

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
応用化学専攻

2021 年度入学学力試験問題
専門科目 物理化学

(注意)

- 各解答用紙の全てに受験番号と氏名を記入のこと。
- 解答用紙は各問題 1 枚である。用紙が足りなくなった場合には、それぞれの解答用紙の裏面を使用すること。
裏面を使用する際には、おもて面の解答記入欄に相当する範囲内に解答すること。
- 気体定数 R は $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。

第 1 問 次の問 1～問 3 に答えよ。

問 1. 気体 A と気体 C を体積 0.0237 m^3 の密閉容器内に封入した。気体 A は一部が二量化して気体分子 B となり、気体 A, B の間で平衡状態に達する。気体 A 0.2 mol と気体 C 0.8 mol を封入した後、密閉容器の圧力は温度 300 K において $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ で平衡になった。なお、気体 A~C は理想気体として振る舞うものとする。

- 1) 平衡に達した状態で気体 A, B, C の合計のモル数を答えよ。計算過程も示すこと。
- 2) 平衡に達した状態で、気体 A の何%が二量化しているか。計算過程も示すこと。

問 2. 次のア～エの値を小さい方から順に並べて、その記号で答えよ。同じ値となる場合は等号で繋ぐこと。ア～エについて温度 T は同じとする。気体は理想気体とする。

- ア Boltzmann 定数と Avogadro 数と温度 T をかけたもの。
イ 単原子理想気体 1 mol の温度 T における全並進運動エネルギー。
ウ 1 mol の理想気体の温度 T , 圧力 1 Pa における体積。単位は m^3 とする。
エ 1 mol の単原子理想気体の定圧モル熱容量に温度 T をかけたもの。

問 3. van der Waals 状態方程式に従う気体がある。以下の問に答えよ。ただし、 1 mol の気体に関する van der Waals 状態方程式について次の式を利用してもよい。なお、式中の P, V, R, T はそれぞれ、圧力、体積、気体定数、温度である。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

$$\frac{dP}{dV} = \frac{-RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (2)$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad (3)$$

(次のページへつづく)

物理化学 問題

その2/5

第1問のつづき

- 1) 臨界温度以上, 臨界温度以下, および臨界温度での等温線を解答欄中の PV 図上に特徴がわかるように示せ。なお, 臨界点も図中に示せ。
- 2) 臨界点における臨界圧 P_c , 臨界体積 V_c , 臨界温度 T_c を, 気体定数 R および van der Waals 状態方程式のパラメーター a, b を用いてあらわせ。計算過程も示すこと。

物理化学 問題

その 3/5

第2問 次の問1～問3に答えよ。

問1. 以下の問に答えよ。

- 1) 定圧過程におけるエンタルピー変化 ΔH を, 系の内部エネルギー U , 圧力 P , 体積 V を用いて表せ。
- 2) ある化学反応において, ΔH が正の場合と負の場合について, その化学反応が示す特徴を述べよ。

問2. 一酸化窒素 3.00 mol を 25°C (298 K), 1.00 bar から, 120°C (393 K), 15.0 bar まで可逆的に変化させたときのエントロピー変化 ΔS を求めよ。ただし, 定圧熱容量 C_p は温度によらず一定の値 30.0 J/(K·mol)とし, 一酸化窒素は理想気体と仮定する。必要に応じて以下の値を用いよ。

$$\ln 298 = 5.70, \ln 393 = 5.97, \ln 15.0 = 2.70$$

問3. 以下の問に答えよ。

- 1) ギブズ自由エネルギーを G , 温度を T とする。可逆過程を考えると, 「 G と H , T , S の関係式」, 「 H と U , P , V の関係式」 および $dU = TdS - PdV$ の関係から, G の微小変化量 dG を S, T, V, P で表す式を導け。
- 2) 1)の関係式を用いて, 以下の G の圧力および温度依存性の関係式を導け。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (\text{圧力依存性}), \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (\text{温度依存性})$$

- 3) 2)の圧力依存性の式を用いて, 理想気体における G の圧力変化を表す式

$$G = G^\circ + nRT \ln P \quad (G^\circ: \text{標準状態における } G \text{ の値}, T: \text{温度(一定)}, P: \text{単位 bar の圧力})$$

を導け。

第3問 次の問1, 問2に答えよ。

問1. 固体, 液体, 気体についての温度 T に対するギブズ自由エネルギー G の変化に関する以下の問に答えよ。

- 1) T に対する G の変化を図示し, 凝固点, 沸点を示せ。
- 2) 系の圧力が下がると, T に対する G の変化はどのようなになるか, 1) で回答した図中に傾向がわかるように示せ。
- 3) 昇華という現象を、温度に対するギブズ自由エネルギー変化の図を基に説明せよ。

問2. 相 α と相 β が平衡状態にあるとき, 次式が成立する。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \quad (1)$$

ここで, $\Delta \bar{S}$ および $\Delta \bar{V}$ は相変化 ($\alpha \rightarrow \beta$) に伴う部分モルエントロピーおよび部分モル体積の変化量である。また, 一般に可逆過程では次の式が成立する。

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}}{T} \quad (2)$$

- 1) 式(1), (2)をもとに, 液—気および固—気がそれぞれ平衡状態にある場合の蒸気圧と温度の関係を表す次式(3)を導出せよ。

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT^2} \quad (3)$$

なお, 導出過程において 1 mol あたりの液体体積は気体の部分モル体積 $\Delta \bar{V}_g$ よりも十分に小さく, 蒸発に伴う体積変化は気体の部分モル体積と等しい ($\Delta \bar{V} = \bar{V}_g$) と近似するものとする。

- 2) 導出した微分式(3)の名称を答えよ。

第4問 以下の文章を読んで、問1～問4に答えよ。

巨大分子を溶質とする溶液を容器に入れ、これに遠心機を用いて遠心力を作用させた。このとき、回転の中心から x だけ離れた位置にある分子1個について考える。角速度 ω で回転するときに働く遠心力は、分子質量 m を用いて (i) で与えられる。また、分子に働く浮力は、 ω , m , x , 溶質の比体積 v , 溶媒密度 ρ を用いて、(ii) で表される。一方、溶質分子が溶媒中を移動するため (iii) が生じる。(iii) は、分子形状を (iv) と仮定し、分子半径 r , 溶媒粘度 η , 速度 (dx/dt) を用いると、Stokes の法則により $6\pi r\eta(dx/dt)$ と与えられる。分子が一定速度で移動するとき、浮力効果を考慮した遠心力と (iii) が釣り合う。

問1. 文章中の (i) ～ (iv) にあてはまる適切な式および語句を記せ。

問2. 下線部に関して、分子が一定速度で移動するとき、移動速度 (dx/dt) を上記の文章中の記号を用いて表せ。

問3. 移動速度を、単位質量あたりの遠心力（つまり、加速度）で除した（割り算した）ものは沈降係数 S と呼ばれ、物質固有の値である。このとき、巨大分子のモル質量 M は、 S および文章中の記号を用いてどのように表されるか。Avogadro 数を N_A とする。

問4. 遠心機によるモル質量測定法には、上記の移動速度の測定によるもの以外の方法もある。その測定法の概略と、長所および短所を述べよ。