

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20年度入学資格試験問題

（平成19年8月27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）

問題 I (70 点)

気体の断熱自由膨張に関する以下の文章を読んで、下の問 1～問 4 に答えよ。気体定数を R とする。

細栓のついた仕切り壁で左右の 2 室に仕切られ、全体が断熱壁で囲まれた容器の中の左室に 1 モルの気体が閉じこめられている。右室は真空にしてある。このような初期状態を状態 1 と呼ぶことにする。仕切りに取り付けられた細栓を開き、気体を右室に拡散させる (図 1)。左室の容積を V_1 、容器全体の内容積を V_2 とする。気体が容器全体に広がり平衡状態に達した終状態を状態 2 と呼ぶことにする。この過程 $1 \rightarrow 2$ では外界から流入した熱量は $\Delta Q =$, 外界が気体に対してした仕事量 ΔW は なので、気体の内部エネルギーの変化量は $\Delta U =$ となる。

気体が理想気体の場合、過程の前後での気体の温度変化は $\Delta T =$, エントロピーの変化量は $\Delta S =$ である。

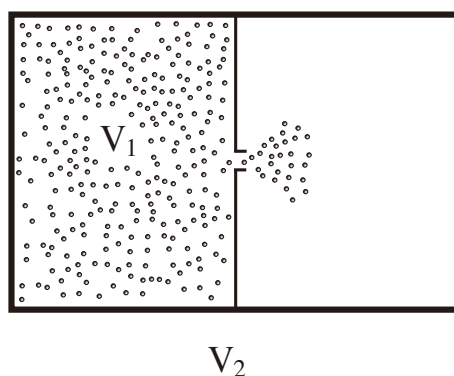


図 1: 気体の断熱自由膨張

次に、ファンデルワールスの状態方程式

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

(a, b は正の定数) に従う気体について同様な断熱自由膨張過程を考えよう。内部エネルギーを温度と体積の関数と考えると、一般に任意の微小変化に対して

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2)$$

(次頁へ続く)

となるので、定容熱容量の定義

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

ならびに、熱力学の法則を用いて得られる関係式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (4)$$

を用いると、式(2)は

$$dU = C_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \quad (5)$$

となる。ファンデルワールス気体では式(4)は $(\partial U / \partial V)_T =$ となり、断熱自由膨張では式(5)の左辺が となる。過程 $1 \rightarrow 2$ の変化の範囲では熱容量は一定値をとるものと仮定すると、式(5)を積分することにより気体の温度変化は $\Delta T =$ で与えられる。このように、ファンデルワールス気体では断熱自由膨張で温度が ことがわかる。

問1 空欄 ～ の部分に適切な数式または数値を記入せよ。
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 定数 a, b の物理的な意味を簡潔に記せ。

問3 空欄 について下記の中から適切な語句を選択せよ。
上がる, 下がる, 一定である

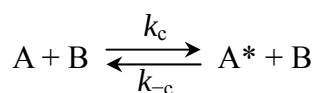
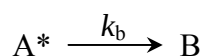
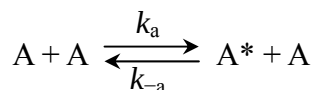
問4 温度が 理由を簡潔に述べよ。

問5 関係式(4)を導出せよ。

問題 II (70 点)

以下の文章を読んで、問 1，問 2 に答えよ。ただし，分子 X のモル濃度を [X] で表すものとする。

分子 A から分子 B が生成する見かけ上単純な気体反応 $A \xrightarrow{k} B$ (k : 反応速度定数) に対して，衝突による活性化・不活性化機構を考慮した以下の素反応からなる反応経路を考える。



ここで， A^* を分子 A の活性化状態， k_x ($x = a, -a, b, c, -c$) を各素反応の速度定数とする。各分子に対する反応速度式は，次のように表される。

$$\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (2)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = \boxed{\text{ウ}} \quad (3)$$

ここで，活性化状態について定常状態近似を適用すると次式を得る。

$$[A^*] = \boxed{\text{エ}} \quad (4)$$

さらに，A の初濃度を $[A]_0$ とすると，B の初濃度が 0， $k_c/k_a = k_{-c}/k_{-a} = \alpha$ ， $[A^*] \ll [A]_0$ の場合には，式(4)は，

$$[A^*] = \frac{k_a \{(1 - \alpha)[A] + \alpha[A]_0\}}{k_b + k_{-a} \{(1 - \alpha)[A] + \alpha[A]_0\}} [A] \quad (5)$$

と近似される。

(次頁へ続く)

次に、式(5)を式(2)に代入して得られる実測反応速度 $d[B]/dt (= -d[A]/dt)$ について以下の場合に分けて考察する。

まず、反応圧の効果について考えよう。

(i) 高压極限では A^* の不活性化の速度が B へ反応する速度に比べて十分に大きくなるので

$$\frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{オ}} \quad (6)$$

となり、 α によらず 1 次反応となる。

(ii) 一方、低压極限では、

$$\frac{d[B]}{dt} = \boxed{\text{カ}} \quad (7)$$

となり、反応次数は α に依存する。たとえば、 $\alpha = 0$ のときは $\boxed{\text{キ}}$ 次、 $\alpha = 1$ のときは 1 次となる。

この低压極限において、 A の濃度 $[A]$ が初濃度の半分となる時間（半減期） τ は α の関数であり、半減期を測定することにより生成物 B の活性化・不活性化に及ぼす影響を調べることができる。

次に、 $\alpha = 1$ の特別な場合を考察する。この場合は、反応圧によらず 1 次反応 ($d[B]/dt = k[A]$) となり、速度定数 k について次式が得られる。

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\boxed{\text{ク}}} + \frac{1}{\boxed{\text{ケ}}} \times [A]_0 \quad (8)$$

活性化・不活性化の平衡定数 ($K = k_a/k_{-a}$) が既知であれば、式(8)に基づく 1 次プロットを用いて素反応の反応速度定数を推定できる。

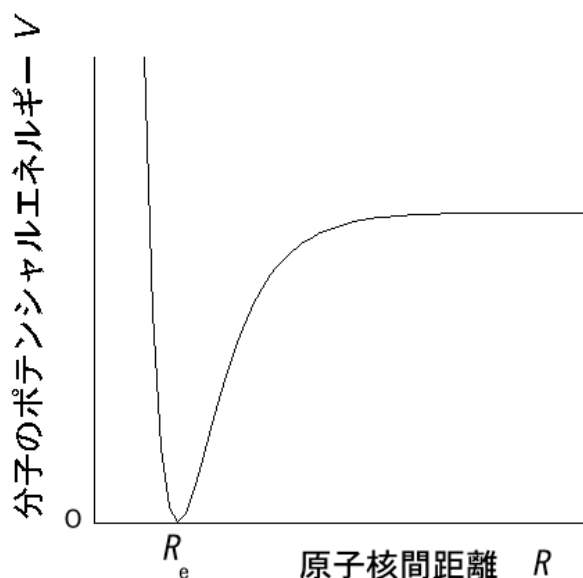
問 1 $\boxed{\text{ア}}$ ～ $\boxed{\text{ケ}}$ に適切な数式または数値を記入せよ。

問 2 下線部に関して、式(7)を積分して $[A]$ の時間変化と半減期 τ を求めよ。ただし、導出過程もあわせて記せ。

問題Ⅲ（60点）

以下の文章を読んで、問1、問2に答えよ。

二原子分子のポテンシャルエネルギー V を原子核間距離 R の関数として図に模式的に示した。ここで R_e は平衡核間距離である。 $V(R_e)=0$ として、 R_e の近傍においてポテンシャルエネルギー V は2次関数で近似でき、 k を結合の力の定数として $x = R - R_e$ とすると、 $V \approx$ ア と書ける。これを イ 近似と呼ぶ。この近似のもとで、二原子分子の振動運動に対するシュレーディンガー方程式を解くと、エネルギー準位 E_n は $E_n = hcG(n)$ となる。ここで、 $G(n)$ は波数 (cm^{-1}) で表したエネルギー準位（振動項）であり、次で与えられる。



$$G(n) = \left(\frac{1}{2} + n \right) \tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (n=0, 1, 2, 3, \dots)$$

ここで、 h はプランク定数、 n は振動量子数、 c は光速である。 μ は換算質量で、それぞれの原子の質量を m_1 および m_2 とすると $\mu =$ ウ と書ける。振動吸収分光法では、各エネルギー準位を直接観測するのではなく、エネルギー準位間の遷移を観測する。振動遷移により電磁波が吸収されるためには、遷移双極子モーメントがゼロであってはならない。よって、原子間距離が変化するとき、エ が変化しなければならず、また イ 近似のもとでは、遷移前後での量子数の差 Δn が $\Delta n =$ オ を満たさなければならない。これを振動遷移に対する カ と呼ぶ。イ 近似では、許容される遷移のエネルギー準位間隔は量子数の増大に対して キ：(a) 増加する，(b) 減少する，(c) 変化しない ので、振動遷移による吸収線の本数は ク 本になる。

しかし、実際に HgH 気体分子の振動吸収スペクトルをある温度で測定すると、強い吸収線が幾本か観測され、高波数側の2つは 1203.7 cm^{-1} と 965.6 cm^{-1} の位置に観測された。また、測定温度を高くすると、吸収線の幅が広がった。これらの結果は、次

(次頁へ続く)

のように考えることができる。

図に示した現実の V は2次関数では近似できない。そのため、それに近い関数として以下のモーソポテンシャル関数がしばしば用いられる：

$$V = hcD_e[1 - \exp\{-a(R - R_e)\}]^2, \quad a = \left(\frac{k}{2hcD_e}\right)^{1/2}$$

ここで D_e はポテンシャル極小の深さである。モーソポテンシャル関数を用いて振動運動に対するシュレーディンガー方程式を解くと、振動項は以下のようになることが知られている。

$$G(n) = \left(\frac{1}{2} + n\right)\tilde{\nu} - \left(\frac{1}{2} + n\right)^2 x_e \tilde{\nu}, \quad x_e = \frac{\tilde{\nu}}{4D_e}$$

パラメーター x_e を非調和定数と呼ぶ。この式から明らかなように、量子数が高くなるとエネルギー準位間の幅が ケ：(a) 広がる, (b) 狭まる, (c) 変化しない。よって、モーソポテンシャル関数を用いた解釈の範囲で考えると、HgH 気体分子で観測された振動吸収スペクトルのもっとも高い波数 1203.7 cm^{-1} は $n = \text{ コ }$ から $n = \text{ サ }$ への遷移, 965.6 cm^{-1} は $n = \text{ シ }$ から $n = \text{ ス }$ への遷移に帰属できる。これらの知見から基本となる波数 $\tilde{\nu}$ を計算すると $\tilde{\nu} = \text{ セ } \text{ cm}^{-1}$ となる。二原子分子の解離エネルギー D_0 はポテンシャル極小の深さ D_e から零点エネルギーを差し引いたものであり、HgH 分子では $D_0 = \text{ ソ } \text{ cm}^{-1}$ となる。

問 1 ア ～ ソ に当てはまる語句、式、数値を記入するか、または適切な語句を選択せよ。

問 2 下線の理由について簡潔に述べよ。