

令和3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) 1 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体積 V_c が $3b$ となることを示せ。
- 2) 分子の平均の速さ \bar{c} が $\{8kT/(\pi m)\}^{1/2}$ となることを、速さに関する Maxwell 分布 $f(v) = 4\pi\{m/(2\pi kT)\}^{3/2} v^2 \exp\{-mv^2/(2kT)\}$ から導け。ただし、 m は分子 1 個の質量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 v は速度を表す。必要であれば次の公式を用いよ。

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

- 3) 25.0°C , 0.100 mol のメタンが容積 2.50 dm^3 の容器に入っている。メタンの衝突断面積 σ を 0.460 nm^2 とするとき、平均自由行程 λ を求めよ。

問 2. 以下の問に答えよ。

- 1) 系が外界に対して行う微小仕事 dw は、一定の外圧 p_{ext} のもとで起こる微小体積変化 dV を使って、 $dw = -p_{\text{ext}}dV$ と定義される。完全気体が可逆的に体積変化する場合に行う仕事 w_{rev} を求める式を導け。ただし、変化前後の完全気体の体積をそれぞれ V_i , V_f とする。
- 2) 1.00 dm^3 , 10.1 bar の完全気体 (理想気体) が右図のよう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 $p_{\text{ext}} = 1.01 \text{ bar}$ のもと、等温不可逆的に 1 段階で 1.01 bar まで膨張するときの仕事 w を求めよ。ただし、ピストンとシリンダーの間の摩擦はないものとする。
- 3) 1.00 dm^3 , 10.1 bar の完全気体 (理想気体) が右図のようなピストンとシリンダーの間に入っている。この気体が等温可逆的に 1.01 bar まで膨張するときの仕事 w を求めよ。ただし、ピストンとシリンダーの間の摩擦はないものとする。
- 4) 1.00 mol の水が 1.01 bar , 100°C で蒸発するときの内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。ただし、水のモル蒸発エンタルピーは 41.1 kJ mol^{-1} , 100°C における水のモル体積は $17.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ である。

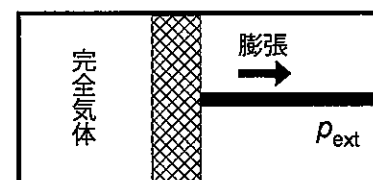


図 1 ピストンとシリンダーのモデル

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. 25.3 mol%のベンゼンと 74.7 mol%のトルエンからなる溶液は、 100°C 、 1 atm で沸騰する。このときに平衡にある蒸気の組成 (それぞれのモル分率) を、閉じた系で理想溶液を仮定して求めよ。ただし、純粋なベンゼンの蒸気圧は 100°C で 1357 torr であり、 $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ である。

問4. $(1/2) \text{N}_2(\text{g}) + (3/2) \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{g})$ の気相反応において、 25°C での標準反応 Gibbs 自由エネルギー $\Delta_r G^\circ$ および標準反応エントロピー $-\Delta_r H^\circ$ は、それぞれ $-16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-46.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。以下の間に答えよ。

- 1) 1 bar 、 25°C における標準反応エントロピー $-\Delta_r S^\circ$ を求めよ。
- 2) 1 bar 、 25°C における熱力学的平衡定数 K を求めよ。
- 3) 1 bar 、 100°C における熱力学的平衡定数 K を求めよ。ただし、 $\Delta_r H^\circ$ は温度によらず一定とせよ。
- 4) 25°C で平衡状態にした後、温度一定条件で全圧を 2 倍にした。このとき、平衡は反応系、生成系のどちらにシフトするか、モル分率で表した平衡定数 K_x を用いて定量的に説明せよ。

問5. 素反応 $\text{A} \rightarrow \text{P}$ (A は反応物、 P は生成物) で示される 2 次反応について、以下の間に答えよ。

- 1) 300 K において、 A の濃度が 0.10 M から 0.050 M まで変化するのに 5000 秒 を要した。 300 K における反応速度定数 k を求めよ。ただし、 $1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ である。
 - 2) 330 K における反応速度定数は、 300 K における値の 3 倍であった。本反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。ただし、 E_a は温度によらず一定であると仮定せよ。
-

問3～5の解答欄