

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 22 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。

平成 22 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	$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Avogadro 定数	$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
気体定数	$R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
重力加速度	$g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$

必要に応じて下記の表を利用せよ。

ν/s^{-1}	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	ϵ/J	$\epsilon/\text{kJ mol}^{-1}$	領域	λ
				$\epsilon/\text{kJ mol}^{-1}$	λ/nm
				↑ X線	
10^{17}				- 300	- 400
				- 280	- 10 nm
10^{16}	10^{-17}			- 260	- 100 nm
10^{15}	10^{-18}	-1000		- 240	
				- 220	- 500
				- 200	- 1 μm
10^{14}	-10 000	-100		- 180	- 10 μm
10^{13}	-1000	10^{-20}	-10	- 160	- 100 μm
10^{12}	-100	10^{-21}	-1	- 140	- 1 mm
10^{11}	-10	10^{-22}	-0.1		
		10^{-23}			
10^{10}				- 120	- 100 mm
10^9		10^{-24}			
10^8				↓ ラジオ波	- 1 m

出典：バーロー物理化学（上）第6版（東京化学同人）

物理化学

問題 1

(40点)

問1 1気圧は760 mmHgと定義される。水銀の密度は 13.59 g mL^{-1} である。1気圧は $101.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ となることを示せ。

問2 分子の二体間相互作用が下記の Lennard-Jones のポテンシャル関数で記述されるとして、次の文中の (ア) ~ (ク) に最も適当なものを下記の語群から選べ。ここで ϵ_{LJ} と σ_{LJ} は相互作用している分子に固有の調整パラメーターである。

$$U(r) = 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right]$$

この式の12次の項は、分子間距離 r が小さくなると急激に (ア) する。一方、6次の項は符号が負なので、分子間距離が減少すると (イ) する。この6次の項は分子間の (ウ) を表す。全体のポテンシャルエネルギー関数は反発的な項と引力的な項からなっており、次のことがわかる。

1. ポテンシャルエネルギーは分子間距離が無限大のとき (エ) である。
2. ポテンシャルエネルギー曲線の極小値はエネルギー (オ) である。
3. 分子間距離が (カ) のとき、ポテンシャルエネルギーはもう一度 (エ) になり、さらに分子間距離が減少すると非常に急激に増加する。

これらのことから、(キ) は分子間引力の大きさを、(ク) は分子の大きさを表していることがわかる。

語群：引力、斥力、 ϵ_{LJ} 、 $-\epsilon_{\text{LJ}}$ 、 σ_{LJ} 、 $-\sigma_{\text{LJ}}$ 、減少、増大、0、1、5

問3 ド・ブロイ (de Broglie) は粒子の振る舞いを理解するのに「波」の考えを導入する必要があることを示唆し、物質波の波長を λ として、次のような式を提案した。

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

ここで m 、 v は粒子の質量、速度であり、 h はプランク定数である。

粒子が一辺の長さが a の立方体の箱の中にあるとき、 λ と a の間には次の関係があることが要求される。

$$n \frac{\lambda}{2} = a \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(1) この粒子がとることのできるエネルギー ϵ_n は次の関係を満足しなければならないことを示せ。

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$$

(2) ある原子が小さな立方体 (一辺の長さ a) に閉じ込められている。許容される並進運動エネルギー準位を、エネルギーの低い順に6準位示せ。またこの場合の各準位の縮退度を示せ。

(3) He 原子が1 nmの直線上に閉じ込められている。この場合に量子数が30の量子状態のエネルギー準位にいる He 原子を、つぎに高い量子状態に上げるにはどれだけのエネルギーを与えればよいか。有効数字2桁で示せ。またその際、電磁波を照射してこのエネルギーを与えるとすればどのような光(線)を使用すればよいか。ここで $h^2 = 4.4 \times 10^{-67} \text{ J}^2 \text{ s}^2$ 、He 原子の質量 $m_{\text{He}} = 6.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ とする。

物理化学

問題 2

(40点)

以下の式を導出せよ。なお、 S : エントロピー、 H : エンタルピー、 T : 温度、 C_p : 定圧熱容量とする。

(1) 平衡相変化に伴うエントロピー変化

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

(2) 定圧での温度変化 ($T_1 \rightarrow T_2$) に伴うエントロピー変化

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

(3) 定温での n mol の理想気体の体積変化 ($V_1 \rightarrow V_2$) および圧力変化 ($P_1 \rightarrow P_2$) に伴うエントロピー変化

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

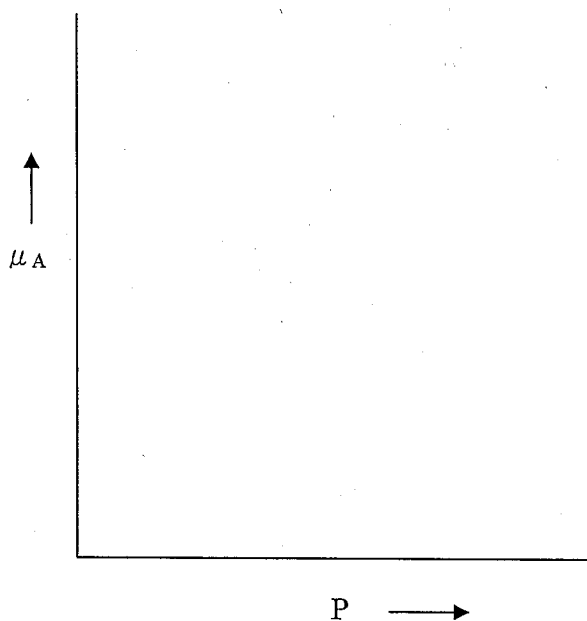
物理化学

問題 3

(60点)

溶媒 A に対して溶質 B を溶かした溶液(溶媒 A のモル分率 X_A 、溶質 B のモル分率 X_B)がある。容器内で、この溶液と純溶媒 A を、溶媒分子 A は透過できるが溶質分子 B は透過できない半透膜を用いて分離している。その時、両液体の間で浸透圧が生じる。M は溶質のモル濃度とし、 μ_A^* は純溶媒 A の化学ポテンシャル、 \bar{V}_A は溶媒 A の部分モル体積とする。溶媒 A の化学ポテンシャル μ_A は $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln X_A$ で表わされるものとする。以下の問いに答えよ。

- 問 1 溶媒 A の化学ポテンシャル μ_A の圧力 P に対する依存性 $\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right)_T$ を求めよ。
- 問 2 純溶媒 A に次の操作を行った場合、溶媒 A の化学ポテンシャルは上昇するか下降するか、それぞれについて理由を付して答えよ。
- (1) 溶質 B を少量添加する
 - (2) 圧力 P を高める
- 問 3 浸透圧 Π が $\bar{V}_A \Pi = X_B RT$ とあらわされることを解答用紙の μ_A -P グラフを用いて図示し説明せよ。
- 問 4 浸透圧は $\bar{V}_A \Pi = X_B RT$ と表わされるが、希薄溶液の場合、浸透圧が溶質のモル濃度に比例する式 $\Pi = MRT$ で表せることを説明せよ。但し、十分希薄である場合、 $n_A \cong n_A + n_B$ 、 $V \cong n_A \bar{V}_A$ とみなしてよい。

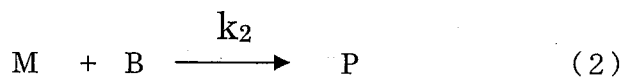
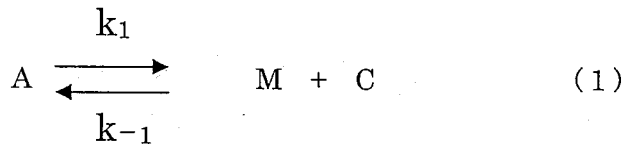


物理化学

問題 4

(60点)

ある反応が次の2つの素過程からなるとして以下の問いに答えよ。



ただし、 k_1 , k_{-1} , k_2 は反応速度定数を表す。

- 問1 中間体 M の濃度 $[M]$ の微分的時間変化 ($d[M]/dt$) を記せ。
- 問2 定常状態法を適用したい。どのような条件が必要とされるかを文章で記せ。
- 問3 中間体 M の濃度 $[M]$ を他の化学種の濃度を用いて記せ。
- 問4 A の反応速度 v を、中間体 M の濃度 $[M]$ を使わないで記せ。ただし、 $v = \frac{Y}{X}$ の形 (X , Y は式) で表すこと。
- 問5 反応速度 v を実験により調べてみると、A の濃度および B の濃度に比例し、C の濃度に反比例した。上記の反応式 (1) もしくは (2) のうち、どちらが律速段階であるか理由とともに記せ。
- 問6 反応式 (1) が律速段階であるとき、反応速度 v はどのような式で示されると予想されるか、わかりやすく説明せよ。