

## 問題 20：熱力学における仕事

0°C、10 気圧の理想気体が 10 リットルある。以下に示すような三つの条件によってこの気体が膨張し、最終的に 1 気圧になったときの体積と気体によってなされた仕事をそれぞれ計算せよ。

**20-1** 等温可逆膨張

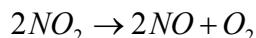
**20-2** 断熱可逆膨張

**20-3** 圧力が瞬時に 1 気圧となり、気体が一定温度で断熱的に膨張するような、断熱不可逆膨張

(注：定容モル比熱は次の関係式で与えられる： $\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$ 、ここで R は気体定数である)

## 問題 21：反応速度論－大気の化学

次の二次反応は、大気汚染に関わる重要な反応である。

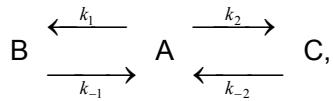


**21-1** 純粋な NO<sub>2</sub> の入った反応容器がある。反応開始前の全圧 (P<sup>0</sup><sub>NO2</sub>) と、時間 t での全圧 (P<sup>t</sup><sub>NO2</sub>) を結びつける関係式を導きなさい。

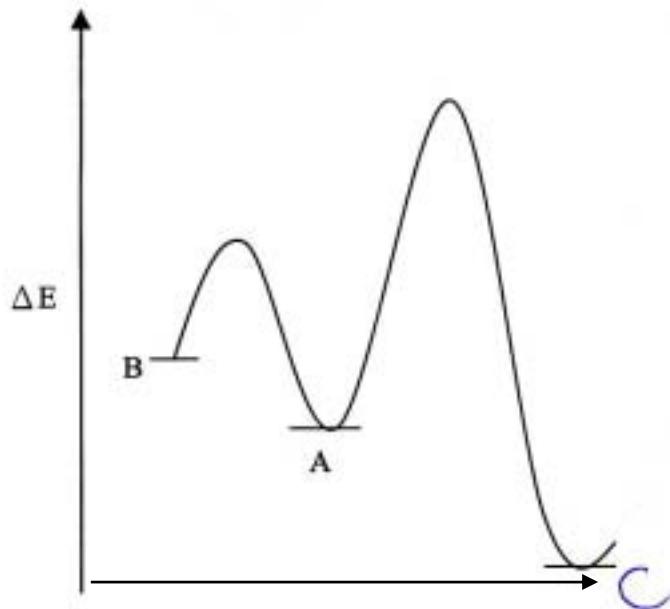
**21-2** 反応容器に NO<sub>2</sub> が満たされている。初めの NO<sub>2</sub> の圧力が 600mmHg、温度が 600 °C の時、反応は 3 分後に 50% 進行する。速度定数を計算せよ。

## 問題 22：速度論と平衡論

反応が速度論支配によるものか熱力学的支配によるものかという概念は、しばしば有機合成で生成物生成の方向づけをするために有用である。例えば スルホン化反応、Diels-Alder 反応、異性化反応、付加反応がある。ここで、2 つの異なる生成物の相互転換が反応条件を制御することにより競争的に起こるような反応を考える。それは通常、以下に示す並発反応の図式で示される。この場合 A は競争的に二つの生成物 B と C になる。



その反応のエネルギープロファイルは以下の図で表される。



- 22-1** 反応開始 4 分後の生成物の比  $B/C$  を推定せよ。ただし速度定数は  $k_1=1$ ,  $k_{-1}=0.01$ ,  $k_2=0.1$ ,  $k_{-2}=0.0005 \text{ min}^{-1}$  とする。
- 22-2** 4 日以上経過した生成物の比  $B/C$  を推定せよ。速度定数は上の問と同じとする。
- 22-3**  $B$  は速度支配の生成物、一方、 $C$  は熱力学支配の生成物と呼ばれる。この系の温度を上昇させた時、温度を上昇させる前に比べ  $B$  と  $C$  どちらの生成反応がより有利になるか。

### 問題 23：相図

相図とは、ある物質の状態を温度と圧力に対して示す図である。以下に示す水の相図に関連する問題に答えよ。

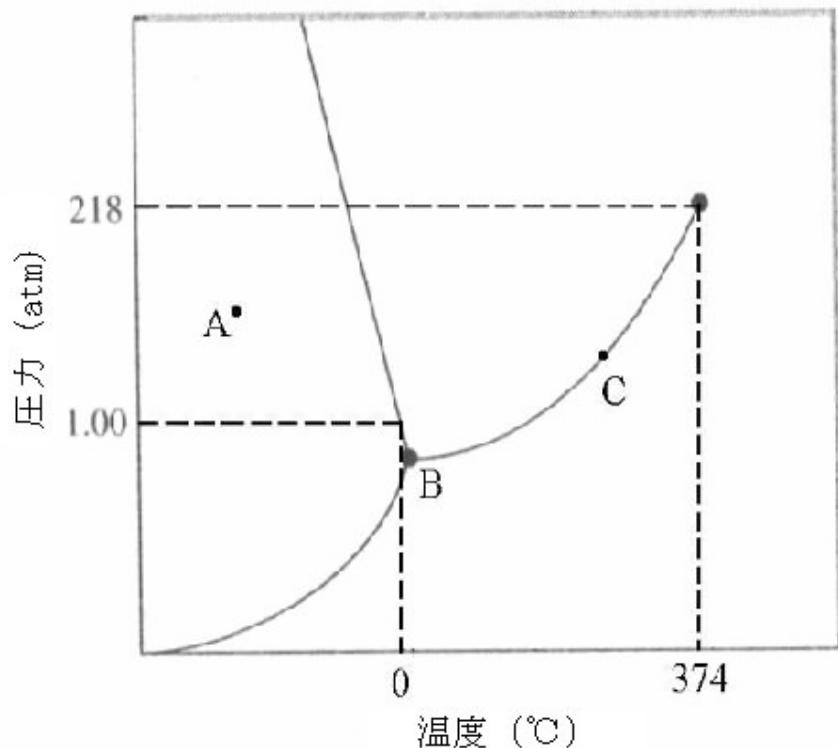
- 23-1** 点 A、B、C における水の状態を答えよ。

**23-2** なぜ氷は水に浮くのか。

**23-3** 水が氷になると体積が増加する。この現象を、クラペイロンの式  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$  を用いて説明せよ。なお、 $\Delta H$ 、 $\Delta V$  は、それぞれ、モルあたりのエンタルピー変化、体積変化である。

**23-4** 水が一部入ったガラス容器が、真空ポンプとつながっている。真空ポンプのスイッチを入れてガラス容器内の圧力を減らすと、どのような変化があらわれるか。

**23-5** 氷上をスケートする人がいる(1気圧、0°C)。スケートした跡の氷には、どのような変化があらわれるか。なお、氷は人の体重で割れることはないとする。



#### 問題 24：量子力学における標準偏差

観測可能な物理量は、標準偏差 $\sigma$ で示される不確定性を有する。標準偏差は、

$$\sigma = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2}$$

と定義される。なお、Gは観測可能な物理量、 $\langle G \rangle$ はGの平均値、 $\langle G^2 \rangle$ は $G^2$ の平均値を示す。 $\langle G \rangle$ 、 $\langle G^2 \rangle$ は、物理量とその物理量の確率分布関数の積を、Gの全範囲にわたって積分することにより計算される。この定義は、古典力学、量子力学の双方に適用される。以下にσの計算に関する問題を2つ挙げる。気体分子運動論と、1次元方向に運動する粒子の性質に関する問題である。

- 24-1** ある温度における気体分子の速度の分布は、以下のマクスウェルーボルツマン分布の式とよばれる確率分布関数によって示される。

$$F(v) = 4\pi v^2 \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{Mv^2}{2RT} \right)$$

なお、vは分子の速度、Mは分子量、Tは温度[K]、Rは気体定数である。300 Kにおける酸素分子の速度の平均値 $\langle v \rangle$ および標準偏差 $\sigma_v$ を計算せよ。ただし、O<sub>2</sub> = 32 g/mol, R = 8.31 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>とする。

- 24-2** 以下に示す規格化された波動関数に従って、x方向に運動する粒子があるものとする。

$$\varphi = [(1/\sqrt{2\pi}) \exp(-x^2/2)]^{1/2}; -\infty \leq x \leq \infty,$$

多数の観測後の粒子の位置の分布について、位置の平均値 $\langle x \rangle$ および標準偏差 $\sigma_x$ を計算せよ。

- 24-3** 量子力学において、1次元運動量は演算子  $p = -\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{d}{dx}$  で示される。ただし、hはプランク定数である。問題 24-2 の波動関数に従う粒子について、運動量の平均値 $\langle p \rangle$ および標準偏差 $\sigma_p$ を計算せよ。

- 24-4** 上の量子力学の問題について、位置と運動量の不確定性の積 $\sigma_p \sigma_x$ を計算せよ。

必要であれば、以下の積分を用いよ。

$$\int_0^\infty x^{2n} \exp(-ax^2) dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1}} \left( \frac{\pi}{a^{2n+1}} \right)^{1/2}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} \exp(-ax^2) dx = \frac{n!}{2a^{n+1}} \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

### 問題 25: 2次元の箱に閉じ込められた粒子の量子力学的取扱い

ヘモグロビンに含まれる鉄 - ヘム錯体の  $\pi$  電子は、正方形をした 2 次元の箱に閉じ込められた自由電子の集合として考えることができる。このモデルでは、個々の電子のエネルギーは次式で与えられる値しか持つことができない。

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

ここで  $\hbar$  はプランク定数、 $n_x$  と  $n_y$  は主量子数、 $m_e$  は電子の質量、 $L$  は箱の一辺の長さである。

**25-1** エネルギーの低い順に 17 番目の軌道まで、そのエネルギーの相対的な高さの関係を図示せよ。

**25-2** 26 個の電子を含む分子を考える。基底状態において電子に占有される軌道のうち、最もエネルギーの高い軌道について、その軌道にいくつの電子が入っているか求めよ。

**25-3** フントの規則をこの分子に当てはめた場合、この分子が常磁性を持つかどうか答えよ。

**25-4** 光の吸収は、周波数 ( $v$ ) と準位間のエネルギー差 ( $\Delta E$ ) の間に  $hv = \Delta E$  という関係が成り立つ場合にのみ生じる。この箱の一辺の長さ  $L$  を 1 nm とした場合、この分子を励起できる光の波長のうちで最も長いものは何 nm か。

## 問題 26: 分光分析器

発振器と前置増幅器からなる分布帰還型色素レーザー（DFDL）の構造を図1に示す。

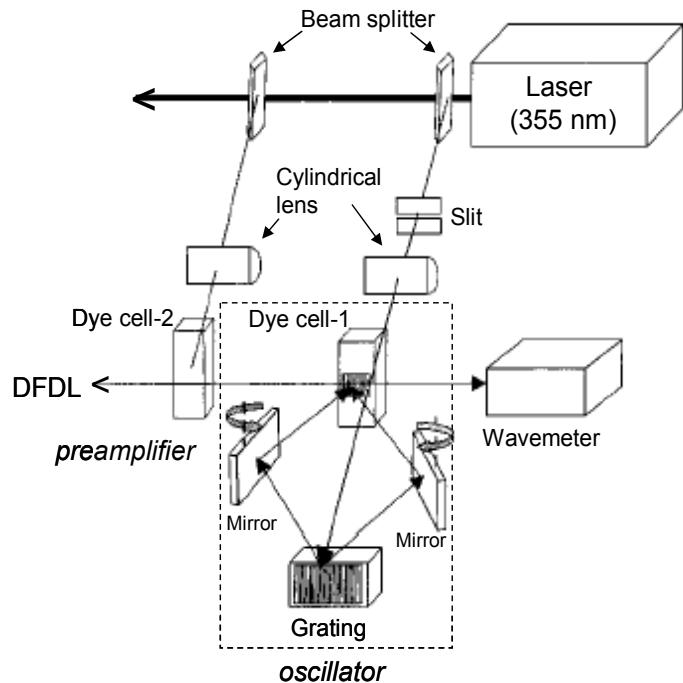


図1・分布帰還型色素レーザーの概略図

発振器は、色素溶液の循環ポンプを備え付けた石英セル（dye cell-1）からなる。発振器のセル部分の詳しい構造を図2に示す。

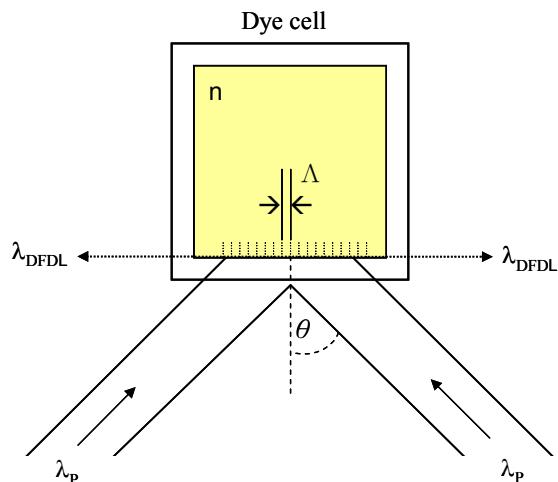


図2・DFDL の発振器部分の構造の詳細

励起用レーザービーム ( $\lambda_P = 355.00 \text{ nm}$ ) は回折格子によって2本に分けられた後、2枚の

回転可能な誘電多層膜鏡で反射されて色素セルに集光照射され、そこに干渉縞を形成する。その干渉縞の縞と縞の間隔が発振するレーザー光の波長を決める。レーザー光の波長 ( $\lambda_{DFDL}$ ) は次式により計算される。

$$\lambda_{DFDL} = 2n\Lambda$$

$$\Lambda = \lambda_p / 2 \sin \theta$$

この式で、 $n$  は媒質（色素溶液）の屈折率、 $\Lambda$  は干渉縞の縞と縞の間隔、 $\theta$  がセル端面垂直方向から測ったビームの角度（入射角）である。（この式は、励起用レーザー光の波長を干渉縞の間隔と入射角  $\theta$  から求めることができることも示している。DFDL ビームはセルから両方向に出射する。DFDL 光の波長は波長計で測ることができる。DFDL の出力は前置増幅器（2 番目の色素セル、dye cell-2）を通すことで増幅することができる。）

**26-1** 入射角  $\theta$  が 60.00 度で色素溶液の屈折率が 1.40 の場合の DFDL 光の波長を求めなさい。

- (a) 374 nm
- (b) 474 nm
- (c) 574 nm
- (d) 674 nm
- (e) 774 nm

### 問題 27: 飛行時間型質量分析装置

質量分析計でイオンを分離選択するには多くの方法がある。質量分析計では、磁場や静電場また高周波がイオンの分離によく用いられる。飛行時間 (TOF) 型質量分析計は広く普及している分析機器でかつ高分解能である。タンパク質や DNA、ポリマーなどの高分子量物質の導入とイオン化に適用できるマトリックス支援レーザー脱離イオン化法(MALDI)やエレクトロスプレーイオン化法(ESI)の導入によって、広範囲の質量分析が可能となった。今や原子質量単位 100 万以上の分子量を持つイオンの脱離や分析も可能である。一般に、試料分子は、適当なイオン化法によって装置のイオン源部でイオン化される。イオン源に高電圧をかけてイオンを加速し、イオン源から高速で装置中の無電場のドリフト領域に飛び出すようにする。TOF では基本動作原理として、イオンが同じ運動エネルギーを持つ場合、それらの飛行速度は  $m/z$  に依存する。これは次の古典的な運動エネルギーの式で表すことができる。

$$KE = \frac{1}{2} mv^2$$

この式は、運動エネルギーと  $m/z$  によって、速度を求める式に書き換えられる。

$$v = (2 \cdot KE/m)^{1/2}$$

イオン生成部から検出器までの距離を  $L$  とすると、（イオン源からイオンが飛び出すまでの時間は無視できるとする）飛行時間( $t$ )は次の式から計算できる。

$$t = L / v = L / (2 \cdot KE/m)^{1/2}$$

最近の TOF 質量分析計では、イオンは通常キロ電子ボルト(keV)レベルのエネルギーで加速される。これ位のエネルギーでは、飛行時間は数十から数百マイクロ秒( $\mu s$ ) である（飛行距離に依存する）。高電圧で加速されたイオンの運動エネルギーは次式で表される。

$$KE = z eV$$

ここで  $z$  はイオンの電荷数、 $e$  は電子の電荷、 $V$  はイオンの加速電圧である。

**27-1** プロトン化シトクロムの平均分子量は 12,361 amu である。20,000 ボルトで加速したプロトン化シトクロム( $MH^+$ ) の飛行速度を求めよ。

- (a) 18000 m/s
- (b) 28000 m/s
- (c) 38000 m/s
- (d) 48000 m/s
- (e) 58000 m/s

**27-2** 検出器をイオン源から 1.00 m に設置したときのイオンの飛行時間（概算値）を求めよ。

- (a) 40  $\mu s$
- (b) 50  $\mu s$
- (c) 60  $\mu s$
- (d) 70  $\mu s$
- (e) 80  $\mu s$