

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21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。

平成 21 年度入学学力試験問題

専門科目 物理化学

本試験では、基本物理定数は以下の値とする。

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	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

物理化学

問題 1

(60点)

問1 気体 1mol に対する van der Waals 式は

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

で与えられる。

(1) a, b は物理的にどのような意味をもつか？

(2) 第二ビリアル係数 B_V が $B_V = b - \frac{a}{RT}$ となることを示せ。ただし

$$\frac{PV}{RT} = 1 + B_V \frac{1}{V} + C_V \left(\frac{1}{V}\right)^2 + \dots$$

x が 0 に近いとき、近似式 $(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots$ が成り立つものとする。

(3) Boyle 温度とはどのような温度であるか？第二ビリアル係数との関係も含めて説明せよ。

問2 「力 f は質量 m と加速度 a の積に等しい」という Newton の方程式は $f = ma$ で表わされる。

また質量 m の粒子が壁に激突する時、その壁に加わる力は、その粒子の時間あたりの運動量の変化 (dp/dt) に等しい。

(1) 一辺の長さが ℓ の立方体の箱の中に、N 個の粒子が入っている時のその圧力は

$$P = \frac{Nm\overline{v^2}}{3\ell^3}$$

となることを示せ。

(2) 気体分子の平均運動エネルギーを \overline{ke} 、Avogadro 数個 (N_A 個) の分子の並進運動エネルギーを KE とすると

$$KE = \frac{3}{2} RT$$

となることを示せ。

(3) 気体分子の速度の二乗の平均値 $\overline{v^2}$ は、

$$\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

で表わせることを示せ。

この問題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

T : 絶対温度

M : 分子量

$\overline{v^2}$: 気体分子の速度の二乗の平均値

v_x, v_y, v_z : 気体分子の速度の x 方向, y 方向, z 方向のスカラ成分

物理化学

問題 2

(40点)

作業物質を 1mol の理想気体と仮定した熱機関がある。この熱機関は次のようなサイクルで動作する。

ステップ 1 気体が温度 T_1 、体積 V_1 の状態 1 から体積 V_2 の状態 2 まで可逆等温膨張

ステップ 2 状態 2 から温度 T_2 、体積 V_3 の状態 3 まで可逆断熱膨張

ステップ 3 状態 3 から温度 T_2 のままで体積 V_4 の状態 4 まで可逆等温圧縮

ステップ 4 状態 4 から状態 1 まで可逆断熱圧縮

以下の問いに答えよ。ただし、 C_v はこの気体の定積比熱とする。

問 1 ステップ 3 における系の内部エネルギー変化を求めよ。

問 2 ステップ 2 における系の内部エネルギー変化は $C_v(T_2 - T_1)$ で与えられるとすると、この系のエントロピー変化を答えよ。

問 3 この熱機関のステップ 1 からステップ 4 までのサイクルを、経路がわかるように、解答用紙の圧力 (P) - 体積 (V) 図およびエントロピー (S) - 温度 (T) 図上に表せ。

問 4 この熱機関の各状態での体積 V_1, V_2, V_3, V_4 の間で関係式 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ が成立することを示せ。

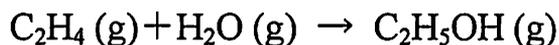
問 5 このステップ 1 からステップ 4 のサイクルにおいて、正味の力学的エネルギーと高熱源から与えられた熱エネルギーを用いて、この熱機関の効率が計算される。この効率を過程を示しながら求めよ。

物理化学

問題 3

(40点)

次の反応式で表されるエチレンの気相水和反応について、理想気体を仮定して、以下の問いに答えよ。



計算において、各物質の物性は以下の値を用いること。なお、表中の値は 298K での値を表し、(g) は気体であることを表す。

		H ₂ O(g)	C ₂ H ₄ (g)	C ₂ H ₅ OH(g)
標準生成エンタルピー	ΔH_f° [kJ mol ⁻¹]	-241.83	52.47	-235.10
標準生成自由エネルギー	ΔG_f° [kJ mol ⁻¹]	-228.58	68.42	-168.49

出典：バーロー物理化学（上）第6版，(株)東京化学同人，1999

問1 上記の反応式を一般化し、



として、平衡定数 K と自由エネルギー変化 ΔG° との関係式を導出せよ。

問2 25°Cにおける平衡定数を K とし、 $\ln K$ を求めよ。

問3 水蒸気とエチレンのモル比 3 : 1 の原料ガスを用いて、圧力 40bar、温度 T [K] にてエチレンの気相水和反応を行う。温度 T での平衡定数 K_T とエチレンの平衡反応進行度 ξ の関係を表す式を求めよ。

物理化学

問題 4

(60点)

物質の状態について、相の数を P 、成分の数を C 、自由度の数を F で表すとき、これらの間には、

$$F = C - P + 2$$

の関係があり、この関係を相律と呼ぶ。以下の問いに答えよ。

問1 自由度の数とは何かを記し、自由度の例を2つ挙げよ。

問2 次の(1)～(3)の各場合について考えられる相と相の数 P 、および成分として考えられる化学種および成分の数 C を記せ。ただし、食塩は水溶液中では電離平衡にある。また、固体塩化アンモニウムは気相中で、その一部が塩化水素とアンモニアに分解し、その分解反応の平衡が成り立っているとす。

解答は所定の欄に記入せよ。ただし、相は必ずしも3つとは限らないのですべての欄に記入する必要はない。なお、 P および C の欄は数字で答えよ。

- (1) 固体の食塩、およびそれと平衡にある食塩水溶液
- (2) 固体塩化アンモニウム、およびそれと平衡にある等モル量のアンモニアと塩化水素からなる気相
- (3) 固体塩化アンモニウム、および塩化水素に対して過剰のアンモニアを含む気相

問3 一成分系の代表的な固-液-気相図(圧力-温度図)を図に示す。

- (1) 三相が共存する条件はなぜ点(三重点)として存在するのかを記せ。
- (2) 二相が共存する条件はなぜ線として表現されるのかを記せ。

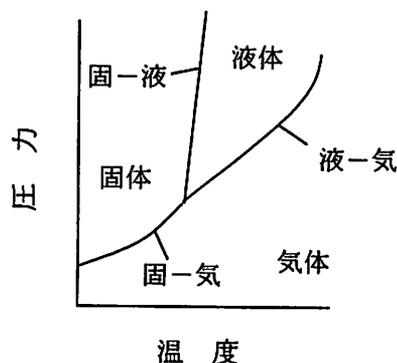


図 一成分系の代表的な固-液-気相図