

高分子化学 II 期末試験問題

2015年1月28日実施

以下の1～5の各問に答えよ。

解答にあたり、わかりやすい記述を心がけよ。必要があれば、図・数式などを積極的に用いること。

- ある2成分を混合して溶液を作るとき、 $\Delta H=0$ であれば混合エントロピー変化 ΔS は $\Delta S = -R\{n_0 \ln \Phi_0 + n_1 \ln \Phi_1\}$ と書ける。ここで、 R は気体定数、 n は成分0,1のモル数、 Φ は成分0,1のモル分率または体積分率である。このことについて、以下の問に答えよ。
 - 低分子混合系の ΔS と高分子溶液系の ΔS の大小関係を、理由をつけて説明せよ。
 - 異種高分子同士の混合であっても上式の ΔS は成立する。このことから高分子ブレンドが一般的には非相溶（混ざり合わない）であることがわかる。その理由を説明せよ。
 - 混合エンタルピー変化 ΔH に van Laar 型を仮定すると、Gibbs 混合自由エネルギー変化 ΔG は、 $\Delta G = RT\{n_0 \ln(1-\Phi) + n_1 \ln \Phi + (n_0 + x n_1)\chi\Phi(1-\Phi)\}$ と書ける。ただし、 x は高分子のセグメント数、 Φ は高分子の体積分率、 χ は Flory-Huggins 相互作用パラメータである。この式から、溶媒（成分0）の化学ポテンシャル $\Delta\mu_0$ を導け。
 - (3)の結果について、 $\Phi=0$ で Taylor 展開した2次の項の係数が、第二ビリアル係数 A_2 に比例することを示せ。
- (a)か(b)のどちらかを解答せよ。2つ解答してはいけない。
 - 高融点高分子を設計する指針を、教科書 pp. 190 の表 4-3 のデータを用いて具体的に説明せよ。
 - 高分子の平衡融点 T_m^0 と完全結晶の融解エンタルピー ΔH_f^0 の求め方を図と式を用い説明せよ。
- 実験レポートで諸君が答えたように、屈曲性高分子の融解エントロピー ΔS の大部分は分子鎖の形態変化に伴うものである。このことについて次の問に答えよ。
 - 高分子鎖が n 個の結合からなり、各結合で自由に内部回転でき、内部回転には δ 個の等エネルギーの回転状態があるとする。一直線状に伸びきった結晶中の高分子鎖が、融解によってランダムコイルになる変化について場合の数 Z を求めよ。ただし、 δ は温度に依存しない。
 - (1)の場合について、融解エントロピー変化 ΔS_1 を求めよ。
 - (1)とは異なり、隣接する3結合のうち1つのみ自由に内部回転できる場合（残りの結合は回転できない）の Z および融解エントロピー変化 ΔS_2 を求めよ。
 - (1)と(3)の場合において、 n が等しく、 δ が e に等しいとき、 ΔS_1 と ΔS_2 の比の値を求めよ。
 - (1)と(3)の場合において、融解エンタルピー変化 ΔH が等しいとき、融点が高いのはどちらの高分子か理由を付して答えよ。
- 結晶状態のポリエチレンの密度を求めよ。ただし、ポリエチレンの単位格子は斜方晶（ $a=7.4\text{\AA}$, $b=4.9\text{\AA}$, $c=2.5\text{\AA}$ ）であり、単位格子中に CH_2 ユニット（モル質量14）は4個入っている。また、アボガドロ定数 6.0×10^{23} 、 $1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}$ である。
- レポート課題：出典が明記されているか、図が一枚貼付けされているか、A4一枚に収まっているか、氏名と学生番号が明記されているか確認せよ。この場以降の受理は一切できない。