

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29年度入学資格試験問題

（平成28年8月22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しなさい。

（試験時間 10：30～12：30）

問題I (50点)

気体の膨張に関する以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。気体定数を R 、気体のモル定容熱容量を $C_{V,m}$ とする。

1モルの理想気体を温度 T_1 で可逆等温膨張させ、体積が V_1 から V_2 に変化するとき、気体がなす仕事 w_t は

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

であり、このときのエントロピー変化 ΔS_t は

$$\Delta S_t = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

である。

1モルの理想気体を可逆断熱膨張させ、温度が T_1 から T_2 に、体積が V_1 から V_2 に変化するとき、理想気体の内部エネルギー U が T のみの関数、すなわち $\textcircled{1} \frac{(\partial U / \partial V)_T}{=} 0$ であることに留意すると、気体がなす仕事 w_a は

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

であり、エントロピー変化 ΔS_a は

$$\Delta S_a = \boxed{\text{エ}} \quad (\text{iv})$$

である。

次に、ジュールトムソン膨張について考える。図1に示すように、装置全体を断熱壁で囲んだ中で、圧力 p_X と温度 T_X を一定にした体積 V_X の Xにある気体を多孔質の壁を通じて圧力が一定値 p_Y (ただし $p_Y < p_X$) である Yにゆっくりと全て移動させる。移動の結果、Yの気体の温度が T_Y 、体積が V_Y になったとする。この過程における気体がなす仕事 w_{JT} は

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

で与えられるので、ジュールトムソン膨張は等エンタルピー膨張であることがわかる。

(次頁へ続く)

このとき、ジュールトムソン係数が $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ で定義される。② 理想気体では $\mu = 0$ であるので、式 (v) の w_{JT} は

$$w_{JT} = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{vi})$$

となる。また、エントロピー変化 ΔS_{JT} は

$$\Delta S_{JT} = \boxed{\text{キ}} \quad (\text{vii})$$

である。

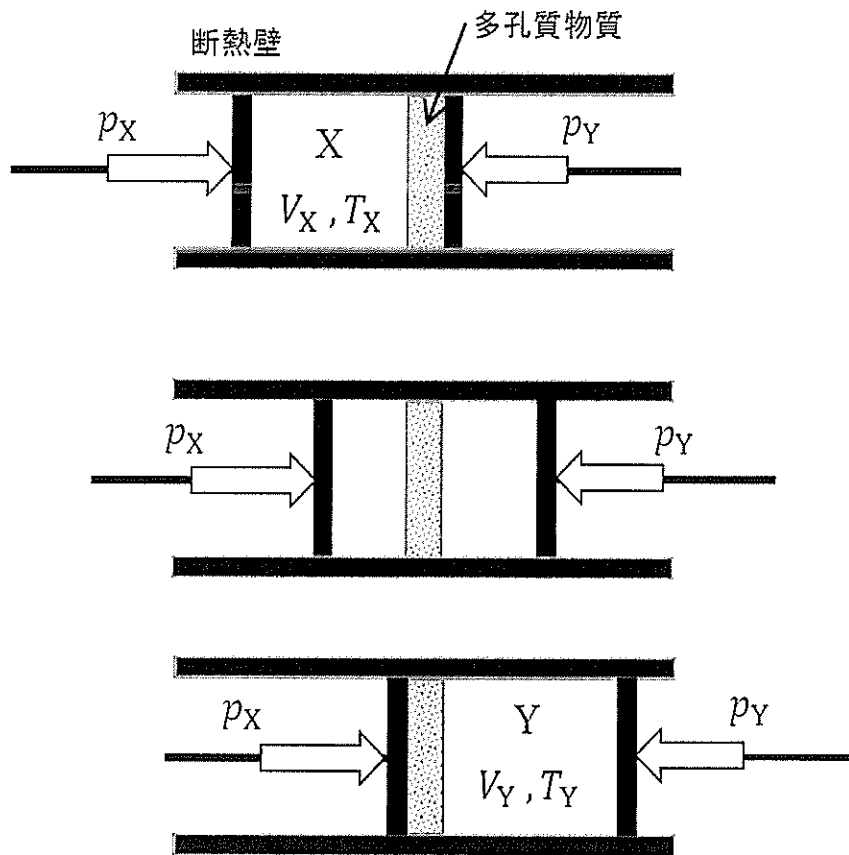


図 1: ジュールトムソン膨張の概略図

(次頁へ続く)

問1 空欄 ~ に適切な数式または数値を入れよ。ただし、物理量を表す文字は本文中に与えられたもののみを用いること。

問2 始状態と終状態が同じ可逆等温膨張とジュールトムソン膨張の仕事とエントロピー変化の値に基づき、二つの膨張の相違点を簡単に説明せよ。

問3 関係式 $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial p/\partial T)_V - p$ を導き、下線部①が成り立つことを示せ。必要なら関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を用いてよい。

問4 1モルのファンデルワールス気体の状態方程式は次のように書かれる。

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

ただし、 a 、 b は正の定数である。ファンデルワールス気体の場合 $(\partial U/\partial V)_T > 0$ となることを示し、そうなる理由をわかりやすく説明せよ。

問5 下線部②が成り立つことを示せ。

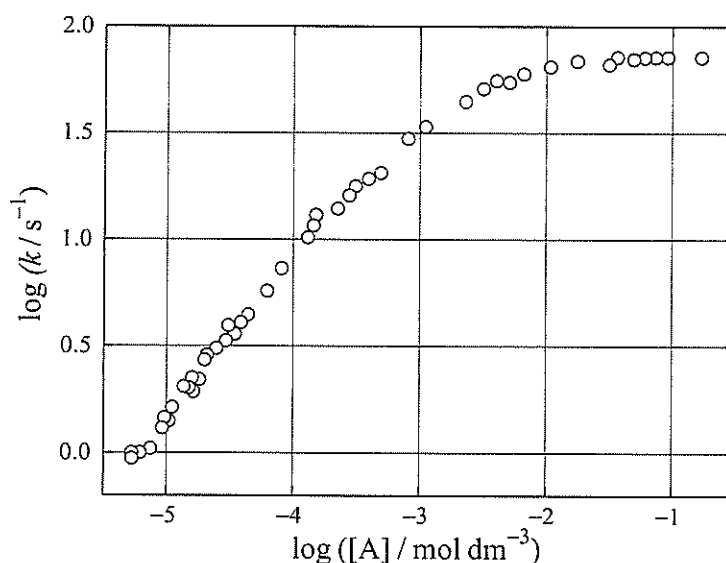
問題II (50点)

以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。ただし、物質Xのモル濃度を[X]で表すものとする。

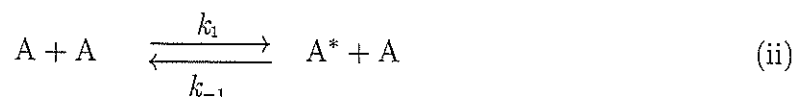
ある物質Aから物質Pが生成する気相反応について考察する。



ここで、 k は、 $-d[A]/dt = d[P]/dt = k[A]$ で定義される見かけの速度定数である。下図は、実測された k の濃度(圧力)依存性を示す。図より、高圧極限では ア 次反応、低圧極限では イ 次反応と見積もられる。



このように、みかけの速度定数 k が圧力に依存することはしばしば観測される。これを理解するために、衝突による活性化・不活性化を考慮した反応機構が提案された。ただし、生成物Pは反応には関与しないとする。



ここで、 A^* は衝突により生成する高エネルギー状態のA分子を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 は各素反応の速度定数を表す。このとき、各物質に対する速度式は次式となる。

(次頁へ続く)

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

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

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

定常状態近似を適用すると、定常状態における A* の濃度と上記で定義した見かけの速度定数 k は、次式となる。

$$[A^*] = \boxed{\text{カ}} \quad (\text{vii})$$

$$k = \boxed{\text{キ}} \quad (\text{viii})$$

このとき、低圧極限および高圧極限での速度定数 k は、次式で与えられる。

$$k = \boxed{\text{ク}} \quad (\text{低圧極限}) \quad (\text{ix})$$

$$k = \boxed{\text{ケ}} \quad (\text{高圧極限}) \quad (\text{x})$$

すなわち、実験で得られた上記の反応次数の変化を定性的に説明できる。高圧極限では、複合反応と見なすことができ、その活性化エネルギー E_a は、次式となる。

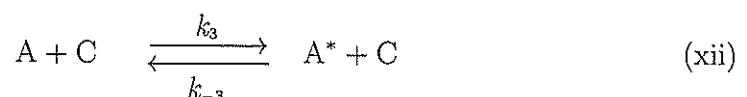
$$E_a = \boxed{\text{コ}} \quad (\text{xi})$$

なお、各素反応の速度定数 (k_1, k_{-1}, k_2) がアレニウス型の温度依存性を有し、それぞれの活性化エネルギーを E_1, E_{-1}, E_2 とする。

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{コ}}$ に数値または数式を記入せよ。

問2 下線部に関連して、複合反応では活性化エネルギーが負となることがある。その理由を、反応進行に伴うエネルギー概略図を示して簡単に説明せよ。

問3 低圧での反応速度の低下を抑制するために、それ自身は反応しない不活性物質を加えることがある。式 (xii) を満たす不活性物質 C に関して、A の濃度 (圧力) に依らず k を高圧極限值に保つために必要な C の濃度を求めよ。ただし、簡単のために、 $k_3 = 2k_1, k_{-3} = k_{-1}$ とする。また物質 C は、式 (ii), (iii) の素反応には影響しないものとする。



問4 式 (viii) は、図示した実験データの濃度変化 (低圧における反応速度の低下の程度) と定量的には一致しない。その理由を簡単に説明せよ。

問題 III (50点)

1,3-ブタジエンの分子軌道に関する以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。



1,3-ブタジエンの炭素原子（上図の黒丸）に上記のような番号を付ける。この分子の規格化された π オービタル波動関数 ψ は、 i 番目の炭素原子の p オービタル波動関数 ϕ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) を用いて近似的に

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3 + c_4\phi_4 \quad (\text{i})$$

と書ける。ただし c_i ($i = 1, 2, 3, 4$) は定数である。 ψ は、シュレーディンガー方程式

$$H\psi = E\psi \quad (\text{ii})$$

を満たす。ただし、 H はハミルトニアン、 E はエネルギーである。関数 A の全空間にわたる積分を $\int A d\tau$ と記すこととして、 $\int \phi_i^* H \phi_j d\tau = H_{ij}$ 、 $\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij}$ (δ_{ij} は、 $i = j$ のときは1、それ以外の場合は0である) とおく。ここで、 ϕ_i^* は ϕ_i の複素共役であるが、ここでは $\phi_i^* = \phi_i$ が成立していると仮定する。式 (i) を式 (ii) に代入して ϕ_i^* をかけて積分するという操作を $i = 1$ から $i = 4$ まで行ったものを行列の形にまとめると

$$\mathbf{H} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \mathbf{I} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (\text{iii})$$

となる。ここで、 \mathbf{H} は、 H_{ij} を ij 成分とする4行4列の行列で、 \mathbf{I} は4行4列の単位行列である。さらに、 $H_{ij} = \alpha$ ($i = j$)、 $H_{ij} = \beta$ ($i \neq j$; 隣接原子間)、 $H_{ij} = 0$ ($i \neq j$; 非隣接原子間) と近似し、 $\lambda = (\alpha - E)/\beta$ とおくと、式 (iii) は

$$\mathbf{A}(\lambda) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{iv})$$

(次頁へ続く)

のように書き直すことができる。A(λ)は λ を変数とする4行4列の行列であるので、式(iv)は $c_i (i = 1, 2, 3, 4)$ についての連立方程式になっている。 $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 0$ 以外の解をもつ条件は

$$\lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0 \quad (\text{v})$$

であり、この場合 $c_1 = k$ (k は0ではない定数)とおくと c_2, c_3, c_4 は

$$\begin{aligned} c_2 &= -\lambda k \\ c_3 &= \boxed{\text{ア}} \\ c_4 &= \boxed{\text{イ}} \end{aligned}$$

となる。式(v)からは、 E の4つの固有値を決めることができる。4つの固有値を E_i ($i = 1, 2, 3, 4$)とし、 $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$ と仮定すると、 β は負であるので

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + \frac{\sqrt{5} + 1}{2} \beta \\ E_2 &= \boxed{\text{ウ}} \\ E_3 &= \boxed{\text{エ}} \\ E_4 &= \boxed{\text{オ}} \end{aligned}$$

となり、固有値 E_i に対応する π 分子オービタルが ψ_i である。

問1 行列A(λ)を求めよ。

問2 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{オ}}$ に適当な数式を入れよ。

問3 定数 k を決めるためにはどのようにすればよいか。簡単に説明せよ。

問4 1,3-ブタジエンの ψ_i のエネルギー準位図を電子配置も含めて示せ。エネルギー準位の間隔の大小がわかるように図示すること。

問5 1,3-ブタジエンの全 π 電子結合エネルギー(E_π)を求めよ。

問題IV (50点)

2成分系の気液平衡に関する以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。気体定数を R とする。

温度 T において、2種類の物質 A, B からなる溶液と蒸気が平衡にある場合を考えよう。A 成分, B 成分の液相中でのモル分率を x_A, x_B , 気相中でのモル分率を y_A, y_B とし、全モル分率を z_A, z_B とする。蒸気の A 成分, B 成分の分圧を p_A, p_B とし、全圧を $p = p_A + p_B$ とする。また、純粋な A 成分が気液平衡にある場合の A 成分の液相中での化学ポテンシャルを μ_A^l , モルエンタルピーを \bar{H}_A^l , 気相中での化学ポテンシャルを μ_A^g , モルエンタルピーを \bar{H}_A^g , 蒸気圧を p_A° , A 成分の沸点を T_A° とし、純粋な B 成分が気液平衡にある場合の B 成分の液相中での化学ポテンシャルを μ_B^l , モルエンタルピーを \bar{H}_B^l , 気相中での化学ポテンシャルを μ_B^g , モルエンタルピーを \bar{H}_B^g , 蒸気圧を p_B° , B 成分の沸点を T_B° とする。

蒸気が理想混合気体であるとする、A 成分の蒸気の化学ポテンシャル μ_A^g は、 p_A° の状態を基準として $\mu_A^g = \mu_A^{g^\circ} + \boxed{\text{ア}}$ となる。さらに、分圧 p_A はモル分率 y_A に比例するので、 μ_A^g はモル分率 y_A を用いて $\mu_A^g = \mu_A^{g^\circ} + \boxed{\text{イ}}$ と書くことができる。一方、溶液が理想混合溶液であるとする、溶液中の A 成分の化学ポテンシャルは、液相中での A 成分のモル分率 x_A を用いて $\mu_A^l = \mu_A^{l^\circ} + \boxed{\text{ウ}}$ となる。A 成分に関する気液平衡の条件 $\boxed{\text{エ}}$ から

$$\frac{y_A}{x_A} = e^{\lambda_A} \quad (\text{i})$$

となる。ここで、 $\lambda_A \equiv (\mu_A^l - \mu_A^g)/RT$ である。これはギブズ-ヘルムホルツの式を用いると、

$$\lambda_A = \frac{\Delta \bar{H}_A^\circ}{RT_A^\circ} \left(1 - \frac{T_A^\circ}{T}\right) \quad (\text{ii})$$

と書くことができる。ここで、A 成分の蒸発のモルエンタルピー $\Delta \bar{H}_A^\circ = \bar{H}_A^{g^\circ} - \bar{H}_A^{l^\circ}$ は温度に依らない定数と仮定した。

同様に B 成分に対しても以下の式が得られる。

$$\frac{y_B}{x_B} = e^{\lambda_B} \quad (\text{iii})$$

$$\lambda_B = \frac{\Delta \bar{H}_B^\circ}{RT_B^\circ} \left(1 - \frac{T_B^\circ}{T}\right) \quad (\text{iv})$$

ここで、 $\Delta \bar{H}_B^\circ = \bar{H}_B^{g^\circ} - \bar{H}_B^{l^\circ}$ 。

(次頁へ続く)

式 (i) と式 (iii) およびモル分率に対して成立する関係式 ($x_A + x_B = 1$, $y_A + y_B = 1$) を用いると,

$$x_B = \frac{e^{\lambda_A} - 1}{e^{\lambda_A} - e^{\lambda_B}} \quad (\text{v})$$

$$y_B = \frac{1 - e^{-\lambda_A}}{e^{-\lambda_B} - e^{-\lambda_A}} \quad (\text{vi})$$

が得られる。

問 1 空欄 ~ の部分に適切な数式を記入せよ。

問 2 ギブズ – ヘルムホルツの式

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (\text{vii})$$

を導出せよ。

問 3 λ_A の定義から, 式 (ii) を導出せよ。

問 4 成分 A, B の沸点と蒸発のモルエンタルピーが表 1 に与えられている。

- (1) 式 (v) と式 (vi) を用いて, 1 atm での温度 – 組成図における気相線と液相線を図示せよ。温度 T を縦軸, 成分 B の全モル分率 z_B を横軸とし, 温度 372 K, 375 K, 378 K, 381 K における液相, 気相の B 成分の組成 x_B , y_B の値を図中に示せ。ただし, 気体定数は $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

表 1: 成分 A, B の沸点と蒸発のモルエンタルピー (1 atm)

成分 (α)	沸点 T_α° (K)	$\Delta\bar{H}_\alpha^\circ$ (kJ mol $^{-1}$) ($T = 381 \text{ K}$)
A	381	41.8
B	355	38.1

- (2) 圧力を 1 atm に保ちながら, 組成 $z_B = 0.1$ の系の温度を $T = 374 \text{ K}$ から $T = 380 \text{ K}$ まで変化させるときの系の状態の変化を, 温度 – 組成図に基づいて説明せよ。

問題 V (50点)

二成分混合液体についての以下の文章を読み、問1～問3に答えよ。

分子Aと分子Bの二成分からなる低分子混合系の混合エントロピーを格子モデルに基づいて考える。AとBの分子の大きさは同じであるとし、格子のマス目の総数を Ω とする。 n_A 個の分子Aと n_B 個の分子Bを $\Omega = n_A + n_B$ 個の格子のマス目に配置する場合の数を考える。混合後、 $(n_A + n_B)$ 個の格子のマス目に n_A 個の分子Aと n_B 個の分子Bを配置する場合の数 W は n_A と n_B により

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

と表される。混合によるエントロピー変化 $\Delta_{\text{mix}}S$ は配置の場合の数 W とボルツマン定数 k_B により $\Delta_{\text{mix}}S = k_B \ln W$ と表されるので、 N が十分大きいときに成り立つスターリングの式 $\ln N! = N \ln N - N$ を用いて簡略化すると、 n_A と n_B により

$$\Delta_{\text{mix}}S = -k_B \times (\boxed{\text{イ}}) \quad (\text{ii})$$

と表される。AとBの混合系が理想混合溶液であると考えた場合、格子1つあたりの混合ギブズ自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}}g \equiv \Delta_{\text{mix}}G/\Omega$ は、成分Aのモル分率を x とすると

$$\Delta_{\text{mix}}g = k_B T \times (\boxed{\text{ウ}}) \quad (\text{iii})$$

となる。ここで、 T は絶対温度である。

正則溶液においては、混合エントロピーは理想混合溶液の場合と等しいとし、混合エンタルピー項を

$$\Delta_{\text{mix}}H = \Omega k_B T \chi x(1-x) \quad (\text{iv})$$

という組成依存性を持つと考える。ここで χ は分子間相互作用のエネルギーの大きさを示すパラメーターで、組成に依存しないと仮定する。この正則溶液の格子1つあたりの混合ギブズ自由エネルギーは

$$\Delta_{\text{mix}}g = k_B T \times (\boxed{\text{エ}}) \quad (\text{v})$$

となる。正則溶液の相図の臨界点は、次の条件

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}}g}{\partial x^2} = \frac{\partial^3 \Delta_{\text{mix}}g}{\partial x^3} = 0 \quad (\text{vi})$$

から求めることができ、 χ の臨界値は $\chi_c = 2$ 、臨界組成は $x_c = 1/2$ となる。

(次頁へ続く)

一方、重合度 N_A の高分子 A と重合度 N_B の高分子 B に対しては、フローリー-ハギンス理論により、高分子 A と高分子 B のモノマーの占める体積が同じであると仮定して、モノマーを格子のマス目に配置していく方法で混合ギブズ自由エネルギーを計算すると、格子 1 つあたりの混合ギブズ自由エネルギー $\Delta_{\text{mix}g}$ は次式で与えられる。

$$\Delta_{\text{mix}g} = k_B T \left[\frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \phi(1-\phi) \right] \quad (\text{vii})$$

ϕ は高分子 A の体積分率である。式 (vii) の右辺第 1, 2 項は混合エントロピー項であり、第 3 項は混合エンタルピー項である。

問 1 空欄 ~ に適切な数式を記入せよ。

問 2 正則溶液の混合ギブズエネルギー $\Delta_{\text{mix}g}$ の成分 A のモル分率 x に対する依存性の概略を、(1) $\chi < \chi_c$ の場合と (2) $\chi > \chi_c$ の場合について、それぞれ図示せよ。

問 3 高分子混合系の相図の臨界点は、次の式 (viii) から求められる。

$$\frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}g}}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 \Delta_{\text{mix}g}}{\partial \phi^3} = 0 \quad (\text{viii})$$

ここでは、 $N_A = N_B = N$ の高分子混合系において、 χ が温度のみの関数で $\chi(T) = C + D/T$ の形で表され、 C, D は定数で $D > 0$ である場合を考える。

(1) 式 (viii) および $\chi(T) = C + D/T$ から、臨界温度 T_c を、 C, D, N を使って表せ。

(2) 高分子混合系の相溶性と高分子の分子量の関係を、式 (vii) に基づいて説明せよ。