

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

2024年度入学資格試験問題

（2023年8月21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15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 (50点)

圧縮因子に関する以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。

実在気体の理想気体からのずれを表す目安として圧縮因子 z は以下のように与えられる。

$$z = \frac{pV}{nRT} \quad (\text{i})$$

ここで、 p 、 V 、 n 、 T はそれぞれ気体の圧力、体積、モル数、絶対温度、 R は気体定数である。理想気体では $z = 1$ となる。圧縮因子を密度 ρ ($\equiv n/V$) のべき級数に展開すると

$$z = 1 + A_2(T)\rho + A_3(T)\rho^2 + \dots \quad (\text{ii})$$

と表され、係数 $A_2(T)$ 、 $A_3(T)$ はそれぞれ第2、第3密度ビリアル係数と呼ばれる。また、圧縮因子を圧力 p のべき級数に展開すると

$$z = 1 + B_2(T)p + B_3(T)p^2 + \dots \quad (\text{iii})$$

と表され、係数 $B_2(T)$ 、 $B_3(T)$ はそれぞれ第2、第3圧力ビリアル係数と呼ばれる。
①密度ビリアル係数と圧力ビリアル係数の間には次の関係がある。

$$B_2(T) = \frac{A_2(T)}{RT} \quad (\text{iv})$$

$$B_3(T) = \frac{A_3(T) - A_2(T)^2}{(RT)^2} \quad (\text{v})$$

実在気体の圧縮因子について考察するため、簡単なモデルとして、以下の状態方程式にしたがうファン・デル・ワールス気体を考えよう。

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2} \quad (\text{vi})$$

ここで、 a 、 b はそれぞれ引力相互作用、排除体積効果を表す正の定数である。ファン・デル・ワールス気体の $A_2(T)$ 、 $A_3(T)$ はそれぞれ以下のように表される。

$$A_2(T) = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{vii})$$

$$A_3(T) = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{viii})$$

(次頁へ続く)

ボイル温度は $T_B = \text{ウ}$ となる。

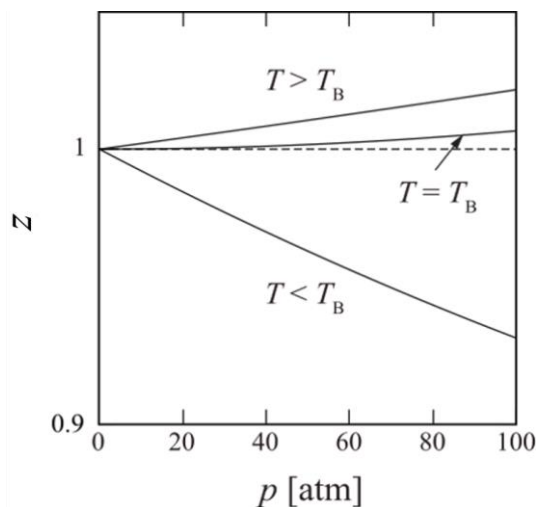


図 1 : 異なる 3 つの温度におけるファン・デル・ワールス気体の圧縮因子の圧力依存性

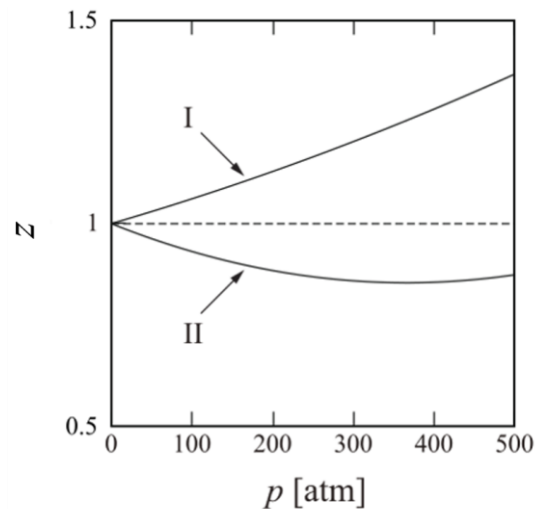


図 2 : 温度 400 K の 2 種類の気体の圧縮因子の圧力依存性

図 1 は、異なる 3 つの温度におけるファン・デル・ワールス気体の圧縮因子の圧力依存性を示している。いずれの温度においても圧縮因子は低圧極限 ($p \rightarrow 0$) で理想気体の値に一致するが、その勾配 $(\partial z / \partial p)_T$ はボイル温度を境にして、温度上昇により負から正へと変化する。

図 2 は、温度 400 K の 2 種類の気体について、ファン・デル・ワールス状態方程式を用いて圧縮因子を圧力ビリアル展開の圧力 p の 2 次項までを考慮した近似式により計算したものである。気体 A, B のそれぞれの定数 a , b を表 1 に示す。

表 1 ファン・デル・ワールス係数

| 気体 | a [atm L ² mol ⁻²] | b [L mol ⁻¹] |
|----|---|----------------------------|
| A | 0.242 | 0.0265 |
| B | 2.27 | 0.0431 |

(次頁へ続く)

次に、圧縮因子と等温圧縮率の関係について考えよう。圧縮因子と等温圧縮率との間には次の関係式が成り立つ。

$$\frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial p} \right)_T = -(\kappa_T - \kappa_T^{\text{id}}) \quad (\text{ix})$$

ここで、等温圧縮率 κ_T は以下のように定義される。

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (\text{x})$$

κ_T^{id} は理想気体の等温圧縮率である。

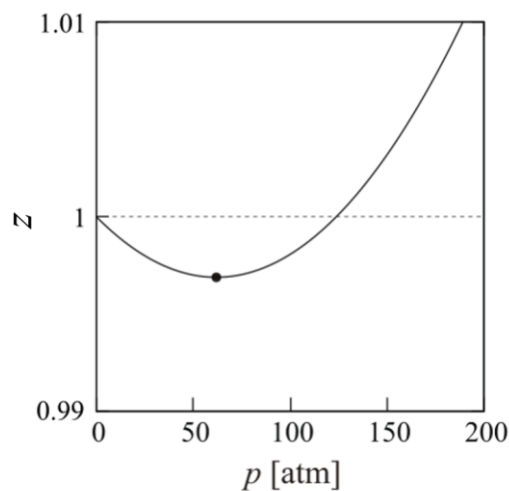


図3：ファン・デル・ワールス気体の温度 $0.8T_B$ における圧縮因子の圧力依存性

図3はあるファン・デル・ワールス気体の温度 $0.8T_B$ における圧縮因子の圧力依存性を示す。黒丸は等温線上で $(\partial z / \partial p)_T = 0$ となる点である。関係式(ix)より、 $(\partial z / \partial p)_T = 0$ となる点より高圧側ではファン・デル・ワールス気体は理想気体よりも エ ことがわかる。低圧側ではその逆となる。

問1 文中の空欄 ア ～ ウ に当てはまる適切な数式を答えよ。

問2 下線部①について、関係式(iv), (v)を導出せよ。

(次頁へ続く)

問 3 下線部②となる理由を，以下の圧縮因子の圧力ビリアル展開の近似式を用いて説明せよ。

$$z \approx 1 + B_2(T)p \quad (p \ll 1) \quad (\text{xi})$$

問 4 気体 A, B のそれぞれのボイル温度を有効数字 3 桁で求め，図 2 の等温線 I, II がそれぞれ気体 A, B のどちらに対応するか，理由とともに答えよ。気体定数は $R = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とする。

問 5 圧縮因子と等温圧縮率に関する以下の問い (1) ~ (3) に答えよ。

(1) 状態方程式 $pV = nRT$ にしたがう理想気体の等温圧縮率 κ_T^{id} を求めよ。

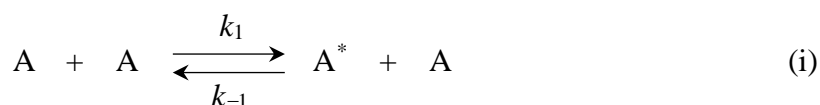
(2) 関係式(ix)を導出せよ。

(3) 文中の空欄 に当てはまる適切な字句を「圧縮しやすい・圧縮しにくい」の中から選び，その理由を述べよ。

問題 II (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、反応時間を t 、物質 X のモル濃度を $[X]$ で表す。また、反応式の矢印に付随する k_i はその素反応の速度定数を表す。

物質 A から物質 B が生成する気体反応 $A \xrightarrow{k} B$ ($k: d[B]/dt = k[A]$ で定義される見かけの反応速度定数) について考える。単純な単分子反応であれば1次反応速度式に従い、半減期 τ は初期濃度に依存しない。しかしながら、実際にはしばしば τ および反応次数は濃度すなわち分圧に依存する。これは、次に示すように、①衝突による活性化・不活性化を考慮した反応機構により理解される。



ここで、 A^* は、衝突により生成する高エネルギー状態（活性化状態）の A を表し、その濃度に関する微分反応速度式は次式で与えられる。

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

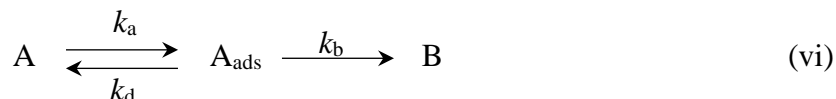
定常状態近似 ($d[A^*]/dt = 0$) が成立する場合、定常状態における A^* の濃度と見かけの速度定数 k は次式となる。

$$[A^*] = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{iv})$$

$$k = \boxed{\text{ウ}} \quad (\text{v})$$

よって、濃度の十分に高い状態（高圧極限）では $d[B]/dt = \boxed{\text{エ}}$ となり $\boxed{\text{オ}}$ 次反応を、濃度の十分に低い状態（低圧極限）では $d[B]/dt = \boxed{\text{カ}}$ となり $\boxed{\text{キ}}$ 次反応を予測し、反応次数が圧力に依存することを説明する。

このように衝突による活性化・不活性化が重要となる理由のひとつは、反応の活性化エネルギーが大きいことによる。そこで、触媒の添加が反応促進の有効な手段となる。これを理解すべく、表面触媒作用により、上記反応が次の反応機構で進行すると考える。



ここで、 A_{ads} は触媒に吸着した A を表す。このとき、B の生成速度は次式で与えられる。

$$\frac{d[B]}{dt} = k_b [A_{\text{ads}}] = k_b \theta \sigma_0 \quad (\text{vii})$$

(次頁へ続く)

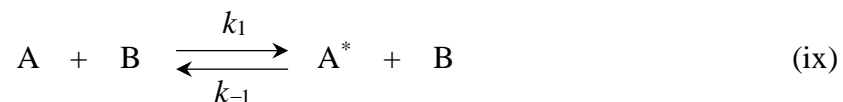
ここで、 σ_0 は触媒の全吸着サイト濃度、 θ は被覆率である。なお、 $[A_{\text{ads}}]$ は吸着した A の量を系の体積で割った値、 σ_0 は全吸着サイトのモル数を系の体積で割った値である。式(vi)において、②吸着平衡を保ちながら B を生成する反応が進行し、③そのときの被覆率 θ が次式のラングミュア等温式に従うとする。

$$\theta = \frac{K_c[A]}{1+K_c[A]} \quad (\text{viii})$$

ただし、 $K_c = k_a/k_d$ である。このとき、高圧極限では $d[B]/dt = \text{ク}$ となり ケ 次反応を、低圧極限では $d[B]/dt = \text{コ}$ となり サ 次反応を予測し、この触媒反応での反応次数の圧力依存性を説明する。

問1 ア ~ サ に適切な数式または数値を記入せよ。

問2 下線部①に関して、式(i)の反応に加えて、式(ix)に示す生成物 B による活性化・不活性化が起こる場合を考えよう。ただし、両者の活性化・不活性化の反応速度定数は等しいとする。



このとき、低圧極限において以下の (1), (2) となることをそれぞれ数式を用いて示せ。ただし、B の初期濃度 $[B]_0$ は 0 とする。

- (1) A の減少速度は $[A]$ に関して 1 次反応となること
- (2) 半減期 τ が初期濃度 $[A]_0$ に依存すること

問3 下線部②について、吸着平衡を保ちながら、B を生成する反応が進行する条件を述べよ。

問4 下線部③について、下記の問いに答えよ。

- (1) ラングミュアの吸着モデルに用いられている仮定を 3 つ述べよ。
- (2) ラングミュア等温式 (式(viii)) を導け。

問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

質量 m_e の電子に対するシュレーディンガー方程式は、波動関数を ψ とすると、極座標における原点からの距離 r 、余緯度 θ 、方位角 ϕ を用いて以下のように表せる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \psi + V\psi = E\psi \quad (\text{i})$$

ここで、 $\hbar = h/2\pi$ (h はプランク定数)、 V はポテンシャルエネルギー、 E は全エネルギーである。角運動量演算子 $\hat{\mathbf{L}}$ を用いると以下のようにより簡単にかける。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \right) \psi + V\psi = E\psi \quad (\text{ii})$$

まず、水素原子における電子の動径方向の運動を考えるため V をクーロンポテンシャルとする。波動関数 ψ を動径波動関数 $R(r)$ と球面調和関数 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ の積で表し、 $\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m} = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}$ の関係を代入して両辺から $Y_{l,m}$ を除き、 $rR(r) = u(r)$ と置くと、

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} u(r) + \left(\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) u(r) = Eu(r) \quad (\text{iii})$$

が得られる。ここで、 l は方位量子数、 m は磁気量子数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。式(iii)について第二項の大括弧内を実効的なポテンシャルエネルギーとみなせば、以下に示す x 軸上での質量 m_e の電子に対する一次元のシュレーディンガー方程式と同等であることが分かる。ここで、 $\psi(x)$ は波動関数、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギーである。

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{iv})$$

つぎに、式(i)について半径を $r = a$ 、余緯度を $\theta = \pi/2$ に固定した二次元 xy 平面の円周上での運動について考える。この運動は方位角のみの関数となるので、波動関数は $\psi(\phi)$ 、ポテンシャルエネルギーは $V(\phi)$ とかけ、全エネルギー E を用いて

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e a^2} \frac{d^2}{d\phi^2} \psi(\phi) + V(\phi)\psi(\phi) = E\psi(\phi) \quad (\text{v})$$

とかける。この式も一次元のシュレーディンガー方程式と同等である。したがって、動径方向の運動や二次元平面の円周上での運動も一次元の運動と同等の微分方程式で記述でき、境界条件やポテンシャルによって異なる波動関数を与えることが分かる。

なお、式(iii)について適切な境界条件のもとで微分方程式を解くと、エネルギー E は正の整数である主量子数 n を用いて次式で与えられる。

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (\text{vi})$$

(次頁へ続く)

- 問 1** (1) 一次元での運動を表す式(iv)において、領域 $0 < x < a$ では $V(x) = 0$ 、それ以外の領域では $V(x) = \infty$ としたときのエネルギー E は、正の整数 n を用いて次式で与えられることを導け。

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m_e a^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{vii})$$

- (2) 二次元平面の円周上での運動を表す式(v)において、 $V(\phi) = 0$ ならびに周期的境界条件 $\psi(\phi) = \psi(\phi + 2\pi)$ を満たすとき、エネルギー E は整数 m を用いて次式で与えられることを導け。

$$E_m = \frac{m^2 \hbar^2}{2m_e a^2} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{viii})$$

- 問 2** **問 1** において、一次元の運動では基底状態のエネルギーはゼロでない有限の値を有するのに対して、二次元平面の円周上での運動では基底状態のエネルギーはゼロとなる。この違いを不確定性原理の観点から説明せよ。

- 問 3** 式(iii)において、領域 $0 < r < a$ では $V(r) = 0$ 、それ以外の領域では $V(r) = \infty$ としたときの電子の運動を考える。これは半径 $r = a$ の球状の金属ナノ粒子の電子物性を扱うモデルとみなせる。 $l = 0$ の場合について、動径波動関数 $R(r)$ を導出せよ。

- 問 4** 水素原子における電子の動径方向の運動を表す式(iii)の実効的なポテンシャルエネルギー $V_{\text{eff}}(r)$ は次式で与えられる。

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{ix})$$

式(ix)と式(vi)をもとに、同じ主量子数 n に対して方位量子数 l が増加すると平均軌道半径 $\langle r \rangle$ が減少する理由を説明せよ。

問題 IV (50点)

一成分系における温度変化による相転移に関する下記の問1～問4に答えよ。ただし、内部エネルギーを U 、ギブズエネルギーを G 、エントロピーを S 、エンタルピーを H 、圧力を p 、体積を V 、気体定数を R 、絶対温度を T と表す。 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とせよ。

相転移の次数 n に関するエーレンフェストの分類によると、相転移点において G の 次以下の が連続的に変化し、 次の が不連続に変化する時、 n 次の相転移とよぶ。

G の定義式 $G =$ の微分より $dG =$ と表されるので、次の熱力学の基本式

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

を用いて、

$$dG = \text{ } \quad (\text{ii})$$

を得る。これより、 G の微分として S に対する次式を得る。

$$S = \text{ } \quad (\text{iii})$$

これより、 次の相転移点において S が不連続に変化することがわかる。

また、 H の定義式 $H =$ の微分より $dH =$ と表されるので、式 (i) を用いて、

$$dH = \text{ } \quad (\text{iv})$$

を得る。式 (iv) と定圧比熱 $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ を用いて、

$$C_p = \text{ } \quad (\text{v})$$

を得る。式 (iii) を考慮することにより、 G の微分として C_p に対する次式を得る。

$$C_p = \text{ } \quad (\text{vi})$$

これより、 次の相転移点において C_p が不連続に変化することがわかる。

(次頁へ続く)

問1 ~ に適当な語句，式，および数値を入れよ。

問2 純物質を常圧下で冷却していくと液体，結晶状態，ガラス状態，過冷却液体などの状態を取る場合がある。図1は純物質の H の温度依存性を模式的に示したものである。

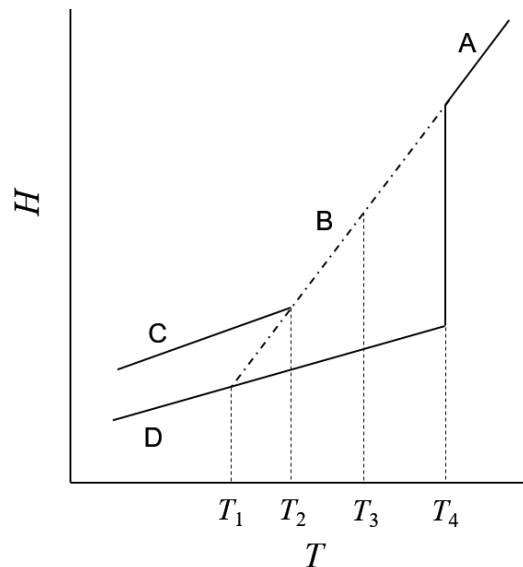


図1：純物質の H の温度依存性の模式図

- (1) A ~ D のいずれが液体，結晶状態，ガラス状態，過冷却液体に対応するかを述べよ。
- (2) 融点 T_m に対応する温度が $T_1 \sim T_4$ のどれにあたるかを述べよ。さらに，何次の相転移であるかを理由とともに述べよ。
- (3) ガラス転移点 T_g に対応する温度が $T_1 \sim T_4$ のどれにあたるかを述べよ。さらに，エーレンフェストの分類に基づき，何次の相転移とみなせるかを理由とともに述べよ。

(次頁へ続く)

問3 示差走査熱量測定 (DSC) においては試料の温度を一定の速度で変化させていく際の単位時間あたりに出入りする熱エネルギー量を計測する。図2は吸熱量を縦軸の正の向きに取った場合の温度上昇時の DSC 曲線の模式図を示す。

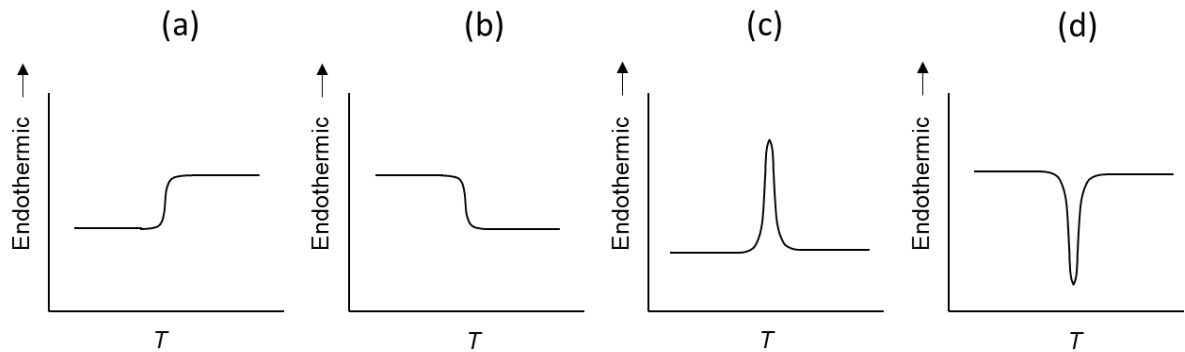


図2 : DSC 曲線の模式図

- (1) ガラス転移, 結晶の融解に対応する図を(a)~(d)から選び, その理由を述べよ。
- (2) 結晶性高分子においては, ガラス状態にある高分子の温度を T_g 以下から T_m 以上まで上げたときに T_g と T_m のあいだで結晶化することがある。結晶化に対応する図を(a)~(d)から選び, DSC 曲線がそのようになる理由を述べよ。
- (3) 問2の図1を参考にして, (2)の高分子の温度を T_g 以下から T_m 以上まで上げたときの H の辿る経路を解答欄の図中にわかるように書き込め。

(次頁へ続く)

問 4 純粋な結晶性高分子に少量の低分子量の物質が混入することにより、結晶融点が T_m° から T_m に変化した。この時の T_m° と T_m は次の関係式で表されることが知られている。

$$\frac{RX}{\Delta H_u} = \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} \quad (\text{vii})$$

ここで、 ΔH_u は高分子繰り返し単位 1 モルあたりの結晶融解エンタルピーを、 X は繰り返し単位と低分子量物質の合計量（モル）に対する低分子量物質のモル分率を表す。

高分子の末端が低分子量物質と同様にはたらき、 T_m を低下させることがある。 ΔH_u が $1.57 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ 、 T_m° が 79.5°C である直鎖高分子の T_m が 76.5°C となった。高分子の両末端が T_m を低下させたと考え、この高分子の重合度を有効数字 2 桁で計算せよ。計算の過程を含めて答えよ。

問題 V (50 点)

高分子液体の粘弾性に関する以下の文章を読んで、問 1～問 6 に答えよ。ただし、対数は常用対数を用いることとする。

粘弾性測定法の 1 つである動的粘弾性測定では、物質に振幅 γ_0 のずりひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ (ω は角周波数, t は時間) を加えたときに生じる応力を観測する。粘弾性体である高分子液体の場合、生じる応力 $\sigma(t)$ は振幅を σ_0 , 位相差を δ として

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{i})$$

で表される。式(i)を書き換えると

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t \quad (\text{ii})$$

となり、右辺第 1 項と第 2 項の係数を用いて 2 つの弾性率 $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ が次式で定義される。

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0}, \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0} \quad (\text{iii})$$

一方、流動測定では、一定速度 $\dot{\gamma}$ のずりひずみを物質に加える。静止した高分子液体に $\dot{\gamma}$ のひずみを加えると、応力は十分な長時間域において一定値 σ_∞ に達し、定常流粘度 η_∞ が

$$\eta_\infty = \sigma_\infty / \dot{\gamma} \quad (\text{iv})$$

で与えられる。さらに η_∞ を $\dot{\gamma}$ の関数とみると、 $\eta_\infty(\dot{\gamma})$ は $\dot{\gamma}$ の小さい領域では一定値となり、その値はゼロずり粘度 η_0 と呼ばれる。 $\dot{\gamma}$ がさらに増加すると $\eta_\infty(\dot{\gamma})$ は低下する。例として、図 1 に高分子液体 A の温度 $T = 413 \text{ K}$ における η_∞ と $\dot{\gamma}$ の関係を表す両対数プロットを示す。また $\eta_\infty(\dot{\gamma})$ は動的粘弾性測定から得られる動的粘度

$$\eta'(\omega) = G''(\omega) / \omega \quad (\text{v})$$

と関係が深く、 $\omega = \dot{\gamma}$ の点で比較すると ω と $\dot{\gamma}$ が小さい領域では $\eta'(\omega)$ と $\eta_\infty(\dot{\gamma})$ はほぼ一致する。

高分子液体の粘弾性に対する温度の効果は、温度-時間換算則として知られている。 $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の温度-時間換算則は、 ω 軸に沿った移動因子 a_T および強度換算因子 b_T を用いて次式で表すことができる。

$$G'(\omega; T) = b_T G'(\omega a_T; T_r), \quad G''(\omega; T) = b_T G''(\omega a_T; T_r) \quad (\text{vi})$$

(次頁へ続く)

ここで T_r は基準温度である。多くの高分子液体について、 a_T の温度依存性は以下の WLF 式で表されることが知られている。

$$\log a_T = -\frac{C_1(T-T_r)}{C_2+(T-T_r)} \quad (\text{vii})$$

ここで C_1 , C_2 は T_r に依存する定数である。表 1 に $T_r = 413 \text{ K}$ としたときの高分子液体 A の a_T の温度依存性を示す。

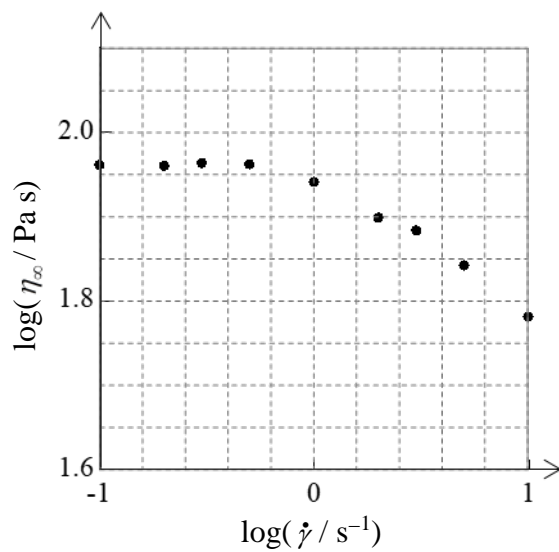


表 1 高分子液体 A の a_T の温度依存性

| T / K | a_T |
|----------------|-----------------------|
| 373 | 1.49×10^3 |
| 393 | 3.94×10^1 |
| 413 | 1 |
| 433 | 8.22×10^{-2} |
| 453 | 1.35×10^{-2} |

図 1 : 高分子液体 A の温度 413 K における η_∞ と $\dot{\gamma}$ の関係

問 1 式(i)について, δ の範囲を答えよ。

問 2 2つの弾性率 $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ の名称を答えよ。

問 3 図 1 より高分子液体 A の 413 K における η_0 の値を求めよ。

問 4 式(vi)にならって $\eta'(\omega)$ の温度-時間換算則を表せ。導出過程も示すこと。

問 5 表 1 の a_T の温度依存性が WLF 式で表されるとして, 式(vii)に基づいた図を作成し, C_1 と C_2 を求めよ。

問 6 $\eta'(\omega) = \eta_\infty(\dot{\gamma})$, $b_T = 1$ であるとき, 高分子液体 A の 383 K における η_0 の値を求めよ。