

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

2022 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。

第1問

次の問1～問2に答えよ。ただしここでは、 P は圧力、 V は体積、 T は温度、 R は気体定数をあらわし、水の蒸気圧は 57.0°C のとき $1.73 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 77.0°C のとき $4.20 \times 10^4 \text{ Pa}$ である。 $R = 8.31 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

問1. 容積が 10.0 L の密閉した容器の中に窒素と水を入れ、内部の温度を 57.0°C にすると圧力が $7.73 \times 10^4 \text{ Pa}$ となり、容器内に液体の水が残っていた。水の体積は無視する。窒素は理想気体と考える。

1) 57.0°C での容器内の窒素の分圧を求めよ。また容器内には窒素が何 mol あるか。それぞれ有効数字2桁で答えよ。

2) 容器内の温度を 77.0°C にしても容器内に液体の水が残っていた。このときの容器内の圧力を有効数字2桁で答えよ。

問2. 次の文は 1 mol の気体に関する van der Waals 方程式を解説したものである。

気体の圧力は分子が器壁に衝突するときの単位時間・単位面積当たりの の変化である。気体分子間に引力が働くならば、器壁に近づく分子は背後の分子から引っ張られるから、実測される圧力 P は、引力が作用しないときの理想的な圧力 P_i よりも小さくなる。器壁に衝突しようとする分子に作用する力は、容器 (体積 V) 中の分子数、したがって密度に比例する。さらに器壁に衝突する分子数もまた気体の密度に比例する。したがって分子に作用する全引力 ($P_i - P$) は に比例する。この比例定数を a とする。実在気体では が無視できないから、補正項を b とすると を分子の実際に運動することのできる有効体積として用いなければならない。 b は の 倍となることが計算される。

(次ページに続く)

第1問のつづき

前述したように補正した圧力と体積を用いれば理想気体の状態方程式が成り立つものと考えられるから、次のような van der Waals 方程式が得られる。

$$(P + \boxed{\text{キ}}) (\boxed{\text{ク}}) = RT$$

1) $\boxed{\text{ア}}$ から $\boxed{\text{ク}}$ に下記より適当な語句を選んで記入せよ。同じ語句を複数回使用してもよい。

温度, 速度, 加速度, 運動量, 質量, 反発係数, 理想気体, 分子の直径,
分子の半径, 分子の表面積, 分子の体積, 分子の質量, $1/V$, $1/V^2$, $1/P$, $1/P^2$,
 P , V , a/b , a , a/V , a/V^2 , b , b/V , b/V^2 , $1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/5$, $1/6$,
 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , $V-a$, $V+a$, $V-b$, $V+b$

2) 実在気体の圧縮因子 Z は一般に

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B_V \frac{1}{V} + \dots$$

とあらわされる。また第二ビリアル係数 B_V は

$$B_V = b - \frac{a}{RT}$$

とあらわされる。低圧時に $Z=1$ となり、理想気体と同様の振る舞いをする温度を何というか。またその温度を前述の a , b および R を用いて示せ。

3) 実在気体で観測される圧縮因子 Z の値は低温, 高圧であるほど $Z=1$ からのずれが大きくなる。この理由を説明せよ。

第2問

次の問1～問3に答えよ。

問1:

100°C, 1 mol の水を 1 bar の圧力のかかるふた付きのシリンダー内で加熱し、完全に気化させたところ、体積が $3.0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ 増加した。このときの内部エネルギー変化を求めよ。ただし、水の気化エンタルピーを 40.7 kJ mol^{-1} とせよ。

問2:

- 1) 熱容量とは何か、説明せよ。
- 2) 気体定数を R 、モル数を n とすると、理想気体の定圧熱容量 C_p と定積熱容量 C_v の間には $C_p - C_v = nR$ の関係が成り立つことを示せ。
- 3) ある気体 1 mol を、一定体積で 298 K から 348 K に加熱するのに必要な熱量は 1385 J であった。この気体が理想気体と見なせるとき、この気体を一定圧力で 298 K から 365 K へ加熱するときのエントロピー変化を求めよ。ただし、この気体の熱容量は、この問題での温度範囲では一定と考えてよい。ここでは気体定数を $8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とし、必要に応じて以下の値を用いよ。

$$\ln 298 = 5.70, \ln 348 = 5.85, \ln 365 = 5.90$$

問3:

- 1) 熱力学的世界、系、熱的周囲のエントロピー変化をそれぞれ ΔS_{univ} , ΔS , ΔS_{therm} とするとき、 $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_{\text{therm}}$ の関係を用いて、定温・定圧における Gibbs の自由エネルギーの変化の式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ を導出せよ。
- 2) 熱力学第二法則から、自発的に起こる過程では世界のエントロピーの増大を伴う。このことを用いて、 ΔG の符号と自発的過程の方向との関係を示せ。
- 3) 反応 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ の標準状態 (298 K) での自由エネルギー変化 ΔG° を求めよ。ただし、 $\text{NO}(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{NO}_2(\text{g})$ の標準生成エンタルピーをそれぞれ 90, 0, 33 kJ mol^{-1} 、絶対エントロピーをそれぞれ 210, 205, 240 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とせよ。
さらに、この反応が自発的に起こるか、または逆向きの反応が自発的に起こるか、根拠とともに答えよ。

第3問 問1～問2に答えよ。

問1. 理想溶液である2つの揮発性液体A, Bが任意の割合で混合した液体混合物とその平衡にある蒸気について考える。各成分の蒸気圧は図1のような直線関係にある。

- 1) 理想溶液ではRaoultの法則が成り立つ。この法則について説明せよ。
- 2) 二相が共存する場合の自由度の数 ϕ を, 計算過程も含めて答えよ。
- 3) 液体混合物の成分Aの化学ポテンシャル μ_A を, 純粋な液体Aの化学ポテンシャル μ_A^* , および成分Aのモル分率 x_A を用いて示せ。
- 4) 全圧 P_T は直線アのように表せる。全圧 P_T の直線式を x_A の関数として導け。

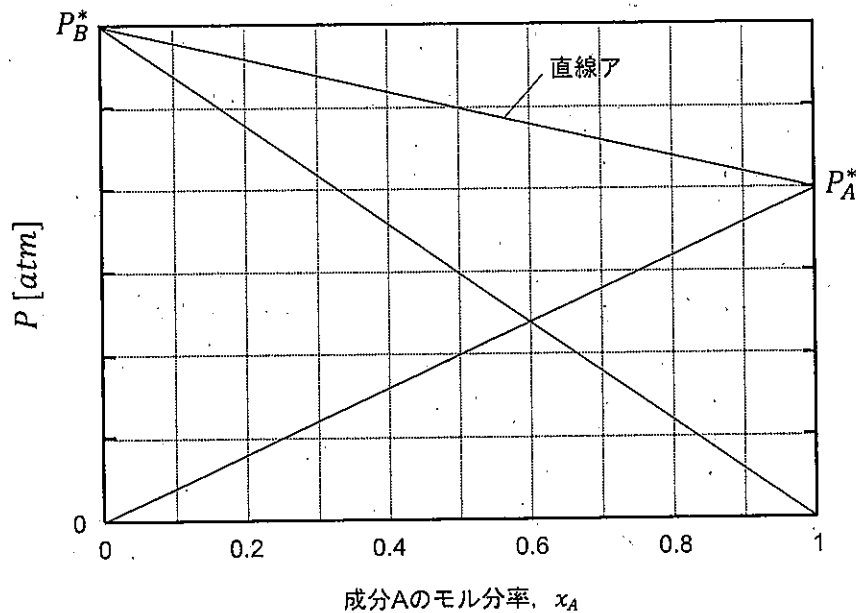


図1 理想溶液である2つの液体混合物の蒸気圧—組成図

(次ページに続く)

第3問 のつづき

問2. 実際の混合溶液では、液体中の分子が互いに相互作用することから、図1のような直線的な関係が成り立たない場合がある。成分Aのモル分率が高いとき、Aは溶媒として振る舞い、モル分率が低いときは溶質として振る舞うと考えることができる。ここでは、図2のような温度—組成図を示すアセトンとクロロホルムの混合溶液について、以下の問いに答えよ。

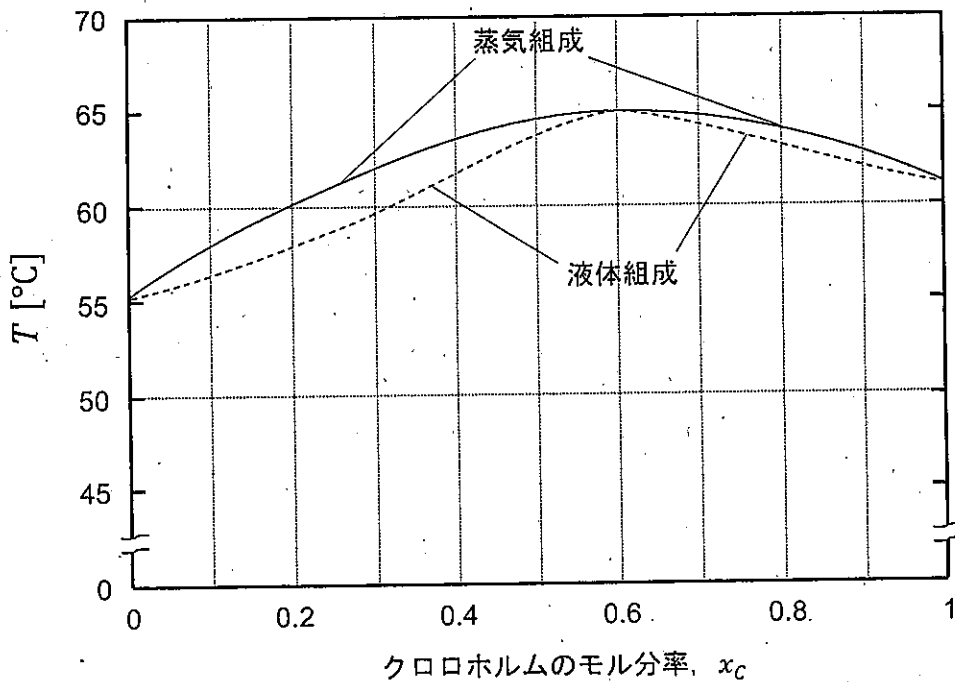


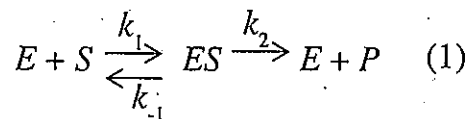
図2 アセトン—クロロホルム混合溶液の温度—組成図

- 1) 純粋なアセトンおよびクロロホルムの蒸気圧を、それぞれ 0.45 atm, 0.38 atm とするとき、各成分および全圧の蒸気圧—組成図を、理想溶液のものとはずれていることが分かるように定性的に描き、どのようにずれているか説明せよ。
- 2) クロロホルムのモル分率 $x_c = 0.30$ および 0.80 の混合溶液を蒸留したときに得られる最終蒸留物の組成について答えよ。

第4問

次の文章を読んで、問1~問4に答えよ。なお、計算結果の有効数字は2桁とせよ。

酵素 E により、基質 S が酵素-基質複合体 ES を経て生成物 P になる反応(1)について、



k_i ($i=1, -1, 2$): 各素反応の反応速度定数

次の1-3の実験を行った。

1. 酵素水溶液と濃度が異なる三種類の基質 S の水溶液を調製し、所定の温度で十分な時間保温した。
2. 各基質水溶液と酵素水溶液を混合し、酵素反応を開始した。酵素反応開始時における基質 S の(初)濃度は2.5, 3.3 および 10 mM であった。
3. 各基質濃度のときの生成物 P の濃度の経時変化を図1に示した。

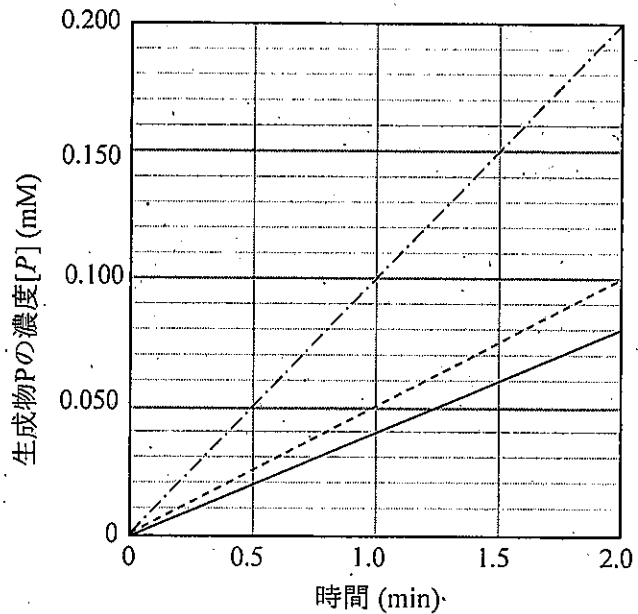


図1 生成物Pの濃度の経時変化
基質濃度(終濃度): 2.5 mM (———),
3.3 mM (-----), 10 mM (-·-·-·-)

問1. 図1より、各基質濃度(初濃度)における反応初速度(生成物濃度の増加初速度) (mM min^{-1})を算出せよ。

(次ページに続く)

第4問のつづき

問2. 以下の文章は酵素反応の速度式の導出過程である。空欄ア～オに適当な式および数字を記せ。

遊離状態の酵素 E および基質 S 、酵素と基質の複合体 ES 、そして生成物 P の濃度をそれぞれ $[E]$, $[S]$, $[ES]$, $[P]$ とおく。また、酵素 E の総濃度を $[E_{tot}] (= [E] + [ES])$ と、反応速度定数を用いて、酵素反応速度 r ($\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$) は次式で表される。

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad (2)$$

ES の正味の生成速度は

$$\frac{d[ES]}{dt} = \boxed{\text{ア}} \quad (3)$$

と表される。ここで酵素反応が定常状態にあると仮定すると、

$$\frac{d[ES]}{dt} = \boxed{\text{イ}} \quad (4)$$

となり、

$$[ES] = \frac{k_1[E_{tot}][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]} \quad (5)$$

が得られる。(2)式に(5)式を代入すると

$$r = k_2[ES] = \boxed{\text{ウ}} \quad (6)$$

ここで、

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (7)$$

とおくと、この酵素反応における速度式はつぎのように書ける。

$$r = \frac{k_2[E_{tot}][S]}{K_M + [S]} \quad (8)$$

(次ページに続く)

第4問のつづき

さらに(8)式の両辺の逆数をとると(9)式を得る。

$$\frac{1}{r} = \boxed{\text{エ}} \frac{1}{[S]} + \boxed{\text{オ}} \quad (9)$$

問3. 解答欄のグラフ中に、図1の結果から求めた反応速度 r (mM min^{-1})の逆数を基質濃度 $[S]$ (mM)の逆数に対してプロットせよ。

問4. 問3のプロットより $k_2[E_{\text{tot}}]$ および K_M を求めよ。また、これらの物理的な意味を述べよ。