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

2023 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。

●気体定数は 8.314 $JK^{-1}mol^{-1}$ とする．

第１問

問１～問２に答えよ。ただしメタンの分子量を16，エチレンの分子量を28とする。

問１． 200 mL の密閉した容器 A の中にメタンが入っており，圧力は 100 mmHg であった。また 600 mL の密閉した容器 B の中にエチレンが入っており，圧力は 200 mmHg であった。A と B の容器を接続管でつなぎ，それぞれの気体が容器外に漏れることなく均一に混合した。接続管内部の容積は無視できるほど小さいと考えられ，気体の混合前後で温度変化はなかった。A と B の容器をつないだ後について以下の問いに答えよ。

1) メタンの分圧，エチレンの分圧および全圧を求めよ。

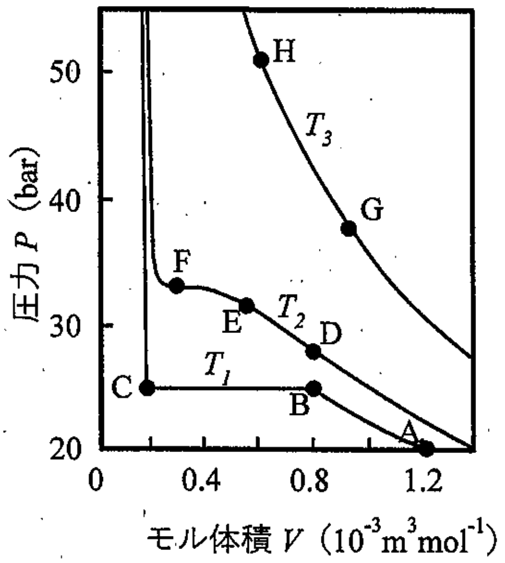
2) メタン分子の平均運動エネルギーを$\overline{\mathrm{ke}}_{\mathrm{CH_4}}$，エチレン分子の平均運動エネルギーを$\overline{\mathrm{ke}}_{\mathrm{CH_2CH_2}}$とするとき，$\dfrac{\overline{\mathrm{ke}}_{\mathrm{CH_4}}}{\overline{\mathrm{ke}}_{\mathrm{CH_2CH_2}}}$を求めよ。また，その理由も述べよ。

3) メタン分子の根平均二乗速度を$\sqrt{\overline{v^2_{\mathrm{CH_4}}}}$，エチレン分子の根平均二乗速度を$\sqrt{\overline{v^2_{\mathrm{CH_2CH_2}}}}$とするとき，$\dfrac{\sqrt{\overline{v^2_{\mathrm{CH_4}}}}}{\sqrt{\overline{v^2_{\mathrm{CH_2CH_2}}}}}$を求めよ。尚，計算過程も示し，平方根は計算しなくてよい。

（次ページに続く）

第１問のつづき

問２． 下図はある気体について，温度 T_1，T_2 および T_3 における圧力 P とモル体積 V の等温変化を示したものである。



1) 図中で臨界点はどこか。A～H から選べ。

2) 臨界点に相当する温度と圧力を超えた領域では気体と液体の境界がなくなる。この状態にある物質は何と呼ばれるか。

3) 図中の温度 T_1，T_2，T_3 の線上で，液体と気体の二相が共存する範囲を記号 A～H を用いて述べよ。

4) T_1，T_2，T_3 を低い温度から順に不等式で示せ。

5) 上図のように実在する気体の挙動は，理想気体の挙動と異なる。その理由を２つ示せ。

第２問 次の問１～問３に答えよ。

問１．

1) 常に 1×10^5 Pa の圧力がかかる可動式のふたをもつ容器に 1 mol の理想気体を入れ，100 W (= J/s) のヒーターで 15 s 加熱した。この気体の定圧モル熱容量 $\overline{C}_P = 30$ $JK^{-1}mol^{-1}$ であるとき，内部の温度が何°C 上昇するか答えよ。ただし，ヒーターから発生したエネルギーはすべて気体に移り，$\overline{C}_P$ は温度変化の範囲では変わらないものとする。
2) この加熱によって気体の体積が 4 L 増加した。このときの内部エネルギー変化を求めよ。
3) この容器のふたを動かないように固定し，1)と同じ条件で加熱した場合，この気体の温度の上昇は，1)と比べてどうなるか。理由とともに答えよ。

問２． 理想気体 1 mol のエントロピー変化について以下の問いに答えよ。

1) 一定圧力 P_1 で温度を T_1 から T_2 に変化させるときのエントロピー変化 ΔS_P を求めよ。
2) 一定体積で温度を T_1 から T_2 に変化させ，圧力が P_1 から P_2 になるときのエントロピー変化 ΔS_V は，定積モル熱容量を $\overline{C}_V$ とすると，$\Delta S_V = \overline{C}_V \ln(T_2/T_1)$ である。ここで，$(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_1)$ のエントロピー変化が ΔS_P，$(T_1, P_1) \rightarrow (T_2, P_2)$ のエントロピー変化が ΔS_V であることから，温度 T_2 一定で圧力を変化させた場合，すなわち $(T_2, P_1) \rightarrow (T_2, P_2)$ でのエントロピー変化は，$\Delta S_V - \Delta S_P$ で与えられる。これと理想気体の状態方程式，および $\overline{C}_p$ と $\overline{C}_V$ の関係を用いて，定温でのエントロピー変化 ΔS の圧力依存性を表す(1)式を導出せよ。

$$\Delta S = R \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (1)$$

（次ページに続く）

問３． 内部エネルギーUは圧力P，体積V，温度Tに対して，以下の関係がある。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \qquad \cdots\cdots\cdots (2)$$

この式について，以下の問いに答えよ。

1) 熱力学の第一法則より，定圧・可逆の条件のもとで次式を導出せよ。

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V \qquad \cdots\cdots\cdots (3)$$

2) (3)式と Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ を用いて，(2)式を導出せよ。

3) (2)式を用いて，理想気体の内部エネルギーは温度のみの関数であり，体積には依存しないことを示せ。

第３問

以下の文章を読み，問いに答えよ。

二つの相の間の平衡状態の圧力—温度依存性を表す式を導出する。一方の相を α，他方の相を β とする。二つの相が平衡にあることにより，各相の 1 モル当たりの Gibbs 自由エネルギー（以下，モル自由エネルギー）は等しく，$\overline{G_\alpha} = \overline{G_\beta}$の関係が成り立つ。系の状態が無限小だけ変化し，かつ，平衡が保たれているためには，次の式が成り立つ。

$$d\overline{G_\alpha} = d\overline{G_\beta} \qquad \cdots(1)$$

一方，モル自由エネルギー変化$d\bar{G}$は，モル体積$\bar{V}$，圧力P，モルエントロピー$\bar{S}$，温度Tを用いて次式で表される。

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \qquad \cdots(2)$$

これを用いて，各相のモル自由エネルギー変化には次式の関係が成り立つ。

$$d\overline{G_\alpha} = \overline{V_\alpha}dP - \overline{S_\alpha}dT = \overline{V_\beta}dP - \overline{S_\beta}dT = d\overline{G_\beta} \qquad \cdots(3)$$

これより，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S_\beta} - \overline{S_\alpha}}{\overline{V_\beta} - \overline{V_\alpha}} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \qquad \cdots(4)$$

ここで，Δ は相転移に伴う変化量を表す。いま，相変化に伴うモルエンタルピー変化 ΔH は

$$\Delta\bar{H} = T\Delta\bar{S} \qquad \cdots(5)$$

とおけるので，特に，液体から気体，および，固体から気体の変化においては，1 モルあたりの気相体積 $\overline{V_v}$ を用いて，次の関係式が得られる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{\overline{V_v}T} \qquad \cdots(6)$$

問１． 式(2)を以下の式（i~iii）を用いて導出せよ。

$dU = TdS - PdV \ldots$(i)　　$H = U + PV \ldots$(ii)　　$G = H - TS \ldots$(iii)

上式中 U は内部エネルギーを示す。

（次ページに続く）

第３問のつづき

問２． 式(4)，(5)から，下線部の条件において式(6)が導出される際の近似を説明せよ。

問３． 理想気体を仮定して，式(6)より二つの相の間の平衡状態の圧力－温度依存性を表す式を導出せよ。なお，用いた記号が新たにある場合は，その説明を必ず加えること。

問４． ある純物質の液相から気相への相変化に伴うエンタルピー変化，ΔH を求めるための実験方法およびデータ解析方法を述べよ。

第4問 次の**問1～問5**に答えよ。

図1は金属Xと金属Yからなる二成分系の固-液相図である。

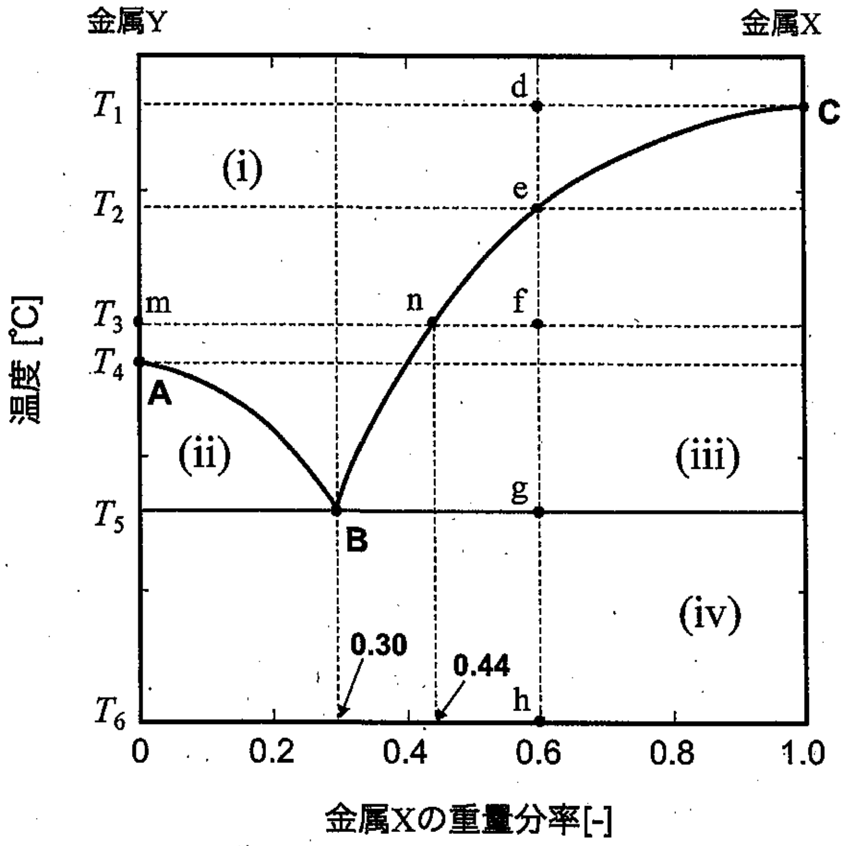


図1　金属Xと金属Yの二成分系における固-液相図

問1．図中 (i) ～ (iv) はどのような状態にあるか答えよ。

問2．点dの混合物を温度 T_1 から温度 T_6 まで冷却するとき，以下の問いに答えよ。

1) 最初に固体が析出する温度は T_1~T_6 のいずれか。
2) 温度 T_3 における固体に対する液体の重量比はいくらか。
3) 温度 T_5 における自由度はいくらか。

（次ページに続く）

問３．共融混合物の特徴を二つ挙げよ。また，金属 X と金属 Y の共融混合物の組成を答えよ。

問４．温度 T_3 において金属 Y 100 g に対する金属 X の溶解度はいくらか。

問５．曲線 BC は以下の式で近似できるとする。金属 X（原子量：25）の融点 650℃，融解エンタルピーを 8.5 kJ/mol とすると，金属 X の重量分率が 0.60 のとき，金属 Y（原子量：50）との混合物の融点はおよそいくらになるか計算せよ。有効数字三桁で示せ。

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T^*_{fp}} - \frac{1}{T}\right)$$

x_A：成分 A のモル分率，ΔH_{fus}：成分 A の融解エンタルピー (kJ/mol),
T^*_{fp}：成分 A の標準融点 (ºC)

（尚，自然対数の計算には以下の値を用いよ。ln2= 0.69, ln3=1.10, ln5=1.61, ln7=1.95）