

問題 I (50点)

気体の断熱自由膨張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 とし、気体のモル定容熱容量 C_V は一定値をとると仮定してよい。また必要であれば、関数 $f(x)$ に関して $x-a$ が十分小さいときに成立する以下の近似式を用いてよい。

$$f(x) \approx f(a) + f'(a)(x-a)$$

ここで、 $f'(x) = df(x)/dx$ である。

温度が T_1 で体積が V_1 の状態1で平衡状態にあった n モルの気体を、断熱自由膨張させると、体積 V_2 ($V_2 > V_1$) の平衡状態になった。この終状態を状態2とする。この断熱自由膨張過程1→2で、外界から気体になされた仕事は $W = \boxed{\text{ア}}$ であり、外界から気体に流入した熱量は $Q = \boxed{\text{イ}}$ なので、内部エネルギー変化は $\Delta U = \boxed{\text{ウ}}$ となる。

気体が理想気体の状態方程式に従う場合には、この断熱自由膨張過程1→2による温度変化は $\Delta T = \boxed{\text{エ}}$ となり、エントロピー変化は $\Delta S = \boxed{\text{オ}}$ となる。

一方、気体がファンデルワールス気体の状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \quad (\text{i})$$

(p は気体の圧力で、 a 、 b は正の定数)に従う場合には、この断熱自由膨張過程1→2による温度変化は $\Delta T = \boxed{\text{カ}}$ となり、エントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_1 + \Delta T}{T_1} + nR \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \quad (\text{ii})$$

となる。

これらの結果から、断熱自由膨張では状態方程式に依らずに気体のエントロピーが $\boxed{\text{キ}}$ ことが分かる。

(次頁へ続く)

問1 空欄 ～ に当てはまる適切な数式または数値を答えよ。物理量を表す文字記号は問題文中に与えられたもののみを用いて答えよ。

問2 空欄 に当てはまる適切な数式を導出せよ。必要であれば、以下の熱力学の関係式を用いてもよい。

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

問3 式(ii)を導出せよ。必要であれば、以下の熱力学の関係式を用いてもよい。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

問4 空欄 に関する以下の問いに答えよ。

(1) 空欄 に当てはまる適切な語句を以下から選択せよ。

増大する, 一定である, 減少する

(2) 断熱自由膨張によって気体のエントロピーが ことの熱力学的意味を述べよ。

(3) 気体がファンデルワールス気体の状態方程式に従う場合のエントロピー変化の式(ii)から、断熱自由膨張では気体のエントロピーが ことを示せ。ただし、温度変化 ΔT および体積変化 ΔV は十分に小さく、 $\Delta T/T_1 \ll 1$, $\Delta V/V_1 \ll 1$, $\Delta V/(V_1 - nb) \ll 1$ と近似してよい。また、気体の圧力 p は常に正であるとする。

問題 II (50点)

以下の文章を読んで、問1～問5に答えよ。ただし、反応時間を t 、物質 X のモル濃度を $[X]$ 、温度を T 、ボルツマン定数を k_B 、アボガドロ定数を N_A で表す。

物質 A と物質 B から物質 P を合成する二次反応 $A + B \rightarrow P$ を考える。反応速度定数を k とすると、微分反応速度式は次式となる。

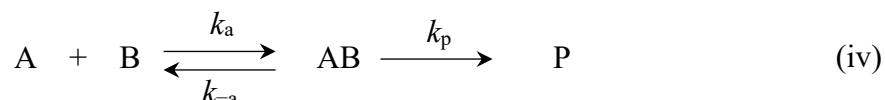
$$\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (\text{i})$$

$t = 0$ において $[A] = [B] = a$ で反応を開始した場合、 $[A]$ の時間変化と半減期 τ は次式で与えられる。

$$[A] = \boxed{\text{イ}} \quad (\text{ii})$$

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

①溶液反応では、出会いのペア AB を経由して反応が進行し、以下に記す三つの素反応（反応速度定数がそれぞれ k_a , k_{-a} , k_p ）で表される。なお、反応式に記載の反応物質数が反応分子数に対応する。



$[AB]$ に定常状態近似を適用すると、式(i)で定義される反応速度定数 k は次式となる。

$$k = \frac{k_a k_p}{k_{-a} + k_p} \quad (\text{v})$$

前駆平衡が成立する条件、すなわち、 $\boxed{\text{エ}}$ のとき、 k は平衡定数 $K (= k_a / k_{-a})$ を用いて、 $k \approx \boxed{\text{オ}}$ となる。このとき、 k の温度依存性に関して②負の活性化エネルギーをもつ場合がある。

一方、条件 $\boxed{\text{カ}}$ では、 $k \approx \boxed{\text{キ}}$ となり、全体の反応速度は出会いのペアの形成に支配され、これが反応の律速段階となる。ここで、拡散律速極限の反応速度定数 k を求めよう。B が A に臨界反応距離 R^* まで接近したとき反応が起こると仮定すると、動径拡散方程式より、ある A 分子から距離 r に存在する B の濃度 $[B](r)$ を決定することができ、 $r = R^*$ のとき $[B](r) = 0$ 、 $r = \infty$ のとき $[B](r) = [B]$ (バルク濃度) という境界条件を用いると

$$[B](r) = \left(1 - \frac{R^*}{r}\right) [B] \quad (\text{vi})$$

(次頁へ続く)

となる。拡散のフィックの第一法則 (D_X は物質 X の拡散係数) を用いると、半径 r の球面を通過する B の流れ J は、

$$J = 4\pi r^2 \times D_B \frac{d[B](r)}{dr} \quad (\text{vii})$$

と書き表すことができるので、式(vi)を用いると半径 R^* では

$$J = \boxed{\text{ク}} \quad (\text{viii})$$

となる。実際には、A も動いているので D_B は相対拡散係数 $D_A + D_B$ で置き換え、また、濃度[A]に相当する分子数を考慮すると次式となる。

$$\frac{d[P]}{dt} = J_{\text{total}} = k[B][A] \quad (\text{ix})$$

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

次いで、拡散係数 D_X と溶媒の粘性率 η の関係を表すストークス-アインシュタインの式を適用する。

$$D_X = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_X} \quad (\text{xi})$$

ここで、 R_X は物質 X の流体力学半径であり、 $R_A = R_B = \frac{1}{2}R^*$ とすれば、

$$k = \boxed{\text{コ}} \quad (\text{xii})$$

となり、拡散律速極限の反応速度定数は温度と溶媒の粘性率により決定されることがわかる。

問 1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{コ}}$ に適切な数式または不等式を記入せよ。

問 2 定常状態近似を用いて、式(v)を導け。

問 3 反応次数と反応分子数の違いを説明せよ。

問 4 下線部①に関して観測される^{かご}籠効果について説明せよ。

問 5 下線部②に関して、式(iv)の各素反応の反応速度定数の温度依存性がアレニウスの式に従うとして、負の活性化エネルギーとなる場合を示せ。なお、式(iv)の各素反応の頻度因子および活性化エネルギーをそれぞれ、 A_a, A_{-a}, A_p および E_a, E_{-a}, E_p とする。

問題 III (50点)

以下の文章を読んで、問1～問3に答えよ。

質量 m の粒子が x 軸上を運動するときのシュレーディンガー方程式は

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

とかける。ここで、 $\psi(x)$ は波動関数、 $V(x)$ はポテンシャルエネルギー、 E は系の全エネルギー、 \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったもの ($h/2\pi$) である。また、 $x < 0$ を領域 I、 $0 \leq x \leq L$ を領域 II、 $L < x$ を領域 III とする。

まず、領域 II において $V(x) = 0$ 、領域 I と領域 III において $V(x) = \infty$ の箱型ポテンシャルについて考える。領域 II では $V(x) = 0$ であるので、 $k^2 = 2mE/\hbar^2$ ($k > 0$) とおくと式(i)の一般解は未定係数 A および B を用いて式(ii)で表せる。

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (0 \leq x \leq L) \quad (\text{ii})$$

① 上式に境界条件ならびに規格化条件を適用すると、 $\psi(x)$ は式(iii)で与えられる。

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (\text{iii})$$

② このときエネルギー E は量子化され、量子数 n を用いて表せる。

次に、領域 I と領域 III において $V(x) = 0$ 、領域 II において $V(x) = V$ のポテンシャルについて考える。質量 m の粒子が領域 I から領域 II に入射するとする。 $E < V$ のとき、各領域での波動関数は次式で表せる。

$$\psi_{\text{I}}(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx} \quad (\text{領域 I}) \quad (\text{iv})$$

$$\psi_{\text{II}}(x) = Fe^{\kappa x} + Ge^{-\kappa x} \quad (\text{領域 II}) \quad (\text{v})$$

$$\psi_{\text{III}}(x) = He^{ikx} \quad (\text{領域 III}) \quad (\text{vi})$$

ここで、 $C, D, F \sim H$ は新たな未定係数であり、 $\kappa^2 = 2m(V-E)/\hbar^2$ ($\kappa > 0$) とおいた。

③ これらに境界条件を適用し、得られた式を整理すると、領域 II のポテンシャル障壁により粒子が反射される確率 R とポテンシャル障壁を透過する確率 T は次式となる。

$$R = \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa L)}{4k^2\kappa^2 + (k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa L)} \quad (\text{vii})$$

$$T = \frac{4k^2\kappa^2}{4k^2\kappa^2 + (k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(\kappa L)} \quad (\text{viii})$$

したがって、 $E < V$ の条件では古典的な粒子は領域 III への透過率はゼロであるが、量子論的な粒子では透過率 T は有限な値を示す。これをトンネル効果と呼ぶ。

(次頁へ続く)

トンネル効果は化学反応や原子核反応などにもみられ、分子や原子の世界ではありふれた現象である。例えば、 NH_3 分子は対称変角振動においてトンネル効果により反転運動をすることが知られている。 NH_3 分子の三つの H 原子が作る正三角形の重心と N 原子との距離を横軸にとると、反転運動のポテンシャルエネルギー曲線は図1のように表される。

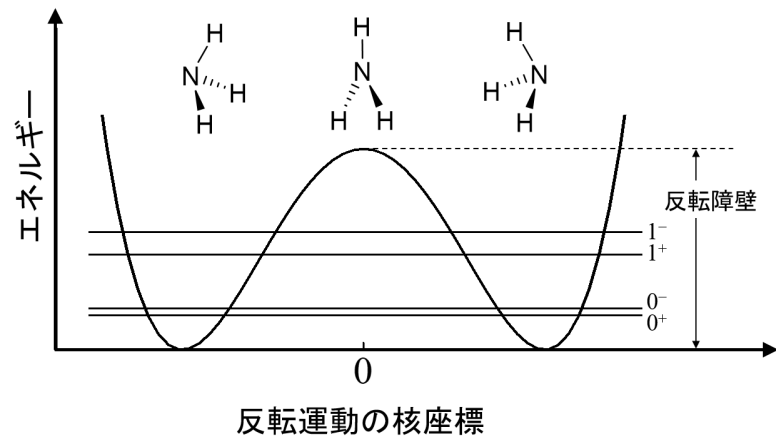


図1. NH_3 分子の反転運動のポテンシャルエネルギー曲線

とると、反転運動のポテンシャルエネルギー曲線は図1のように表される。 NH_3 分子の対称変角振動による赤外吸収バンドはトンネル効果により二つに分裂し、 933 cm^{-1} と 968 cm^{-1} に観測される。一方、ラマン散乱バンドは 934 cm^{-1} と 967 cm^{-1} に観測される。ここで、赤外吸収は対称性の異なる遷移が許容であり、ラマン散乱は対称性の同じ遷移が許容である。

問1 箱型ポテンシャルにおける粒子の運動に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 下線部①について、式(iii)を導出せよ。量子数 n として正の整数のみ考える理由についても説明せよ
- (2) 下線部②について、エネルギー E を導出せよ。

問2 トンネル効果に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 下線部③について、波動関数に対する四つの境界条件を示せ。この境界条件に基づいて未定係数の関係を示せ。
- (2) 式(viii)について、 $\kappa L \gg 1$ の条件では、透過率 T はポテンシャル障壁の厚さ L の増加とともに指数関数的に減少することを示せ。なお、 $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$ である。

問3 NH_3 分子の反転運動に関する以下の問いに答えよ。

- (1) 反転障壁の左側の分子の形に関する振動の波動関数を χ_L 、右側の分子の形に関する振動の波動関数を χ_R とし、トンネル効果により振動準位が図のように分裂することを定性的に説明せよ。
- (2) 振動基底状態 (0^\pm) および振動励起状態 (1^\pm) の分裂幅をそれぞれ求めよ。
- (3) 振動基底状態 (0^\pm) の分裂幅よりも振動励起状態 (1^\pm) の分裂幅の方が大きい理由を簡潔に述べよ。

問題 IV (50点)

ファンデルワールスの状態方程式に関する以下の文章を読み、問1～問5に答えよ。以降では、圧力を p 、体積を V 、モル体積を V_m 、温度を T 、気体定数を R 、ヘルムホルツエネルギーを A 、ギブズエネルギーを G と表す。また、状態 X における物理量 Q を $Q(X)$ と表し、解答の際に必要なならばこの表記を用いよ。

実在気体の性質をよく説明できることで知られるファンデルワールスの状態方程式は次式のように与えられる。

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

ここで、 a および b は正の定数である。この方程式は、気体の挙動のみならず気体の凝縮にともなう液体への相転移現象も記述できる。気体-液体相転移の①臨界圧力 p_c 、臨界モル体積 $V_{m,c}$ 、および臨界温度 T_c により無次元化した換算変数 $p_r = p/p_c$ 、 $V_r = V_m/V_{m,c}$ 、および $T_r = T/T_c$ のみを用いて、式(i)は次式のように書き換えられる。

$$p_r = \boxed{\text{ア}} \quad (ii)$$

図1に、式(ii)に基づいて作成した、 p_r 対 V_r の等温線を示す。図中、 $T_r = 1$ の場合の曲線に付随する白丸は気体-液体相転移の臨界点を表す。 $T_r = 1$ の場合、 V_r の減少にともない p_r は増加し、②臨界点で接線の傾きが0の変曲点となる。 $T_r = 1.1$ の場合、 V_r の減少にともない p_r は単調に増加し、気体状態に対応する。 $T_r = 0.9$ の場合は、 V_r の減少にともない、 p_r は増加して極大値(状態B)を経たのち減少に転じ、極小値(状態C)を経て再び増加する。このような挙動が現れる $T_r < 1$ の場合には、③Bから実線に沿ってCへ変化する過程で状態が熱力学的に不安定になってしまう。

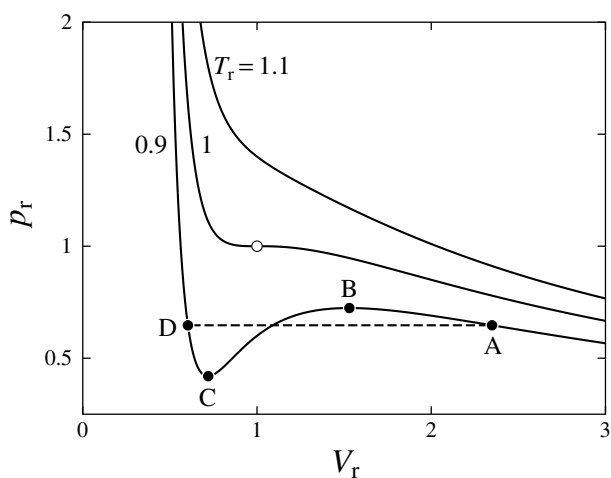


図1. ファンデルワールスの状態方程式から得られる圧力対体積の等温線

そこで、いずれも同じ圧力 p^* の状態 A から状態 D へ実線に沿って変化する過程を考える。その過程が準静的ならば、A の微小変化 dA は $dA = \boxed{\text{イ}}$ のように表すことができる。図1中、破線で示した線分 AD と実線の上に凸部分で囲まれた領域、

(次頁へ続く)

および、線分 AD と実線の下に凸部分で囲まれた領域の面積が等しいならば、A から D への変化にともなうヘルムホルツエネルギーの変化 ΔA は積分を実行して次式のよ
うに計算できる。

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

式(iii)より、④ $G(\text{A}) = G(\text{D})$ となり、状態 A および D が平衡状態にあることがわかる。
このように p^* を定める方法を $\boxed{\text{エ}}$ と呼ぶ。⑤実在気体の等温圧縮にともなう A
から D への変化は、実線ではなく破線に沿う過程であると解釈でき、 p^* は実在系
の $\boxed{\text{オ}}$ に対応することがわかる。

- 問 1 下線部①にある p_c , $V_{m,c}$, および T_c を、下線部②に注意して、式(i)から計算せよ。計算過程も明記せよ。
- 問 2 空欄 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{オ}}$ に当てはまる適切な語句または数式を答えよ。
- 問 3 下線部③にある過程で状態が熱力学的に不安定になる理由を、等温圧縮率 κ_T に着目して説明せよ。
- 問 4 下線部④の関係を導出せよ。
- 問 5 下線部⑤について、 $V_f > V_f(\text{A})$ の領域から実線に沿って A に至り、A から破線に沿って D に至り、D から実線に沿って $V_f < V_f(\text{D})$ の領域に至る過程は、実在系のどのような状態変化に対応するか、圧力変化に着目して簡潔に説明せよ。

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5に答えよ。

粘弾性の静的測定の一つである応力緩和測定によって得られる緩和時間 τ をもつ高分子液体の時刻 t における緩和弾性率 $G(t)$ は次のような単一緩和の式で表される。

$$G(t) = G_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{i})$$

ここで G_0 は時刻 $t = 0$ での値 $G(0)$ である。しかし、①実際の高分子液体の粘弾性測定には動的測定がよく用いられる。動的測定では、振幅 γ_0 の振動ひずみ $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$ (ω は角周波数)を加えたときに生じる応力の振幅を σ_0 、ひずみとの位相差を δ とすると、二つの弾性率 $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ が次式で定義される。

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

次に、静的測定と動的測定で得られる弾性率の関係について考える。まず、高分子液体に二段の階段ひずみ γ_1 と γ_2 をそれぞれ時刻 t_1 と t_2 において与えたときの応力 $\sigma(t)$ は、②ある条件の下では次式のようにそれぞれのひずみを個別に加えたときの応力の和で表すことができる。

$$\sigma(t) = \gamma_1 G(t - t_1) + \gamma_2 G(t - t_2) \quad (\text{iii})$$

これを一般化して、任意のひずみ $\gamma(t)$ について、時間を微小時間 Δt ごとに分割し、 $\gamma(t)$ を Δt の間に加える微小な階段ひずみ $\Delta\gamma_i$ の和として考えると、時刻 t_i における $\Delta\gamma_i$ は

$$\Delta\gamma_i = \frac{d\gamma(t_i)}{dt} \Delta t \quad (\text{iv})$$

与えられるので、 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s) \frac{d\gamma(s)}{ds} ds \quad (\text{v})$$

という積分型の式で表される。この式に上記の動的測定の振動ひずみの式を代入し、 $k = t - s$ とおくと、

$$\sigma(t) = \omega \gamma_0 \int_0^{\infty} G(k) \cos \omega(t-k) dk \quad (\text{vi})$$

となる。よって、静的測定と動的測定で得られる弾性率の関係は以下の式で与えられる。

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(k) \sin \omega k dk \quad (\text{vii})$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(k) \cos \omega k dk \quad (\text{viii})$$

(次頁へ続く)

- 問 1 下線部①の理由の一つに、応力緩和測定を定義通りに行うことは実際には困難であることが挙げられる。応力緩和測定において実現が困難な点を説明せよ。
- 問 2 下線部②に関して、式(iii)のような加成性が成り立つ条件を答えよ。
- 問 3 式(vii)および式(viii)は、静的測定と動的測定で得られる弾性率は等価であることを示している。 $G(t)$ が表す $t \ll \tau$ および $t \gg \tau$ における高分子液体の粘弾性挙動の特徴をそれぞれ述べ、その特徴が $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ においてどのように現れるかを説明せよ。
- 問 4 式(vii)および式(viii)を導出せよ。
- 問 5 粘弾性液体のモデルであるマクスウェルモデルは、弾性率 G の弾性要素と粘性率 η の粘性要素それぞれ一つずつの組み合わせから成る。
- (1) マクスウェルモデルの $G(t)$ は式(i)と同様の単一緩和の式になることを示せ。
 - (2) 式(vii)および式(viii)の関係を用いて、マクスウェルモデルの $G'(\omega)$ および $G''(\omega)$ を求めよ。