

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

平成 25 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 25 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。

Avogadro 定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

気体定数 $R = 8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

物理化学

問題 1

(50点)

1モルの気体について van der Waals 方程式は、次のように表される。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

問 1 式(1)における定数 $\frac{a}{V^2}$ の物理的な意義について記せ。

問 2 式(1)における定数 b を、分子の半径 r 、Avogadro 定数 N_A を用いて示せ。

問 3 式(1)を体積 V に関してベリアル展開し、第 2 ベリアル係数 B_V が

$$B_V = b - \frac{a}{RT}$$

で表されることを示せ。

問 4 温度の上昇にともない B_V は負から正へと変化する。このとき分子間ではどのようなことが起こっているかを説明せよ (分子間相互作用、気体の分子並進運動エネルギーなどを考慮して説明すること)。

問 5 ボイル温度とはどのような温度であるかを説明せよ。

物理化学

問題 2

(40点)

- 問 1 反応物が生成物に変換するときのエンタルピー変化は、工業的なものづくりにおいて重要である。例として、エチレンと水蒸気からエタノールを合成する場合の反応式を書き、本反応の標準状態でのエンタルピー変化を求め、本反応が発熱反応か吸熱反応かを述べよ。なお、エチレン、水蒸気、エタノールの標準生成エンタルピーは、それぞれ 52.5 kJ mol^{-1} 、 $-241.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-277.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。
- 問 2 炭素がグラファイトからダイヤモンドに変わる反応の熱測定を直接行うことは困難であるため、この反応のエンタルピー変化を求める場合、ヘスの法則に基づいた間接的な方法を用いることが賢明である。そこで、以下の問いに答えよ。
- (1) ヘスの法則を説明せよ。
 - (2) “中間体”と“燃焼反応”をヒントとし、これらの言葉を用いて炭素がグラファイトからダイヤモンドに変わる反応のエンタルピー変化の求め方を述べよ。

物理化学

問題 3

(40点)

圧力 P 、温度 T の下、純粋な理想気体 A (モル数 n_A 、体積 V_A) と純粋な理想気体 B (モル数 n_B 、体積 V_B) がある。これを混合した体積 V ($V = V_A + V_B$) の混合気体も理想気体である。混合気体中の A のモル分率を x_A とし、B のモル分率を x_B とする。気体 A と気体 B は、化学反応等は起こさないものとする。この気体の混合における混合自由エネルギー変化は

$$\Delta G_{mix} = RT(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (1)$$

とする。以下の問いに答えよ。

問 1 $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ であることを利用して混合自由エネルギー変化、式(1)を導出せよ。

問 2 理想気体の混合が自発的である理由を説明せよ。

問 3 混合エンタルピー変化 ΔH_{mix} を求めよ。

問 4 混合エントロピー変化 ΔS_{mix} を求めよ。

物理化学

問題 4

(30点)

吸着現象に関する以下の問いに答えよ。

問 1 一般に吸着現象は発熱を伴う。この理由を熱力学的観点 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) から説明せよ。

問 2 次式で表わされる Langmuir の吸着等温線を導け。

$$\theta = \frac{P}{K + P} \quad \text{ただし} \quad K = \frac{k_d}{k_a}$$

ここで、 θ は表面被覆率、 P は気体の圧力、 k_a と k_d はそれぞれ吸着および脱着（脱離）の速度定数を表わす。

問 3 BET 吸着等温線と Langmuir の吸着等温線の違いを説明せよ。

物理化学

問題 5

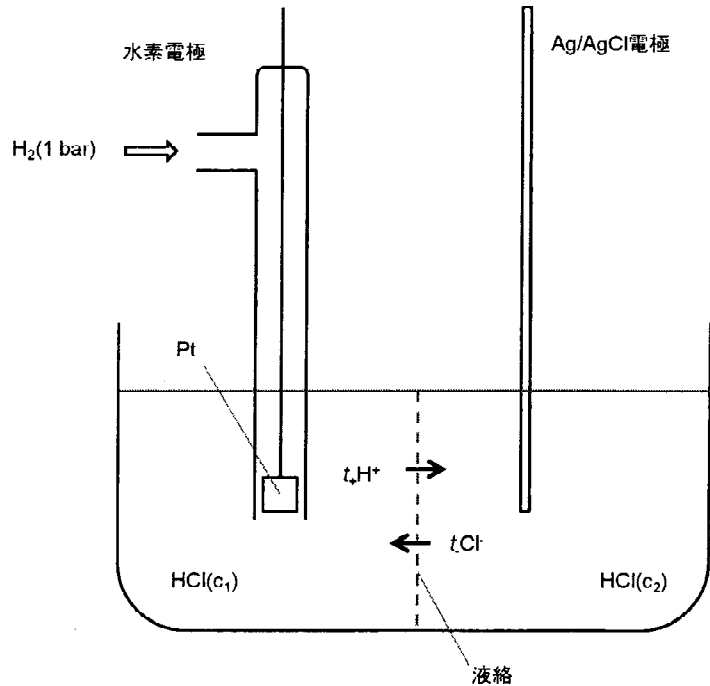
(40点)

下記に示す表を用いて、図に示す液絡をもつ電池に関する問いに答えよ。



表 298.15K、1bar における標準電極電位

電極	E/V
$\text{Pt} \text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	1.3592
$\text{Ag} \text{Ag}^+$	0.7989
$\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}^-$	0.2223
$\text{Pt} \text{H}_2 \text{H}^+$	0.0000



- 問 1 右側の電極でカソード反応が進行するものと仮定して、
 (a) 右側の電極の反応 (b) 左側の電極の反応 を示せ。
- 問 2 この電池の全電池反応を示せ。ただし、 H^+ の輸率は t_+ 、 Cl^- の輸率は t_- 、 $t_+ + t_- = 1$ とする。
- 問 3 この電池の起電力に対する Nernst 式を示せ。
- 問 4 $c_1 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $c_2 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 、 $t_+ = 0.8$ 、 $t_- = 0.2$ のとき起電力の値はいくらか。ただし、 $\ln A = 2.303 \log A$ とせよ。
- 問 5 実際にはどちらの電極がカソードとなるか示せ。