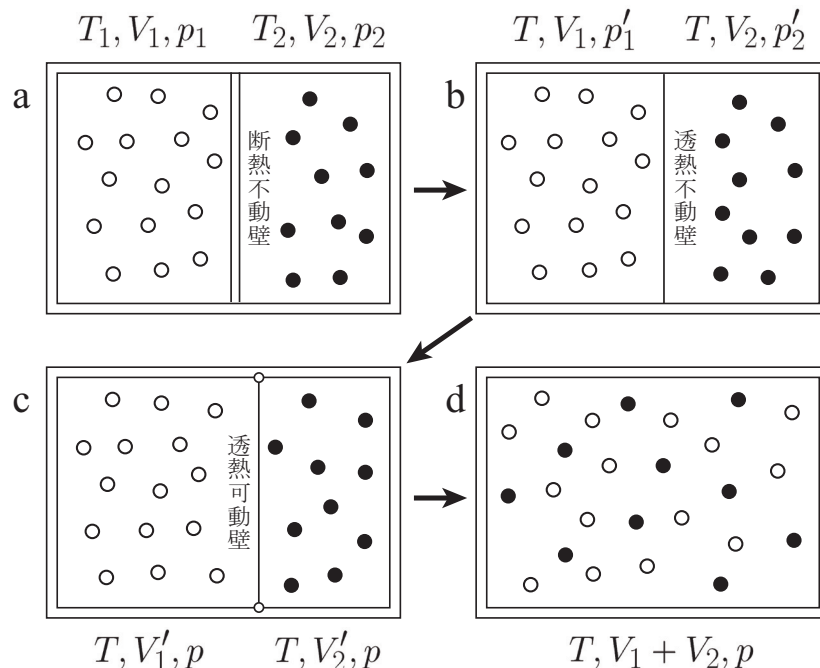


図 1: 2 種類の気体の混合

(次 頁 へ 続 く)

かる。従って、過程 $a \rightarrow b$ での気体 1 と気体 2 の温度変化によるエントロピーの変化の和は $\Delta S_{ab} =$ となる。

状態 c での気体 1, 2 の体積は全体の体積 V を用いるとそれぞれ $V'_1 =$, $V'_2 =$ と書けるので、過程 $b \rightarrow c$ での準静的定温体積変化による気体 1, 2 のエントロピー変化の和は $\Delta S_{bc} =$ となる。

過程 $c \rightarrow d$ は、定温、定圧での気体の混合なので、混合前後のエントロピーの変化は、各気体を別々に単独で、体積 V'_1, V'_2 から最後の体積 $V_1 + V_2$ まで、定温で準静的に膨張させたときのエントロピーの変化の和に等しい。従って、混合によるエントロピーの変化は $\Delta S_{cd} =$ と書ける。

問 1 空欄 \sim の部分に適切な数式または数値を記入せよ。数式は、 $V_1, V_2, T_1, T_2, V, x, n, C_V, R$ のみを用いて表せ。ただし、 では T を用いてよい。

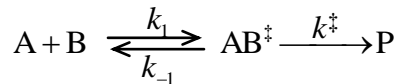
問 2 過程 $a \rightarrow b$ でエントロピーは増加するか、減少するか。特に、簡単な等モル量 ($n_1 = n_2$) の場合について、上記の ΔS_{ab} を用いて示せ。

問 3 モル分率 x の関数として過程 $c \rightarrow d$ での上記のエントロピーの変化 ΔS_{cd} のグラフの概略を図示せよ。また、 ΔS_{cd} の最大値、最小値を求め、グラフ上に値を示せ。

問題 II (70点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、物質 X の濃度を $[X]$ ，ボルツマン定数を k_B ，気体定数を R ，プランク定数を h とする。

遷移状態理論（活性複合体理論）を用いて、気相や液相における2分子反応を考察しよう。物質 A と物質 B が、以下のように活性複合体 AB^\ddagger を経由して反応するものとする。なお、断らない限り各物質は理想的に振る舞うものとする。



ここで、各素反応の反応速度定数を k_1 ， k_{-1} ， k^\ddagger とする。このとき、各物質の濃度の時間変化は次式で表される。

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{ア}}$$

$$\frac{d[AB^\ddagger]}{dt} = \boxed{\text{イ}}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \boxed{\text{ウ}}$$

この理論では前駆平衡（ $d[A]/dt = d[B]/dt = 0$ ）を仮定する。従って、活性複合体の濃度 $[AB^\ddagger]$ ならびに正味の反応速度定数 k_2 （ただし、 $d[P]/dt = k_2[A][B]$ で定義される）は、平衡定数 $K_c^\ddagger (= k_1/k_{-1})$ を用いて以下のように表される。

$$[AB^\ddagger] = \boxed{\text{エ}} \times [A][B]$$

$$k_2 = k^\ddagger \times \boxed{\text{エ}}$$

次に、統計力学で考察しよう。A, B, AB^\ddagger の単位体積あたりの分子分配関数をそれぞれ q_A, q_B, q^\ddagger ，反応系 A+B と活性複合体 AB^\ddagger の最低エネルギー準位の差を ϵ_0 とすると、

$$K_c^\ddagger = \boxed{\text{オ}}$$

となる。また、 k^\ddagger は、活性複合体が遷移状態を越える頻度であり、反応座標に沿った振動数 ν^\ddagger に等しいとする。

$$k^\ddagger = \nu^\ddagger$$

さらに、活性複合体の分子分配関数を、この反応座標に沿った振動の自由度の分配関数 q_v^\ddagger とその他の項 $q^{\ddagger'}$ に分割すると、次式のように表すことができる。

$$q^\ddagger = \boxed{\text{カ}}$$

ここで、 q_v^\ddagger に対して一次元の調和振動を仮定すると、絶対温度を T として、

$$q_v^\ddagger = \frac{1}{1 - \exp(-h\nu^\ddagger/k_B T)} \approx \boxed{\text{キ}} \quad (\text{ただし, } \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} \ll 1 \text{ のとき})$$

となり、これより、次のアイリングの式が得られる。

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \times \bar{K}_c^\ddagger, \quad \bar{K}_c^\ddagger = \boxed{\text{ク}} \quad (\text{i})$$

反応系ならびに活性複合体の分子分配関数を見積もることができれば、反応速度定数が計算可能となる。

(次頁へ続く)

実験結果との対比のためには、(i)式は熱力学的に拡張されて利用されることが多い。 \bar{K}_c^\ddagger は反応に関わる1つの自由度を欠いたものであるが、一種の平衡定数とみなしうる。この時、(i)式に対応する仮想的な活性複合体の活性化エンタルピーを ΔH^\ddagger 、活性化エントロピーを ΔS^\ddagger とすると、

$$k_2 = \boxed{\text{ケ}}$$

と表される。

次に、 $E_a = RT^2(d \ln k_2 / dT)$ で定義されるアレニウスの活性化エネルギー E_a およびそれ以外の因子(頻度因子) A を求めてみよう。(i)式より、活性化過程での内部エネルギーの増加分 ΔU^\ddagger を用いて E_a は次式となる。

$$E_a = \boxed{\text{コ}}$$

したがって、二分子気体反応では、

$$E_a = \Delta H^\ddagger + \boxed{\text{い}} \times RT, \quad A = \boxed{\text{サ}}$$

溶液反応では、

$$E_a = \Delta H^\ddagger + \boxed{\text{ろ}} \times RT, \quad A = \boxed{\text{シ}}$$

となる。

以上、理想系の取り扱いを検討してきた。理想溶液から外れる、例えば、電荷数が z_A と z_B からなるイオン種AとBの反応においては、活性複合体の平衡定数は濃度ではなく活量を用いなければならず、活量係数の補正が必要となる。A, B, AB^\ddagger の活量係数をそれぞれ $\gamma_A, \gamma_B, \gamma^\ddagger$ とすると、

$$k_2 = \frac{k_B T}{h} \times \bar{K}_c^\ddagger \times \boxed{\text{ス}}$$

となる。デバイ-ヒュッケル極限法則を適用すると、25°Cの水溶液では、反応速度定数 k_2 のイオン強度 I の依存性は次式となる。

$$\log \frac{k_2}{k_{2(I \rightarrow 0)}} = 1.018 \times \boxed{\text{セ}}$$

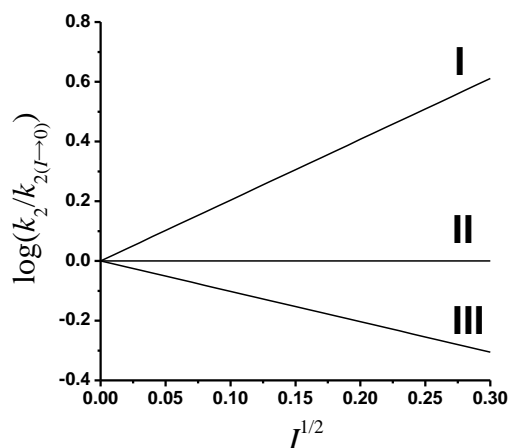
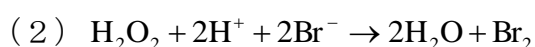
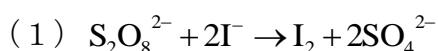
なお、 $k_{2(I \rightarrow 0)}$ は $I \rightarrow 0$ の極限における反応速度定数を表す。

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{セ}}$ に適切な数式を、また、 $\boxed{\text{い}}$ と $\boxed{\text{ろ}}$ に適切な数値を記入せよ。

問2 活性化エントロピー ΔS^\ddagger の起源について簡単に説明せよ。

問3 デバイ-ヒュッケル極限法則の適用条件について簡単に説明せよ。

問4 次のイオン反応において、塩添加によりイオン強度を変化させた時に予想される反応速度定数の変化を右図のI~IIIより選択し、その理由を簡単に述べよ。



問題III (60点)

核磁気共鳴に関する以下の文章を読んで、問1～問7に答えよ。必要であれば解答にはプランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ の記号ならびに数値を使用してよい。また、電気素量 e , プロトン質量 m_p の記号を使用してよい。

プロトン (水素の原子核 ¹H) の磁気モーメント p_N は

$$p_N = g_N \mu_N I$$

で表される。ここで、 $g_N = 5.59$ は核¹Hのg因子、 $\mu_N = \boxed{\text{A}}$ $= 5.05 \times 10^{-27}$ J T⁻¹ は核磁子 (Tは磁束密度の単位テスラである)、 I はプロトンのスピン量子数で $I = \boxed{\text{ア}}$ の値をもつ。核磁子はボーア磁子 μ_B の $\boxed{\text{イ}}$ 分の1の大きさをもつ。

プロトンを磁束密度 B_0 の一定磁場中におくと、磁気モーメントが磁場の方向の周りに歳差運動することにより核のエネルギー準位は2つに分裂し、それらのエネルギー間隔は $\Delta E = \boxed{\text{B}}$ となる。試料を周波数 ν の電磁放射線にさらすと、このエネルギー間隔が共鳴条件 $\boxed{\text{C}} = \boxed{\text{B}}$ を満たすときに放射線と共鳴するようになる。プロトンの場合、 $B_0 = 1$ Tの磁場ではエネルギー間隔は $\Delta E = \boxed{\text{ウ}}$ J, 共鳴周波数は $\nu = \boxed{\text{エ}}$ Hz となる。

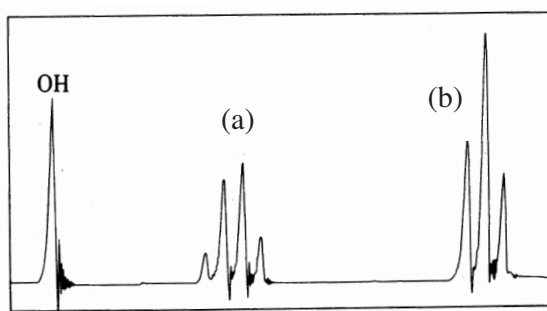


図1: 室温におけるエタノールの¹H NMR スペクトル。横軸は磁場 B_0 の強さを無次元化したものを表す。

(次頁へ続く)

図1はエタノール (C_2H_5OH) を試料として、磁場 B_0 を 0.7 T の近傍 $\pm 200\mu T$ の範囲で変化させた際に現れる受信器の電圧の共鳴ピークを表すスペクトルである。エタノール分子中の異なった位置にあるプロトンがそれぞれ B_0 の特定の値のところ共鳴ピークを生じさせる。CH₂ 基の中のプロトンは図の オ のピークに対応する。ピーク (a) が4つの微細ピークに、ピーク (b) が3つの微細ピークに分裂しているのは、一組のプロトンの磁気モーメントと他の組のプロトンとの相互作用によって生じるもので、カ と呼ばれる。ピーク (a) の4つの微細ピークの面積比 (共鳴の強度比) は、理想的には左から キ : ク : ケ : コ となっているはずである。左端の OH 基中のプロトンの共鳴ピークが分裂していないのは、このプロトンが サ いるからである。

問1 上記文中の A~C に適切な数式を記入せよ。

問2 上記文中のア~サに適切な数値、記号または語句を記入せよ。イ、ウ、エの数値については有効数字2桁で解答せよ。

N 個の互いに等価で独立なプロトンを絶対温度 T (磁束密度の単位 T と混同しないこと) の熱浴中に置き、磁束密度 B_0 の一定磁場をかけた。

問3 磁気モーメントが磁場に平行な向きをとるプロトンの平均占有数 N_+ はどのように表せるか。ボルツマン分布を考慮して、上記のエネルギー間隔 ΔE の記号を用いて答えよ。

問4 磁気モーメントが磁場に反平行な向きをとるプロトンの平均占有数 N_- はどのように表せるか。同じく上記のエネルギー間隔 ΔE の記号を用いて答えよ。

問5 各エネルギー準位に対するプロトンの平均占有数の差 $N_+ - N_-$ は絶対温度 T が室温付近の場合、近似的にどのように表せるか答えよ。

問6 これらの結果から2準位間の遷移強度は印加磁場の磁束密度 B_0 と絶対温度 T にどのように依存するか答えよ。

問7 $B_0 = 1T$ とすると、この系の熱容量 C が最大値をとる絶対温度 T はいくらか。熱運動のエネルギーと準位間隔 ΔE を比較することにより、およその値を有効数字1桁で推定せよ。