

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24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。

物理化学

問題 1

(40点)

問1 例にならい、解答用紙に記載してある物理量、単位や定数の単位系を、SI基本単位である長さ[m]、質量[kg]、時間[s]、電流[A]、温度[K]、物質の量[mol]、光度[cd]を用いて記せ。

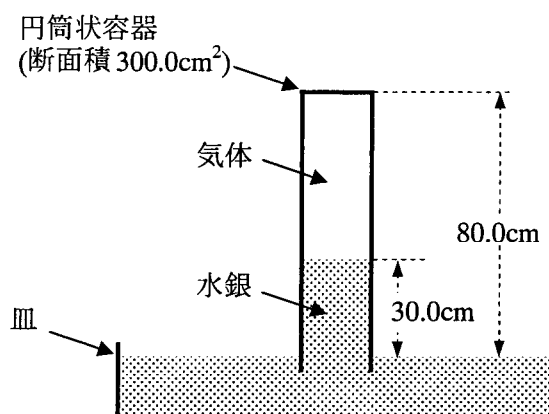
例) 重力加速度 g $9.81 \text{ (ms}^{-2}\text{)}$

問2 片方の口を平板で閉じた円筒状の容器(断面積 300.0 cm^2)に、水銀を用いて下図のように気体を閉じ込めた。円筒容器内にある水銀の高さは、下皿の水銀面から 30.0 cm 高い。また、円筒容器の内壁の上端部は、下皿の水銀面から 80.0 cm 高い位置にある。外気圧は $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、温度は $27.0 \text{ }^\circ\text{C}$ で、円筒状容器の内径は均一であり、水銀の密度は 13.6 g cm^{-3} である。また円筒容器内にある気体は理想気体としてふるまうものとする。

(1) 円筒容器内にある気体の圧力を求め、有効数字2桁で記せ。

(2) 円筒容器内に閉じ込められている気体は何 mol かを求め、有効数字2桁で記せ。

(計算には $R = 0.0831 \text{ L bar mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ を用いてもよい)



物理化学

問題 2

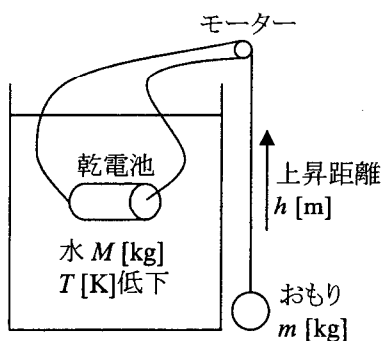
(50点)

問1 化学反応のエンタルピー変化 (ΔH) は化学反応のある特徴を示す。 ΔH が正の場合と負の場合の2つの場合を取り上げ、 ΔH が示す特徴について述べよ。

問2 ベンゼン 1 mol の燃焼反応の反応式を示せ。また、下表に示す各物質の 1 mol あたりの標準生成エンタルピー ($a \sim k$) の中から必要なもののみを用いて、その反応の ΔH を文字式で示せ。

物質名	ベンゼン	C	CO	CO ₂	CH ₄	H	H ₂	O	O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂
1 mol あたりの標準生成エンタルピー	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k

問3 熱力学第一法則であるエネルギー保存則を用いることにより、直接求めることが困難なエネルギー変化を求めることが可能である。例として、乾電池のエネルギー変化を取り上げてみよう。下図のように、モーターに接続した乾電池を M [kg] の水に入れ、モーターを動かして m [kg] のおもりを h [m] だけ上昇させたとき水温が T [K] 低下したとする。なお、乾電池および接続部は防水加工されており、乾電池の熱容量は水の熱容量 C [J/(K·mol)] と比較して無視できるとする。このときの乾電池のエネルギー変化をエネルギー保存則に基づいて導出せよ。



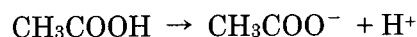
物理化学

問題 3

(60点)

以下の文章を読み、表を参考にして各問に答えよ。数値の算出に当たっては、途中の過程も示すこと。

酢酸 CH_3COOH は弱電解質であり、次式のように解離する。



また、その解離定数 K は、次のように表わされる。

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

表 25℃の水溶液におけるモル伝導率 Λ ($\Omega^{-1}\text{m}^2\text{mol}^{-1}$)。() 内の数値は外挿値。

$c / \text{mol L}^{-1}$	NaCl	HCl	CH_3COONa	CH_3COOH
0	(0.012645)	(0.042616)	(0.00910)	—
0.001	0.012374	0.042136	0.00885	0.00492
0.01	0.011851	0.041200	0.00838	0.00163
0.1	0.010674	0.039132	0.00728	—

- 問1 NaClのモル伝導率は濃度上昇にともない低下する。この理由を述べよ。
- 問2 表中、カッコつきで示したモル伝導率の値は外挿法によって求められたものである。その算出法について説明せよ。
- 問3 酢酸の極限モル伝導率 $\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ を算出せよ。
- 問4 モル伝導率 Λ を電解質の濃度 C と溶液の比伝導率 κ で表わせ。
- 問5 弱電解質である酢酸のモル伝導率 $\Lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ は極限モル伝導率 $\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ に等しいとして、 0.01 mol L^{-1} の酢酸中のイオン化した電解質の濃度 C_{ionic} を算出せよ。
- 問6 酢酸の解離平衡定数 K を算出せよ。

物理化学

問題 4

(50点)

粒子総数が N である 3 次元並進運動をする粒子系がある。エネルギー準位 ε_n にある粒子数を N_n 、その縮退度を g_n とする。基底状態のエネルギー準位 ε_0 にある粒子数を N_0 とする。ここで n は $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ で定義される有効量子数である。Boltzmann 分布によると、この N_0 と N_n の関係は次式で表される。

$$N_n = g_n N_0 e^{-(\varepsilon_n - \varepsilon_0)/kT}$$

以下の問いに答えよ。算出にあたっては途中の過程も示すこと。ただし、解答するにあたり、以下の積分は適宜使用してよい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2b} \sqrt{\frac{\pi}{b}} \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-bx^2} dx = \frac{3}{4b^2} \sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2b} \quad \int_0^{\infty} x^3 e^{-bx^2} dx = \frac{1}{2b^2}$$

また、 m は粒子の質量、 v は粒子の速さ、 a は系の一辺の大きさを表し、その体積は $a^3 = V$ とする。

問 1 分配関数 (状態和) とはなにか説明せよ。

問 2 量子数が n である粒子の基底状態とのエネルギー差が $\varepsilon_n - \varepsilon_0 = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$ 、縮退度が $g_n = \frac{1}{2} \pi n^2$ で与えられる時、この粒子系の分配関数は $q = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$ であることを示せ。

問 3 問 2 の分配関数を利用して単位速さ間隔あたりの割合を表わす Maxwell-Boltzmann 分布

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{1}{2}mv^2/kT}$$

を求めよ。

問 4 この系の単位速さ間隔あたりの割合は Maxwell-Boltzmann 分布に従うものとする。この系の粒子の平均速度 \bar{v} と根自乗平均速度 $\sqrt{\bar{v}^2}$ を求めよ。

問 5 この系が最低エネルギー状態をとる時の熱エネルギーを U_0 とし、温度 T における熱エネルギーを U とすると

$$U - U_0 = NkT^2 \frac{1}{q} \frac{dq}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln q}{dT}$$

で表わされることを示せ。また、この系の熱エネルギーを求めよ。