

岡山大学大学院自然科学研究科
博士前期課程
物質生命工学専攻
物質応用化学系

平成 19 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を記入のこと。

平成 19 年度入学学力試験問題

専門科目 物理化学

この物理化学試験問題全般にわたる注意事項は以下の通りである。

(基本物理定数)

Plank 定数	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Avogadro 定数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
気体定数	$R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $= 0.0831 \text{ L bar K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
Boltzmann 定数	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
真空中の光速度	$c = 3.00 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
電子の静止質量	$m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

この試験で使用する記号は一般に以下の量，値を意味する。

P : 圧力	V : 体積
U : 内部エネルギー	G : ギブス自由エネルギー (ギブス関数)
H : エンタルピー	T : 絶対温度
S : エントロピー	

物理化学

問題 1

(30点)

あるボンベの中に純粋な気体が入っている。この気体は、空気より重く、また色、臭気、毒性等はないことがわかっている。この気体が理想気体として挙動することを前提とし、下記の問いに答えよ。

問1 実験的にこの気体の密度を決定したい。298 K、1bar に保った部屋の中で実験を行う。風船、水槽、メスシリンダー、秤を揃えた。実験方法を記述せよ。(もし、この方法の問題点あるいは必要な器具等があれば指摘せよ。)

問2 1 bar、298 K の条件で、この気体の密度を測定したところ、 1.78 g L^{-1} であった。根拠を示して、この気体は何か推論せよ。

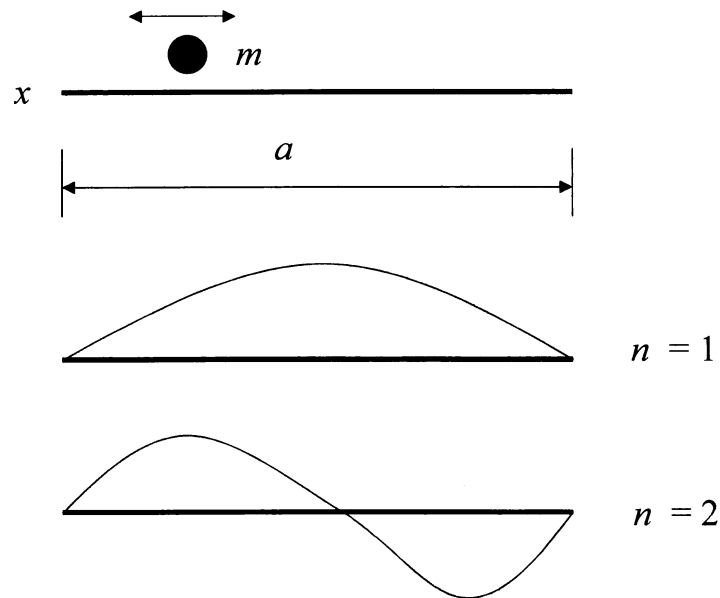
問3 この気体の分子の運動における根平均二乗の速さは、 127°C では -73°C に比較して、何倍速いか？

物理化学

問題 2

(40点)

一次元の線分上に閉じ込められた粒子の振る舞いを扱った下記文章について問いに答えよ。



取扱い 1

粒子を一次元の線分上に閉じ込めたモデルを想定しよう。粒子の質量を m 、速度を v 、粒子の運動エネルギーを ε とする。長さ a の直線上に閉じ込められた粒子に対して、“よい適合” をする定在波を仮定する。その波長を λ としたとき、 λ と a の間には $n(\lambda/2) = a$ の関係が成り立つ。ここで、 n は正の整数である。 $\lambda = h/(m v)$ (de Broglie の関係式) であるから、運動量は

$$m v = (\quad) \quad \text{式(1)}$$

となる。最終的に、運動エネルギー ε

$$\varepsilon = (\quad) \quad \text{式(2)}$$

を得る。この結果は、粒子の運動エネルギーが量子化されていることを示している。

取扱い2

線分内の粒子の振る舞いに対応する Schrödinger 方程式は一般に

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi + U(x)\psi = \varepsilon\psi \quad \text{式(3)}$$

のように表される。ここでは粒子の状態を表す波動関数である。取扱い1のような場合には

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ \infty & (x < 0, a < x) \end{cases}$$

である。その結果、線分内では 式(3)は

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \frac{d^2}{dx^2} \psi = \varepsilon\psi \quad \text{式(4)}$$

となる。波動関数 ψ は

$$\psi = (\quad) \quad \text{式(5)}$$

となり、固有値として

$$\varepsilon = (\quad) \quad \text{式(6)}$$

が得られる。

問1 式(1)、式(2)、式(5)、式(6)を完成させよ。

問2 エネルギーに対応する演算子を記せ。

問3 電子が赤色の可視光(波長: 600 nm)を吸収してエネルギー準位 $n=1$ から $n=2$ へ遷移したとする。光子のエネルギーは $\varepsilon = h\nu$ であるとして、この電子は、どの程度の大きさ(長さ)の線分内に閉じ込められていたかを推定せよ。

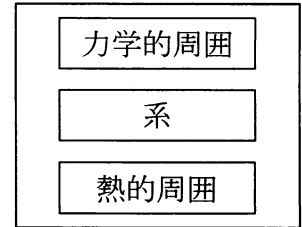
物理化学

問題 3

(50 点)

問 1 右に示す熱力学的世界にエネルギー保存則を適用すると

$$dU + dU_{\text{therm}} + dU_{\text{mech}} = 0 \quad \text{式(1)}$$



となる。ここで dU_{therm} と dU_{mech} は右図に示す熱的周囲および力学的周囲のエネルギー変化をそれぞれ表す。次の(1)~(3)に答えよ。

(1) U に関する微分関係式 $dU = TdS - PdV$ を導くために、次の2式を用いる。これらの式はどのような場合に成り立つかを書け。

$$dU_{\text{mech}} = PdV \quad \text{式(2)}$$

$$dU_{\text{therm}} = -TdS \quad \text{式(3)}$$

(2) 式(1)と H, G の定義式から、 G に関する微分関係式 $dG = -SdT + VdP$ を導け。

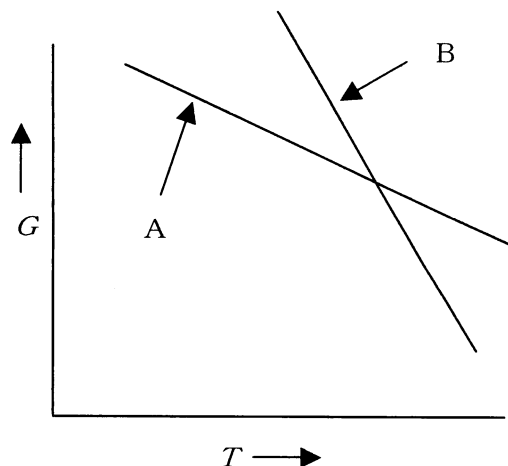
(3) G を P と T の関数とした全微分の式から、式(4)を導け。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{および} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{式(4)}$$

問 2 下のグラフは圧力一定の条件で、ある純物質 1 mol の液体状態および気体状態での G と T の関係を示したものである。問 1 の式(4)を考慮して以下の問いに答えよ。

(1) この物質が、液体状態にある時の G と T の関係を示すものは A である。その判断となる理由を説明せよ。

(2) この物質の沸点は圧力が上がるとどう変化するか。圧力の変化によって A, B がどう変化するかを解答用紙のグラフに書き込み、沸点の変化を説明せよ。



物理化学

問題 4

(40点)

混合物の相平衡について、次の問いに答えよ。

問1 物質 A および B からなる混合溶液 (A のモル分率 $x_A = 0.66$) を 1 気圧にて沸騰させ、その蒸気を冷却して得られる液体の組成を求めよ。ただし、同温度における純物質 A および純物質 B の蒸気圧はそれぞれ 1.26 気圧、0.50 気圧である。この溶液と蒸気は理想的にふるまうとする。

問2 次の事柄を簡単に説明せよ。

- (1) 沸点上昇
- (2) 共融混合物

物理化学

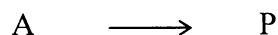
問題 5

(40点)

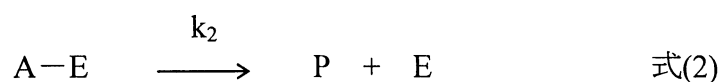
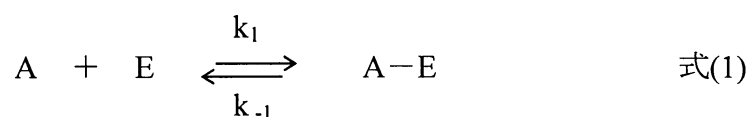
化学反応速度の解析法について、次の問いに答えよ。

問1 ある人がある化学反応について、3つの異なる温度 ($T_1 < T_2 < T_3$) で化学反応速度を測定し、その結果から活性化エネルギー E (> 0) を求めることに成功した。どのような考え方、方法で活性化エネルギーを求めたのか、解答用紙の座標軸(グラフ)を用いて説明せよ。

問2 ある液相反応



は、次の機構で進行する。ただし、中間体 A-E は不安定である。この反応が定常状態で進行しているとし、以下の問いに答えよ。



ここで、式(1)~(2) の k_1 , k_{-1} および k_2 は、反応速度定数である。

- (1) A-E の生成速度式を導け。
- (2) 「定常状態近似」について簡単に記し、(1)の反応式から P の生成速度式を $[A]$ (A の濃度) と $[E]$ (E の濃度) を用いて表せ。
- (3) P の生成速度は、この反応機構に基づくと A の濃度の大小により、どのように影響を受けるかを説明せよ。