

# 物理化学 (1/2)

- 解答は問題が記載された指定用紙の解答欄に必ず記入すること。異なる問題の解答欄に記入した場合は、採点されないので注意すること。紙面が不足する場合は、指定用紙の裏面を利用せよ。
- 解答は途中の計算過程がわかるように記述すること。必要があれば、次の数値および単位の関係式を用いよ。  
 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ボルツマン定数  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $1.00 \text{ bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$ ,  $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} = 1 \text{ Pa m}^3$
- 特に指定がない限り、気体は完全気体（理想気体）として取り扱うこと。

問 1. 以下の問に答えよ。

- 1)  $25^\circ\text{C}$ において、 $0.100 \text{ mol}$ の  $\text{N}_2$ ガスを一定体積  $V$ の容器中に導入し、容器内の圧力を  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ にした。その時の容器の体積  $V$ ,  $\text{N}_2$ の数密度  $N^*$ および平均自由行程  $\lambda$ を求めよ。ただし、 $\text{N}_2$ の衝突直径  $d$ は  $0.374 \text{ nm}$ とする。
- 2)  $25^\circ\text{C}$ において、上記 1)の容器から  $\text{N}_2$ ガスを排気して圧力を  $1.00 \text{ Pa}$ にした。排気後の  $\text{N}_2$ の数密度  $N^*$ および平均自由行程  $\lambda$ を求めよ。
- 3)  $1 \text{ mol}$ の実在気体に対する van der Waals の式は、 $p = \{RT/(V-b)\} - (a/V^2)$ である。ここで、 $p$ は圧力、 $R$ は気体定数、 $V$ は体積、 $a$ と  $b$ は van der Waals 係数である。気体の臨界点における臨界圧力  $p_c$ が  $a/(27b^2)$ となることを示せ。

問 2. 以下の問に答えよ。

- 1)  $1.00 \text{ dm}^3$ ,  $12.0 \text{ bar}$ の完全気体（理想気体）が、図 1 の様なピストンとシリンダーの間に入っている。この気体が、外圧  $p_e = 1.00 \text{ bar}$ のもと、等温にて 1 段階で  $1.00 \text{ bar}$ まで不可逆膨張するときの仕事  $w_1$ を求めよ。
- 2)  $1.00 \text{ dm}^3$ ,  $12.0 \text{ bar}$ の完全気体（理想気体）が、図 1 の様なピストンとシリンダーの間に入っている。この気体を、外圧  $p_e = 3.00 \text{ bar}$ のもと、等温にて不可逆膨張させ、平衡状態にした。次いで、外圧 ( $p_e$ )を  $1.00 \text{ bar}$ にして、さらに不可逆膨張させた。この 2 段階膨張における全仕事  $w_2$ を求めよ。
- 3) 1) と 2) の仕事は、図 2 の等温可逆過程における  $P-V$ 線図のどの部分にあたるか。図 2 を解答欄へ 2 つ転記した上で、仕事  $w_1$ と  $w_2$ に相当する部分をそれぞれ斜線で示せ。
- 4)  $1.00 \text{ mol}$ の水蒸気が、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $100^\circ\text{C}$ で凝縮するときの内部エネルギー変化を求めよ。ただし、水のモル蒸発エンタルピーは  $41.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $100^\circ\text{C}$ における水のモル体積は  $17.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

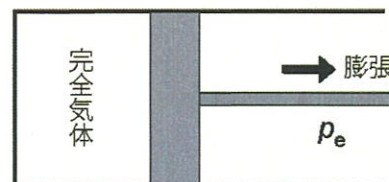


図 1 完全気体が入ったシリンダーとピストンのモデル

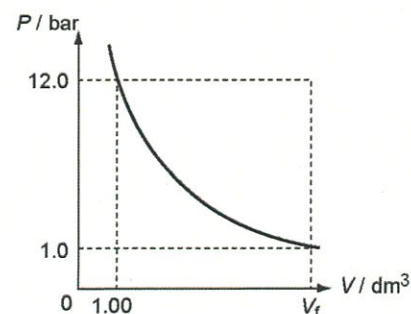


図 2 等温可逆過程における  $P-V$ 線図。 $V_f$ : 終状態における体積

問 1, 2 の解答欄

## 物理化学 (2/2)

- 解答は問題が記載された指定用紙の解答欄に必ず記入すること。異なる問題の解答欄に記入した場合は、採点されないので注意すること。紙面が不足する場合は、指定用紙の裏面を利用せよ。
- 解答は途中の計算過程がわかるように記述すること。必要があれば、次の数値および単位の関係式を用いよ。  
 気体定数  $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.0821 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , ボルツマン定数  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ , アボガドロ定数  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
 $1.00 \text{ bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa} = 0.987 \text{ atm}$ ,  $1 \text{ J} = 1 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} = 1 \text{ Pa m}^3$
- 特に指定がない限り、気体は完全気体（理想気体）として取り扱うこと。

問3. 右図は、一定体積の閉鎖系における純物質1成分の気相-液相-固相間の状態図である。以下の間に答えよ。

- 1) I, II, IIIに相当する相はそれぞれ何か, 答えよ。また, B点, C点はそれぞれ何と呼ばれるか, 答えよ。
- 2) A点およびB点の自由度(可変度)をそれぞれ答えよ。
- 3) 境界線の勾配は,  $dp/dT = \Delta S_{\text{trs}} / \Delta V_{\text{trs}}$  (Clapeyronの式) で表される。 $dG = V dp - S dT$ より, この式を導け。ただし,  $\Delta S_{\text{trs}}$  は転移のモルエントロピー変化,  $\Delta V_{\text{trs}}$  は転移によるモル体積変化,  $G$  は Gibbs 自由エネルギー,  $V$  は体積,  $p$  は圧力,  $T$  は絶対温度である。

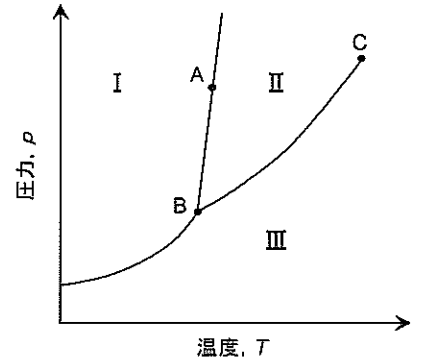


図 純物質1成分の状態図

問4.  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + (3/2) \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の反応について, 以下の間に答えよ。ただし, 反応式中の()内のlおよびgは, 液体および気体をそれぞれ示す。

- 1) 298 Kにおける  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  および  $\text{O}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の標準生成 Gibbs 自由エネルギー ( $\Delta G_f^\circ$ ) は, それぞれ  $-166 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-394 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $-237 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。298 Kでの標準反応 Gibbs 自由エネルギー ( $\Delta G_r^\circ$ ) を求めよ。
- 2) 298 Kでの標準反応エンタルピー ( $\Delta H_r^\circ$ ) が  $-727 \text{ kJ mol}^{-1}$  のとき, 298 Kでの標準反応エントロピー ( $\Delta S_r^\circ$ ) を求めよ。
- 3) 上記反応による燃料電池において, 298 K, 1 barでの理論上の最大エネルギー効率  $\eta$  を求めよ。

問5. 以下の間に答えよ。

- 1) 1次素反応  $A \rightarrow P$  について, 積分型速度式より半減期  $t_{1/2}$  を導け。また,  $t_{1/2}$  が  $5,000 \text{ s}$  のときの反応速度定数  $k$  を求めよ。
- 2)  $A + A \xrightarrow{k_a} A^* + A$ ,  $A^* + A \xrightarrow{k_a'} 2A$ ,  $A^* \xrightarrow{k_b} P$  の3つの素反応過程からなる  $A \rightarrow P$  の反応に定常状態近似を適用して, Aについて1次の速度式で表される条件を示せ。ただし, Aは反応基質,  $A^*$ は中間体, Pは生成物,  $k_a$  および  $k_a'$ ,  $k_b$  はそれぞれの素反応の速度定数である。

問3~5の解答欄