

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

2020 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 次の文章を読み、問1～問3に答えよ。

- 問1. プールに水深2.0 mになるように水が入っている。このとき、水がプールの底面におよぼす圧力は何 Pa か。ここで水の密度を 1.0 gcm^{-3} 、プールの水面の大気圧を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、重力加速度を 9.8 ms^{-2} であるとする。
- 問2. 実在気体に関する van der Waals の状態方程式を示し、理想気体の状態方程式との違いを説明せよ。
- 問3. 体積 V の容器の中に質量 m の気体分子 N 個を入れる。気体は理想気体であるとする。気体分子は容器内を動き、容器の内壁に衝突する。このとき気体分子が内壁の単位面積あたりに毎秒衝突する回数は、気体の分子数密度 $\frac{N}{V}$ と気体分子の速さ v に比例する。一方、内壁に気体分子が一回衝突したとき、その瞬間に壁におよぼす力は気体分子の質量 m と気体分子の速さ v との積 mv に比例する。圧力 P は気体分子が毎秒衝突する回数と1回の衝突で与えられる力の積に比例するため $\frac{N}{V}mv^2$ に比例する。したがって圧力 P は

$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3V} \quad (1)$$

で表される。ここで $\overline{v^2}$ の平方根は気体分子の根平均二乗の速さを示す。以下の問に答えよ。

- 1) 上式を用いて気体分子の根平均二乗の速さが

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (2)$$

で表されることを示せ。ただし R は気体定数、 M は気体分子の分子量、 T は温度である。

第1問のつづき

分子量が M_A の気体 A と分子量が M_B の気体 B があるとする。気体を入れる容器は可動するピストンとシリンダーからなり、その容積を変化させることができるものとして以下の問に答えよ。

- 2) 1 mol の気体 A を容器に入れ、温度一定で容器内の体積を 5 倍に増大させた。このとき内壁の単位面積あたりに毎秒衝突する分子数は体積を増大させる前にくらべて何倍になるか。また圧力は何倍になるか。
- 3) 1 mol の気体 A をある容器に入れ、圧力一定で絶対温度を 2 倍にした。このとき内壁の単位面積あたりに毎秒衝突する分子数は、温度を上昇させる前の何倍になるか。
- 4) 気体 A を n_A mol, 気体 B を n_B mol 混合し、容器に入れて一定温度とした。気体 A の根平均二乗の速さを $\sqrt{v_A^2}$, 容器内壁の単位面積あたりに毎秒衝突する気体 A の数を X_A , 気体 A の分圧を P_A とするとき、気体 B の根平均二乗の速さ $\sqrt{v_B^2}$, 気体 B が容器内壁の単位面積あたりに毎秒衝突する分子数 X_B および気体 B の分圧 P_B を $\sqrt{v_A^2}$, X_A , P_A を用いて示せ。

第2問

次の問1～問3に答えよ。

問1. 以下の問に答えよ。

- 1) 内部エネルギー変化 ΔU , 熱的周囲のエネルギー変化を ΔU_{therm} , 力学的周囲のエネルギー変化を ΔU_{mech} とすると、熱力学第一法則を表す式を書け。
- 2) ある気体が外圧 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 一定のもとで 2.0 kJ の熱を受け取り、体積が $5.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ だけ増加した。このときの気体の内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。

問2. エントロピーを S , エンタルピーを H , 気体定数を R , 温度を T とすると、以下の式を導出せよ。

- 1) 定圧における平衡相変化に伴うエントロピー変化

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

- 2) 定温における $n \text{ mol}$ の理想気体の体積が $V_1 \rightarrow V_2$ に、圧力が $P_1 \rightarrow P_2$ に可逆的に変化したときのエントロピー変化

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

問3. 以下の問に答えよ。

- 1) 1 mol の水は 100°C ($= 373 \text{ K}$ とせよ), 1 atm の条件下で、液体の水から同温・同圧の水蒸気に可逆的に変化する。このときの自由エネルギー変化 ΔG と ΔS を求めよ。なお、標準沸点における水の蒸発エンタルピー ΔH_{vap} は 40.0 kJ/mol とせよ。
- 2) 1)の変化が起こる際の水の熱力学的性質を表した以下の記述について、解答欄の空欄に等号(=)または不等号(<, >)を正しく記入せよ。

100°Cより低い温度では

$$\Delta H \quad \square \quad T\Delta S$$

100°Cでは

$$\Delta H \quad \square \quad T\Delta S$$

100°Cより高い温度では

$$\Delta H \quad \square \quad T\Delta S$$

第3問 次の問1, 問2に答えよ。なお, 計算過程も解答欄に記せ。

問1. 次の文章を読み, 以下の問に答えよ。

フガシティーとは, 非理想気体 (実在気体) の (ア) を求めるために導入された状態量で, その単位をSIで表すと (イ) となる。

圧力 P における気体のフガシティー f には, 温度 T , モル体積 \bar{V} , 気体定数 R を用いた次の関係式がある。

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V} - \frac{RT}{P} \right) dP$$

ここで, $f/P = \gamma$ とおくことができ, γ は (ウ) とよばれる。

1) (ア) ~ (ウ) にあてはまる適切な語句を記せ。

2) ある気体について, 定数 B, C, D を用いて次の関係式が成り立つとする。

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + BP + CP^2 + DP^3$$

上記の関係式を利用して, この気体の γ を求める式を導出せよ。

3) $\gamma \rightarrow 1$ の場合, その気体はどのような状態であるといえるか。また, γ を1に近づけるためには, どのような条件にすればよいか。それぞれ答えよ。

問2. 図1は浸透圧測定装置の概略である。純溶媒と溶液が膜Aで仕切られており, 溶液側に加圧装置, 純溶媒側の配管には流れ検出器が取り付けられている。温度一定として, 以下の問に答えよ。

1) 純溶媒と溶液を仕切っている膜Aの一般名称とその役割を述べよ。

第3問のつづき

- 2) 純溶媒に低分子の溶質 B を所定の濃度で溶解させて溶液を調製し、凝固点を測定したところ、純溶媒の凝固点よりも $0.50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ほど低い値であった。この溶液と純溶媒を図1の装置に設置して実験をおこなった。実験開始後、流れ検出器で流れが確認されたため、加圧装置の加える圧力を変化させたところ、圧力 P のときに流れは無くなり、平衡状態となった。このとき、加圧装置が加えた圧力 P はいくらか。単位 (SI を用いよ) とともに記すこと。この純溶媒の凝固点降下定数および密度はそれぞれ $2.00\text{ (K}\cdot\text{kg-溶媒)/mol}$, 1000 kg/m^3 とする。また、溶液中の純溶媒体積と溶液体積とは等しいとする。図1の装置を用いた実験での温度は 300 K 一定、気体定数は $8.3\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ とする。
- 3) 巨大分子の溶質 C を用いた溶液で、図1の装置により分子量を求めたところ、分子量 $50\text{ }000$ であった。その後、溶質 C は、分子量 $10\text{ }000\text{ g/mol}$ の巨大分子 D と分子量 $100\text{ }000\text{ g/mol}$ の巨大分子 E の混合物であることがわかった。このとき、巨大分子 D と巨大分子 E の物質質量比 (モル比) を求めよ。

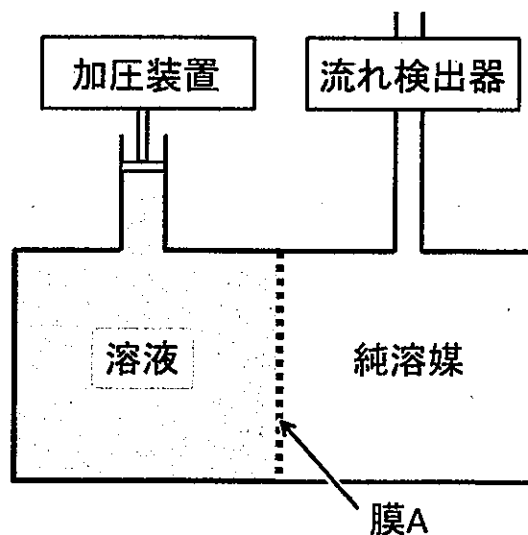


図1、浸透圧測定装置の概略

第4問 次の文章を読み、問1～問4に答えよ。なお、計算過程も解答欄に記せ。

問1. 理想溶液の化学ポテンシャルの式から以下のようにラウールの法則を導くとき、空欄に当てはまる式を記述せよ。 R 、 T 、 x_i 、 P_i^* はそれぞれガス定数、絶対温度、成分*i*のモル分率、成分*i*が純物質として存在するときの蒸気圧を示す。

成分*i*の液体の化学ポテンシャルは、以下のように表される。ここで $\mu_i^*(l)$ は、成分*i*の純粋な液体の化学ポテンシャルである。

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln x_i \quad (1)$$

成分*i*の気体の化学ポテンシャル $\mu_i(g)$ は、成分*i*の純粋な気体の化学ポテンシャル $\mu_i^*(g)$ 、成分*i*の蒸気圧(分圧) P_i 、全圧 P を用いて表すと、

$$\mu_i(g) = \boxed{\text{A}} \quad (2)$$

$\mu_i(l) = \mu_i(g)$ より、

$$P_i = P x_i \exp(\boxed{\text{B}}) \quad (3)$$

$x_i = 1$ のとき、(3)式において $P_i = P_i^*$ であるから、 $P_i^* = P \exp(\boxed{\text{B}})$ と表せるため、 $P_i = x_i P_i^*$ (ラウールの法則)が導出される。

問2. 理想溶液の混合について考える。25°Cにおけるトルエンとベンゼンの蒸気圧は、それぞれ0.025 atmと0.10 atmである。それぞれのモル分率が0.5の混合溶液について以下の値を計算せよ。

- (1) トルエンおよびベンゼンの分圧
- (2) 蒸気相におけるトルエンとベンゼンの組成

問3. 成分Aと成分Bの混合物は、図1のようにある組成では混合せず2相に分離する。290 Kにおいて、41 gの成分Aと59 gの成分Bを混合して十分な時間静置すると、成分Aを多く含む相(A相)と成分Bを多く含む相(B相)の2相に分離した。以下の問に答えよ。

- 1) 相律を用いて2相領域における自由度の数を答えよ。
- 2) A相とB相の重量比(W_A/W_B)はいくらになるか答えよ。
- 3) 均一溶液にするには温度を何K以上にすれば良いか答えよ。
- 4) 290 Kで均一溶液にするには成分Bを何g以上添加すればよいか答えよ。

第4問のつづき

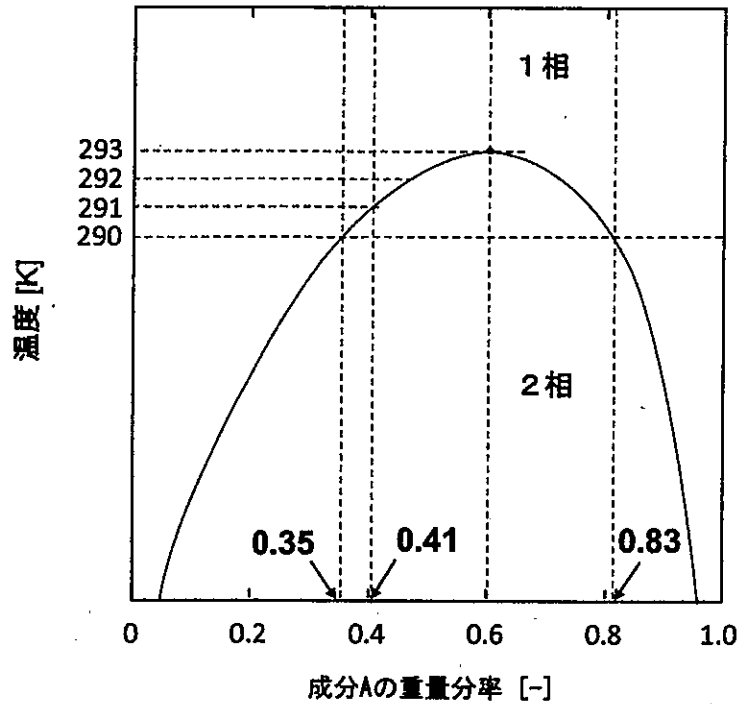


図1 大気圧条件下における温度と成分A重量分率の関係

問4. 下図のように、液体中の気泡は表面張力によって気泡内部の物質が余分な圧力を受けており、下記のラプラスの式に従って、気泡径が小さくなるほどその圧力差 ΔP は大きくなる。ここで、 γ は表面張力、 r は気泡半径である。

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \text{ (ラプラスの式)}$$

表面張力による圧力に対して気泡が半径を dr だけ増加させるために必要なエネルギーが、表面積増加に伴う表面エネルギーの増加分に等しいとして、ラプラスの式を導出せよ。

