

平成 31 年度長崎大学大学院工学研究科

博士前期課程 総合工学専攻一般入試

化学・物質工学コース 専門科目 A

物理化学

この分野の問題を選択する場合は左の枠内に○を付け、選択しない場合は×を付けること。

受験番号 _____

※用紙の 2 枚目以降には決して受験番号を記入しないこと。

この線の下には受験者は何も記入しないこと。

整理番号 _____

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) 10.0 mol のエタン(C_2H_6)(g)が 27°C で 4.860 dm^3 の容器に閉じ込められている。このエタンの圧力を(a)完全気体の状態方程式, (b)van der Waals の状態方程式から計算せよ。ただし, エタンの van der Waals 定数 a と b は, それぞれ $0.5572 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $6.51 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ とする。この計算に基づいて, 圧縮因子 Z を求めよ。
- 2) ある van der Waals 気体の van der Waals 定数 a は $0.50 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ で, モル体積 V_m は 273 K , 3.0 MPa で $5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。これらの情報から van der Waals 定数 b を求めよ。
- 3) ある気体の状態方程式が $p = RT/V_m + (a + bT)/V_m^2$ であった。ここで a と b は定数である。 $(\partial V_m / \partial T)_p$ を求めよ。

問 2. シクロプロパン(C_3H_6)の標準燃焼エンタルピーは, 25°C で $-2091 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。以下の問に答えよ。

- 1) 25°C におけるシクロプロパンの生成エンタルピー ΔH_f を計算せよ。ただし, $\text{CO}_2(\text{g})$ と $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ の標準生成エンタルピーは, それぞれ, 25°C で -393.51 , $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ とする。
- 2) プロパンの生成エンタルピーは, 25°C で $+20.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。 25°C におけるシクロプロパンからプロペンへの異性化エンタルピー ΔH_i を求めよ。
- 3) 2) の異性化反応を 200°C で行うときの異性化エンタルピー $\Delta H_{i,273}$ を求めよ。ただし, シクロプロパンおよびプロペンの定圧モル熱容量 C_p は, $55.9 \text{ J (K mol)}^{-1}$ および $63.9 \text{ J (K mol)}^{-1}$ であり, 温度によらず一定とする。

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. 以下の間に答えよ。

- 1) 298 K で 1.00 mol の酸素ガス (1.00 atm) と 2.00 mol の窒素ガス (1.00 atm) を混合した。混合前後での各ガスの分圧が同じであるときの混合 Gibbs 自由エネルギーを求めよ。
- 2) 一定体積の閉鎖系における純物質 1 成分の相境界線の圧力 p と温度 T の勾配は、 $dp/dT = \Delta S_{\text{trs}} / \Delta V_{\text{trs}}$ で表される。これより、気相との境界線を示す $d(\ln p) / dT = \Delta H_{\text{trs}} / (RT^2)$ を導け。ただし、 ΔS_{trs} , ΔV_{trs} , ΔH_{trs} は、相転移に伴うモルエントロピー変化、モル体積変化、モルエンタルピー変化をそれぞれ示し、気相に対して、液相や固相のモル体積は無視できるものとする。

問 4. $\text{C}(\text{グラファイト}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ の反応に関して、以下の間に答えよ。

- 1) 298 K における $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ および $\text{CO}(\text{g})$ の標準生成 Gibbs 自由エネルギー $-\Delta G_f^\circ$ は、 -229 kJ mol^{-1} および -137 kJ mol^{-1} である。 $\text{C}(\text{グラファイト})$ と $\text{H}_2(\text{g})$ の ΔG_f° は、ともに 0 kJ mol^{-1} である。上記反応の 298 K における標準反応 Gibbs 自由エネルギー $-\Delta G_r^\circ$ と熱力学的平衡定数 K を、それぞれ求めよ。
- 2) 上記反応の 298 K における標準反応エンタルピー $-\Delta H_r^\circ$ は $+131 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。標準反応エントロピー $-\Delta S_r^\circ$ を求めよ。
- 3) 上記 ΔH_r° が温度によらず一定として、328 K における熱力学的平衡定数 K を求めよ。

問 5. 以下の間に答えよ。

- 1) 素反応 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ が A について 2 次の反応であるとき、初濃度を $[\text{A}]_0$ 、反応速度定数を k とおいて、積分形速度式および半減期 $t_{1/2}$ を導出せよ。
- 2) N_2O_5 の気相分解反応 $2\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{k} 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ は、下記の素反応から成っている。 k_1, k_2, k_3, k_4 は、それぞれの反応速度定数である。中間体 NO_3 と NO に定常状態近似を適用して、 N_2O_5 の変化速度 ($d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt$) を表せ。

$$\text{N}_2\text{O}_5 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} \text{NO}_2 + \text{NO}_3 \text{-----} \text{①}, \quad \text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{k_3} \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO} \text{-----} \text{②}, \quad \text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{k_4} 3\text{NO}_2 \text{-----} \text{③}$$
- 3) $k_2 \gg k_3$ の条件において、上記 N_2O_5 気相分解反応の見かけの活性化エネルギー E を、各素反応の活性化エネルギー e を用いて表せ。 e_i は、反応速度定数の表記と同じ下付数字を用いて、例えば①の正反応では e_1 、逆反応では e_2 のように記せ。

問 3 ~ 5 の解答欄