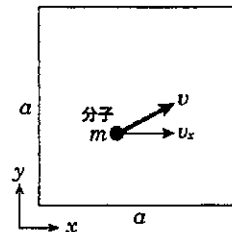


# 物理化学

- 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。

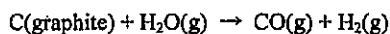
問1. 右図に示すように、1辺が  $a$  の立方体の中に1種類の完全気体（理想気体）が1 mol 入っている。この気体分子の衝突は完全弾性衝突であると仮定し、以下の間に答えよ。

- 1) 質量  $m$  の1個の気体分子が速度  $v$  で運動しており、その  $x$  軸方向の速度成分を  $v_x$  とする。この分子が、 $x$  軸に対して垂直な壁と衝突し、跳ね返った。衝突前後の  $x$  軸方向の運動量の変化量を式で表せ。
- 2) 1)の分子1個が、 $x$  軸に対して垂直な壁と衝突した後、再び同じ壁に衝突するまでの時間は  $2a/v_x$  である。1個の分子がこの垂直な壁に衝突するときの単位時間あたりに及ぼす力  $f$  を式で表せ。
- 3) 1 mol の分子が立方体の  $x$  軸に対して垂直な1つの面に及ぼす圧力  $p$  は  $N_A m \overline{v_x^2} / V$  となることを示せ。ただし、 $\overline{v_x^2}$  は  $x$  軸方向の二乗速度の平均であり、 $V$  は立方体の体積である。
- 4) 二乗速度の平均が  $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$  であるとき、根平均二乗速度  $c_{\text{rms}}$  は  $c_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{3RT/M_m}$  となることを示せ。ここで、 $M_m$  はモル質量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。
- 5) ある温度  $T$  において、二酸化炭素（モル質量：44.0 g mol<sup>-1</sup>）の根平均二乗速度  $c_{\text{rms}}$  は  $753 \text{ m s}^{-1}$  であった。温度  $T$  を求めよ。ただし、有効数字3桁で答えること。



問2. 以下の間に答えよ。

- 1) 1.00 mol の  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  を定圧下、 $100^\circ\text{C}$  で等温可逆的に凝縮させて液体にした。この過程の仕事  $w$ , 熱量  $q$ , 内部エネルギー変化  $\Delta U$ , およびエンタルピー変化  $\Delta H$  をそれぞれ求めよ。ただし、 $100^\circ\text{C}$  における水の標準蒸発エンタルピーは  $40.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。
- 2) 下に示した反応について、下表の熱力学データ（298 K, 1.00 bar）を用いて、1.00 bar の定圧下での 298 K と 378 K における反応エンタルピー  $\Delta H_r$  をそれぞれ求めよ。定圧熱容量  $C_p$  の値は、この温度範囲では一定とする。



物質	$C_p^\circ / \text{J} (\text{K mol})^{-1}$	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
C(graphite)	8.53	0.00
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	33.6	-242
$\text{CO}(\text{g})$	29.1	-111
$\text{H}_2(\text{g})$	28.8	0.00

$C_p^\circ$  は標準定圧熱容量、 $\Delta H_f^\circ$  は標準生成エンタルピーである。

問1, 2の解答欄

# 物理化学

- 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. 以下の問に答えよ。

- 1) Gibbs 自由エネルギー ( $G$ ) およびエンタルピー ( $H$ ) の熱力学的定義は、それぞれ  $G = H - TS$  および  $H = U + pV$  である。ただし、 $S$  はエントロピー、 $U$  は内部エネルギー、 $T$  は温度、 $p$  は圧力、 $V$  は体積を示す。組成一定の閉鎖系で非膨張仕事がない可逆系において、 $dG = Vdp - SdT$  となることを証明せよ。
- 2) 組成一定の閉鎖系で非膨張仕事がない可逆系において、温度が 300 K の一定条件で 1 mol の完全気体の圧力が 10 倍に変化した。このときの Gibbs 自由エネルギー変化を求めよ。
- 3) ある平衡反応の 300 K における標準反応 Gibbs 自由エネルギー  $\Delta G_r^\circ$  および標準反応エンタルピー  $\Delta H_r^\circ$  が、それぞれ  $-90.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  および  $30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。300 K における熱力学的平衡定数  $K$  と標準反応エントロピー  $\Delta S_r^\circ$  をそれぞれ求めよ。
- 4) 圧力一定条件での純物質の化学ポテンシャル  $\mu$  と温度  $T$  の関係を、固相、液相および気相について図示せよ。さらに、純溶媒に対して理想溶液では一般に融点が低下し、沸点が上昇することを説明せよ。ただし、理想溶液から凝固あるいは蒸発する成分は、純溶媒の成分のみとする。

問4. 以下の問に答えよ。

- 1) 温度 300 K から 330 K の範囲において、ある化学反応の活性化エネルギー  $E_a$  が  $30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  であった。330 K における反応速度は、300 K における反応速度の何倍になるか求めよ。
- 2) 素反応  $A \rightarrow P$  で示される 2 次反応において、反応速度定数が  $k = 3.50 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (ただし、 $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ) であった。同反応において、A の初濃度が  $0.50 \text{ M}$  のとき、反応開始 30 分後の A の濃度を求めよ。
- 3)  $A + B \rightarrow C$ ,  $C \rightarrow A + B$ ,  $C \rightarrow P$  の 3 つの素過程からなる反応を考える。各反応の速度定数を順に  $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_c$  とおき、中間体 C に定常状態近似を適用して、P の生成速度 ( $d[P]/dt$ ) を示せ。また、前駆平衡が成り立つときの条件を示せ。

問3. 4の解答欄