

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26年度入学資格試験問題

（平成25年8月26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11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下さい。

（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。

純物質の二つの相（相Iと相IIとする）の相境界上の点A（温度を T ，圧力を p とする）と，そこからわずかに離れたところにある相境界上の別の点A'（温度を $T+dT$ ，圧力を $p+dp$ とする）での化学ポテンシャルを考えると

$$\mu_I(T, p) = \mu_{II}(T, p) \quad (\text{i})$$

$$\mu_I(T+dT, p+dp) = \mu_{II}(T+dT, p+dp) \quad (\text{ii})$$

が成り立つ。ただし， μ_I と μ_{II} は，それぞれ相Iと相IIの化学ポテンシャルである。

(i)，(ii)式より， $d\mu_i$ ($i=I, II$) を $d\mu_i = \mu_i(T+dT, p+dp) - \mu_i(T, p)$ とすると

$$d\mu_{II} - d\mu_I = 0 \quad (\text{iii})$$

となる。相 i ($i=I, II$) のモル体積とモルエントロピーを各々， $V_{i,m}$ ， $S_{i,m}$ とすると，それらは相 i の化学ポテンシャル μ_i と

$$\boxed{\text{ア}} = -S_{i,m}$$

$$\boxed{\text{イ}} = V_{i,m}$$

という関係にあるので，これらを用いると(iii)式は

$$\boxed{\text{ウ}} = 0$$

と書ける。相 i ($i=I, II$) のモルエンタルピー $H_{i,m}$ を用いて

$$\Delta H = H_{II,m}(T, p) - H_{I,m}(T, p)$$

とし， ΔS と ΔV も同様に

(次頁へ続く)

$$\Delta S = S_{\text{II},m}(T, p) - S_{\text{I},m}(T, p)$$

$$\Delta V = V_{\text{II},m}(T, p) - V_{\text{I},m}(T, p)$$

とすると, (iii)式は

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

と書き換えることができる。ここで, $\Delta S = \boxed{\text{エ}}$ を用いた。上の式中の ΔH は定圧下でのモル転移熱であり, これがどのように温度に依存するかについては, 相境界上での $d(\Delta H)/dT$ を調べればわかる。 $d(\Delta H)$ を

$$d(\Delta H) = \Delta H(T + dT, p + dp) - \Delta H(T, p)$$

とおくと, $d(\Delta H)/dT$ は

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT}$$

となるが, 右辺の二つの偏微分については

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p + \Delta V \quad (\text{iv})$$

となる。ただし, ΔC_p は, $\Delta C_p = C_{p,m}(\text{II}) - C_{p,m}(\text{I})$ で決まる相 II のモル定圧熱容量 ($C_{p,m}(\text{II})$) と相 I のそれ ($C_{p,m}(\text{I})$) との差である。気体-液体相転移や気体-固体相転移の場合には, 相 II を気相とみなせば, $\Delta V = V_{\text{II},m} - V_{\text{I},m} \cong V_{\text{II},m}$ と近似でき, さらに気体を理想気体と仮定すれば

(次頁へ続く)

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \quad (\text{v})$$

となる。

問 1 ～ に適切な数式を入れよ。

問 2 多くの物質の固体－液体相転移の相境界については $dp/dT > 0$ となるが、水の固体－液体相転移では超高压下でない限り dp/dT は負になる。この理由を簡潔に説明せよ。

問 3 下記の表はいくつかの化合物について 1 bar での気体－液体相転移温度 (T_{tr}) と標準モル蒸発エントロピー $\Delta_{vap}S^\circ$ をまとめたものである。水以外の物質の $\Delta_{vap}S^\circ$ はほぼ一定 (約 $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) になっているが、水の $\Delta_{vap}S^\circ$ は他の化合物の値よりもかなり大きくなっている。この理由を簡潔に述べよ。

化合物	$T_{tr} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{vap}S^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$
四塩化炭素	76.7	85.8
シクロヘキサン	80.7	85.1
ベンゼン	80.1	87.2
水	100.0	109.1
硫化水素	-60.4	87.9

問 4 以下の式

$$\left(\frac{\partial S_{i,m}}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V_{i,m}}{\partial T} \right)_p$$

を用いて、(iv)式が成り立つことを示せ。

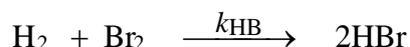
問 5 気体－液体相転移に対して、 $\Delta V = V_{II,m} - V_{I,m} \cong V_{II,m}$ と近似し、気体は理想気体と仮定すれば、 $d(\Delta H)/dT$ は(v)式のようになることを示せ。

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。

ある種の反応では、反応中間体が一つの素反応で消費されるが、別の素反応で同じ中間体が生成され、それがさらに次の反応を引き起こす。この過程の繰り返りで連続して進行する化学反応を連鎖反応という。

連鎖反応の典型的な例として、水素分子と臭素分子から臭化水素分子が生成する反応がある。全体の反応は、次の反応式で表される。



この反応の速度式は

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{a[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{b + [\text{HBr}][\text{Br}_2]^{-1}} \quad (\text{i})$$

という式で表されることが実験的に示された。ここで a と b は定数であり、時間を t とする。この反応機構として、次の諸段階を含む連鎖機構が提案された。



ここで、 k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 は各素反応の速度定数である。反応1は開始反応、反応2および反応3は成長反応、反応4は阻害反応、反応5は停止反応にあたる。

この連鎖機構から、 $[\text{HBr}]$ 、 $[\text{Br}]$ 、 $[\text{H}]$ に対する反応速度式は次のように表される。

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

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = \boxed{\text{イ}}$$

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

(次頁へ続く)

ここで、中間体 Br と H について定常状態近似を適用し、 $d[\text{Br}]/dt = 0$ および $d[\text{H}]/dt = 0$ とおくと、 $[\text{Br}]$ と $[\text{H}]$ は、 $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{Br}_2]$ 、 $[\text{HBr}]$ と各素反応の速度定数を用いて次のように表される。

$$[\text{Br}] = \boxed{\text{エ}}$$

$$[\text{H}] = \boxed{\text{オ}}$$

得られた $\boxed{\text{エ}}$ と $\boxed{\text{オ}}$ の数式を $\boxed{\text{ア}}$ に代入して整理すると次のようになる。

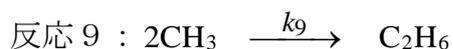
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \boxed{\text{カ}}$$

この反応速度式は実験で求められた(i)式と同じ形をしている。

他の連鎖反応の例として、アセトアルデヒドの熱分解



を考える。ただし、この反応は次の諸段階の反応を含む機構で進行する。



ここで、 k_6 、 k_7 、 k_8 、 k_9 は各素反応の速度定数である。反応中間体について定常状態近似を適用すると、メタンが生成する反応速度式は、 $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ と各素反応の速度定数を用いて次のように表される。

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = \boxed{\text{キ}}$$

(次頁へ続く)

問1 ア ~ キ に適切な数式を記入せよ。

問2 連鎖反応の連鎖長 (γ) は、全体の反応を考慮した見かけの反応速度を開始反応速度で割ったものと定義される。アセトアルデヒドの熱分解反応の γ を $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ と各素反応の速度定数を用いて表し、その物理的意味を簡潔に説明せよ。

問3 アセトアルデヒドの熱分解反応について、アレニウスの式に従うとすると見かけの活性化エネルギー E_{ME} が

$$E_{ME} = E_7 + \frac{1}{2}(E_6 - E_9)$$

で与えられることを示せ。ここで、 E_6 、 E_7 、 E_9 は上記の反応機構における反応6、反応7、反応9の活性化エネルギーである。また、すべての素反応において、反応速度の温度依存性はアレニウスの式に従うものとする。

問題 III (50点)

異核2原子分子の気体状態における純回転吸収スペクトルについての以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、必要ならプランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s, アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ mol⁻¹, 光速 $c = 3.00 \times 10^8$ m s⁻¹, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ を用いよ。

回転量子数 J の状態におけるエネルギーは、 $E_J = hcBJ(J+1)$ で与えられる。ここで、 B は回転定数であり、 I を慣性モーメントとして $B = h/(8\pi^2 cI)$ で与えられる。回転状態のエネルギーは、 E_J を hc で割って回転項 $F(J)$ で表される。その単位は波数 (cm⁻¹) で表すのが普通である。すなわち

$$F(J) = BJ(J+1)$$

である。純回転スペクトルを観測する場合の選択概律は分子が を持つことであり、また個別選択律は $\Delta J = \pm 1$ である。よって、分子の回転により電磁波が吸収される場合、その吸収波数は J に依存し、 となる。隣接する吸収線の間隔は、回転定数 B を用いて波数 (cm⁻¹) で表すと となる。

吸収強度は、遷移が起こる最初の準位 J に存在する分子数 N_J , 縮重度 g および遷移モーメントの大きさ α に比例する。直線回転子の縮重度 g は $g = 2J + 1$ であり、各エネルギー準位に存在する分子の数はボルツマン分布で記述できるとすると、 N_J は全分子数を N とし、 $N_J = N \exp[-hcF(J)/k_B T]$ となる。 T は絶対温度である。そのため、吸収強度 I_{abs} は

$$I_{\text{abs}} \propto \text{$$

となる。 α が J や温度に依存しないと考え、温度 T における吸収強度の最大を与える回転量子数 J_{max} を求める。 J を連続と見なして、吸収強度の J による微分をゼロとおくことにより、吸収強度の最大を与えるみかけの J , すなわち J_{max} は

$$J_{\text{max}} = \text{$$

と求まる。実際には、 J は整数であるので、 に最も近い整数が J_{max} となる。

(次頁へ続く)

問 1 ～ にあてはまる語句または数式を記入せよ。

問 2 最大吸収強度を与える回転量子数 J_{\max} は温度上昇とともにどのように変化するかを、理由をつけて答えよ。

問 3 200 K において $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ の純回転吸収スペクトルを測定したとき、吸収強度の最大を与える回転量子数 J_{\max} はいくらになるか。計算過程も含めて答えよ。ただし、回転定数は $B=10.6 \text{ cm}^{-1}$ とする。

問 4 気体の回転スペクトルは、非接触温度計として用いることができる。

(1) ある温度 T で $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ 回転吸収スペクトルを測定したところ、 $J=2 \leftarrow J=1$ および $J=3 \leftarrow J=2$ の遷移の吸収強度比 $I_{\text{abs}}(2 \leftarrow 1)/I_{\text{abs}}(3 \leftarrow 2)$ は 1.36 であった。測定温度 T はいくらか。計算過程も含めて答えよ（有効数字は 3 桁とする）。

(2) 200 K から 400 K の温度範囲において、 $J=6 \leftarrow J=5$ の遷移の吸収強度と $J=2 \leftarrow J=1$ の遷移の吸収強度のどちらを用いた方が、温度の測定精度が高いかを理由をつけて答えよ。

問題 IV (40点)

溶液の浸透圧に関する以下の問1～問2に答えよ。

溶質分子と溶媒分子の大きさが同じである場合の溶液の浸透圧（半透膜は溶媒分子のみを透過すると考えよ）を、格子モデルを用いて求めてみよう。 (N_0+N_1) 個の小室からなる格子に N_0 個の溶媒分子と N_1 個の溶質分子を配置する仕方の数を W とすると、 W は N_0 と N_1 を用いて、

$$W = \boxed{\text{ア}}$$

と表される。エントロピー S と W との関係を表わすボルツマンの式 $S = k_B \ln W$ を用い（ k_B はボルツマン定数を表す）、溶媒と溶質の混合による混合のエントロピー $\Delta_m S$ は N_0 と N_1 を使って、次のように表される。

$$\Delta_m S = \boxed{\text{イ}}$$

混合のエントルピーが0である場合、混合のギブズエネルギー $\Delta_m G$ は溶媒の物質質量 n_0 （モル）と溶質の物質質量 n_1 （モル）を用いて、次のように書ける（ R は気体定数、 T は絶対温度を表す）。

$$\Delta_m G = \boxed{\text{ウ}}$$

これより、混合による溶媒の化学ポテンシャル変化 $\Delta_m \mu_0$ は溶質のモル分率 $x_1 = n_1/(n_0 + n_1)$ を用いて、次のように表される。

$$\Delta_m \mu_0 = \boxed{\text{エ}}$$

溶媒のモル体積を V_0 で表すと、溶液の浸透圧は $\Pi = -\Delta_m \mu_0/V_0$ と書けるので、 Π は次のように表される。

$$\Pi = \boxed{\text{オ}}$$

x_1 が小さいとき、右辺は x_1 のべき級数で表すことができる。 Π を x_1 の2乗の項までで表し、さらに x_1 は溶質質量濃度 c を用いて $x_1 = V_1 c/M$ と表されるので（ V_1 と M はそれぞれ溶質のモル体積と分子量を表す）、 Π/RTc は c のべき級数として次のように表される（ V_1 と V_0 は等しいと考える）。

$$\Pi/RTc = \boxed{\text{カ}}$$

したがって、この溶液の第2ビリアル係数 A_2 は V_1 と M を用いて次のように表される。

(次頁へ続く)

$$A_2 = \boxed{\text{キ}}$$

これより、 A_2 は溶質分子の体積に比例することがわかる。

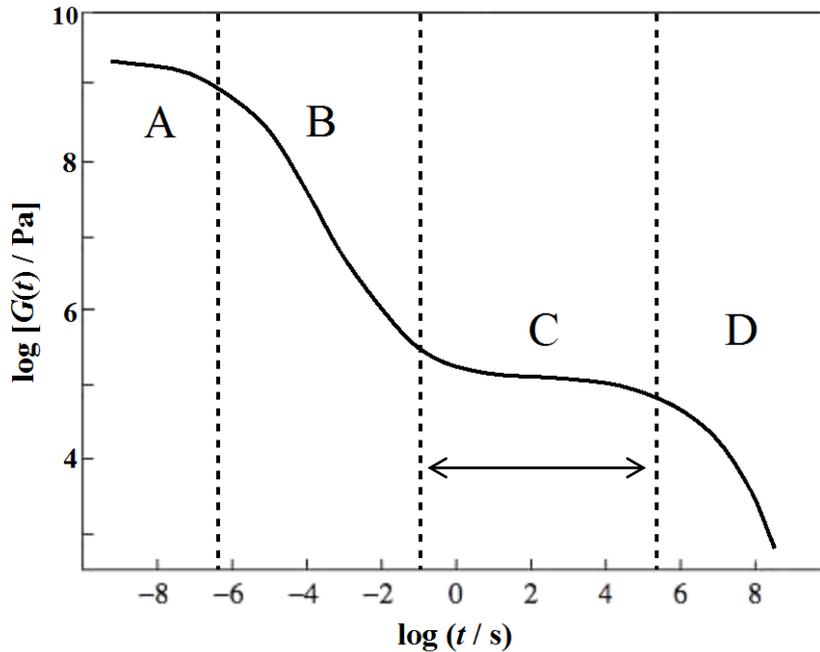
問1 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{キ}}$ に適切な数式を記入せよ。ただし、 $\boxed{\text{イ}}$ は N が 1 に比べて十分大きいときに成り立つ Stirling の式 ($\ln N! = N \ln N - N$) を用いて簡略化せよ。

問2 分子量が 340 のある化合物を良溶媒に溶かし、浸透圧を測定したところ、 A_2 が $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol g}^{-2}$ であった。この分子が球状であるとみなし、その半径を求めよ。ただし、アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ とし、有効数字 2 桁で答えよ。

問題 V (50点)

問1～問3に答えよ。

問1 図はある高分子液体の緩和弾性率 $G(t)$ を示している。ただし、 t は時間である。



- (1) 図に示される領域 A, B, C, D はそれぞれ何とよばれるかを記せ。また、各領域における高分子鎖の運動を簡潔に説明せよ。
 (2) 図中の領域 C の \leftrightarrow の幅は高分子の分子量の増加に伴いどう変化するか。

問2 緩和弾性率の挙動を弾性率 k のフックばねと粘性係数 η のダッシュポットとを直列につないだマクスウェル模型に基づいて考察する。マクスウェル模型のひずみ γ と応力 σ は次の微分方程式で関係づけられる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{k} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (i)$$

$t=0$ においてひずみ $\gamma = \gamma_0$ を加え、同じひずみを保ち続けるという条件の下で (i) を解き、応力の緩和挙動を時間の関数として導け。ここで、 $t=0$ のとき $\sigma = \sigma_0$ とする。

問3 $t=0$ から一定のひずみ速度 $\dot{\gamma}$ でマクスウェル模型を変形させた場合の応力の時間変化を求めよ。ただし、 $t=0$ のとき $\sigma = 0$ とする。