令和４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

海洋未来科学コース（化学・物質工学系）　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。<u>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。</u>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 $R = 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 0.0821\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$，　ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$，　アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
  $1.00\ \mathrm{bar} = 1.00 \times 10^5\ \mathrm{Pa} = 0.987\ \mathrm{atm}$，　$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{m^2\ kg\ s^{-2}} = 1\ \mathrm{Pa\ m^3}$
- 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) 断面積 $200\ \mathrm{cm^2}$ のピストンを有する容器中において，一定温度で化学反応を行ったところ，ピストンが 1.00 bar の外圧に対して 25.0 cm 押し出された。ピストンと容器の間に摩擦はないものとして，この化学反応による体積変化で系が行った仕事 w を求めよ。
2) 初期状態が 1.00 bar，300 K の単原子分子の気体 1.00 mol を，一定体積で可逆的に 500 K まで加熱した。最終圧力 p，内部エネルギー変化ΔU，仕事 w をそれぞれ求めよ。モル定容熱容量 $C_{V,\mathrm{m}} = (3/2)R$ は，温度によらず一定とする。
3) メタノール蒸気 3.00 mol を 1.00 bar，337 K で等温可逆的に凝縮させて液体にした。337 K におけるメタノールの標準蒸発モルエンタルピーが $35.3\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ である時，仕事 w，エンタルピー変化ΔH，内部エネルギー変化ΔU をそれぞれ求めよ。ただし，液体のメタノールの体積は無視できるものとする。

問２．　以下の問に答えよ。

1) 3.00 L の容器中に 1.22 mol の完全気体が入っている。25℃の時の圧力 p を求めよ。
2) 状態方程式 $p = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$ で示される van der Waals 気体が 2.50 L の容器中に 2.00 mol 入っている。この気体の圧力が 26.1 atm の時の温度を求めよ。p, V, T, n はそれぞれ圧力，体積，絶対温度，モル数，また，a, b は van der Waals 係数であり，$a = 0.136\ \mathrm{Pa\ m^6\ mol^{-2}}$，$b = 0.032 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}}$ とする。
3) 速さに関する Maxwell 分布関数が以下で表されるとき，根平均二乗速度 c が，$(3RT/M)^{1/2}$ となることを示せ。ただし，M，v，m，T は，それぞれモル質量，気体分子の速度，気体分子 1 個の質量，絶対温度である。

$$f(v)\mathrm{d}v = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\mathrm{d}v$$

必要であれば，次の公式を用いよ。 $\int_0^\infty x^4 e^{-ax^2}\mathrm{d}x = \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$

4) モル質量が $44.0\ \mathrm{g\ mol^{-1}}$ の完全気体の最大確率の速さ（最確の速さ）α が $566.6\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ である時，気体の温度を求めよ。

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 $R = 8.31\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}} = 0.0821\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$，　ボルツマン定数 $k = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$，　アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
  $1.00\ \mathrm{bar} = 1.00 \times 10^5\ \mathrm{Pa} = 0.987\ \mathrm{atm}$，　$1\ \mathrm{J} = 1\ \mathrm{m^2\ kg\ s^{-2}} = 1\ \mathrm{Pa\ m^3}$
- 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) 完全気体および van der Waals 気体について，一定組成で閉鎖系かつ可逆過程における$(\partial U/\partial V)_T$ の値をそれぞれ示せ。仕事は膨張仕事のみとする。必要があれば，Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を利用せよ。U, V, p, S, T はそれぞれ内部エネルギー，体積，圧力，エントロピー，絶対温度である。
2) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftarrows C_2H_6(g)$の気相反応について，1.0 bar，298 K における反応 Gibbs 自由エネルギー$\Delta_r G$ は-101.29 kJ である。このときの熱力学的平衡定数 K を求めよ。

問４．閉鎖系において平衡状態にある相の圧力，温度との関係を表す図を（　A　），①相の領域を分ける線を（　B　），固相と液相，気相の全部が同時に平衡で共存する条件を（　C　）と呼ぶ。純物質のみが入っている閉じた容器内において，ある温度，ある圧力で凝縮相（固相や液相）と気相の間で平衡になったところの気相の圧力がその物質の（　D　）である。また，②閉じた容器中では温度上昇過程において沸騰という現象は見られず，温度を上昇させ続けると，液相と気相の界面が消失する状態に到達する。この温度，圧力以上で生じる均一な相が（　E　）である。以下の問に答えよ。

1) A ～ E に当てはまる語句をそれぞれ示せ。
2) 下線①について，$dG = V\,dp - S\,dT$ の関係式（G, V, p, S, T は，それぞれ Gibbs 自由エネルギー，体積，圧力，エントロピー，絶対温度である）より，線の勾配（dp / dT）を表す式を導け。必要な記号は定義して用いよ。
3) 下線②について，閉鎖系と開放系での現象の違いを理由とともに説明せよ。

問５．A → B → C の逐次反応について，A → B および B → C はいずれも 1 次の素反応であり，それぞれの反応速度定数を k_a および k_b とする。以下の問に答えよ。

1) A → B の過程について，A の初濃度を $[A]_0$ として，t 時間後の A の濃度[A]を積分形速度式で示せ。
2) 中間体 B に定常状態近似を適用して，C の生成速度（$d[C]/dt$）を A の初濃度 $[A]_0$ を用いて示せ。

問３～５の解答欄