

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（一）： 物理化学（その1）

解答は解答欄（別紙、物理化学（その2））に記入しなさい。計算問題は有効数字3桁で答えなさい。圧力は P 、体積は V 、絶対温度は T 、内部エネルギーは U 、エンタルピーは H 、エントロピーは S 、ギブズ自由エネルギーは G 、モル数は n と表記する。なお、必要なら以下の値を用いなさい。

R (気体定数) = $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 絶対零度 = -273.2°C

I 以下の間に答えなさい。

- (1) 消毒用エタノール水溶液を調製しようと水 30.00 cm^3 とエタノール 70.00 cm^3 を混合した。 277.2 K における混合後の体積を求めなさい。必要に応じて表1の物性値を用いなさい。

表1 277.2 Kにおける物理的性質

	分子量	密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	水/エタノール混合比 (体積比30:70)に おける部分モル体積 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	蒸気圧 (Pa)
水	18.00	1.000	16.30	8.710×10^2
エタノール	46.00	0.8000	58.00	2.210×10^3

- (2) 277.2 K においてこのエタノールと水の混合溶液がラウールの法則に従う場合、この混合溶液の全蒸気圧はいくらになるか答えなさい。

- (3) 純物質A ($n_A \text{ mol}$)と純物質B ($n_B \text{ mol}$)の混合溶液を考える。ある混合比における純物質Aと純物質Bの部分モル体積をそれぞれ V_A 、 V_B とすると、それぞれの純物質の微小変化(dn_A と dn_B)に対して、この混合液の体積変化量 dV は dn_A と dn_B を用いて下記式で表される。空欄に適切な式を答えなさい。なお温度と圧力は一定であるものとする。

$$dV = \boxed{} \cdots \textcircled{1}$$

また①の式を用いて、下記の式②が成り立つことを示しなさい。

$$n_A dV_A + n_B dV_B = 0 \cdots \textcircled{2}$$

II 圧力 P 、温度 T において理想気体A ($n_A \text{ mol}$ 、体積 V_A)と理想気体B ($n_B \text{ mol}$ 、体積 V_B)の混合を考える。混合による圧力変化および温度変化はないものとする。

- 混合時の系全体のエントロピー変化 ΔS_{mix} を文字式で答えなさい。なお混合後の体積は $V_A + V_B$ とする。
- (1)で答えた ΔS_{mix} を基に、この理想気体2種を混合した際のギブズ自由エネルギー変化 ΔG_{mix} を導きなさい。
- $n_A + n_B = n$ とし、気体Aのモル分率を x_A とする。 n とモル分率 x_A を用いて、 ΔG_{mix} を表しなさい。
- n が一定であるとき、混合時のギブズ自由エネルギー変化が最小になるモル分率 x_A はいくらになるか答えなさい。

受験
番号

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（一）： 物理化学（その2）

I 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	① $dV =$
	②の証明

II 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（一）： 物理化学（その3）	
---------------------------	--

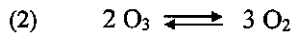
解答は解答欄（別紙、物理化学（その4））に記入しなさい。計算問題は有効数字3桁で答えなさい。なお、必要なら以下の値を用いなさい。

R (気体定数) = $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ k_B (ボルツマン定数) = $1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ (= $1.381 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$)
 N_A (アボガドロ数) = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 絶対零度 = $-273.2 \text{ }^\circ\text{C}$

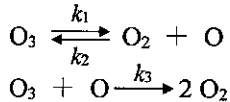
III (1) Maxwell-Boltzmannの速度式では、ある分子1個の質量を M [kg]とすると、ある温度 T [K]におけるその分子の平均速度 \bar{c} は以下の式①のように表すことができる。

$$\bar{c} = \left[\frac{8k_B T}{\pi M} \right]^{1/2} \quad \dots \text{①}$$

今、 $727.0 \text{ }^\circ\text{C}$ における気体中の水素分子と塩素分子の平均相対速度は、Maxwell-Boltzmannの速度式を使うといくらになるか求めなさい。ただし、水素と塩素の原子量をそれぞれ1.008と35.45とする。



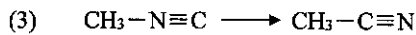
上に示したオゾンの分解反応は、次に示す素反応により進行する。



このとき全体の反応において、オゾンの分解速度 ($-\frac{d[\text{O}_3]}{dt}$) が以下の式②で表せることを示し、 k を k_1, k_2, k_3 を用いて表しなさい。

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad \dots \text{②}$$

ただし、Oは反応中間体で定常状態近似法が適用できるものとし、 k_1, k_2, k_3 は各素反応における反応速度定数で、 $k_2[\text{O}_2] \gg k_3[\text{O}_3]$ とする。



上に示したメチルイソニトリル (CH_3NC) のアセトニトリル (CH_3CN) への転換は一次不可逆反応であり、反応速度定数は $200.0 \text{ }^\circ\text{C}$ において $5.121 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ であった。初期濃度が $3.400 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ のメチルイソニトリル (CH_3NC) が、 $200.0 \text{ }^\circ\text{C}$ で転化率20.00%になるまでの時間を求めなさい。

IV $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2 \text{ NO}_2$ と表される N_2O_4 の解離反応の $27.00 \text{ }^\circ\text{C}$ におけるギブズ自由エネルギー変化は $\Delta G^\circ = 5.781 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。次の問いに答えなさい。ただし、 N_2O_4 および NO_2 は理想気体としてみなす。

- (1) この反応の $27.00 \text{ }^\circ\text{C}$ における平衡定数 K_p を求めなさい。
- (2) はじめ 1.000 mol の N_2O_4 だけが存在したとすれば、平衡に到達したとき、この N_2O_4 は何 mol 解離するか求めなさい。ただし、平衡時の全圧力は 1.000 bar とする。

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（一）： 物理化学（その4）	
--------------------	--

III 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	

IV 解答欄

(1)	
(2)	

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（一）： 物理化学（その5）

解答は全て解答欄（別紙、物理化学（その6））に記入しなさい。以下の文章を読んで(1)~(4)の設問に答えなさい。計算値は、有効数字3桁で求めなさい。なお、必要なら以下の値を用いなさい。

c (光速) = $2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, h (プランク定数) = $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, k_B (ボルツマン定数) = $1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, m (電子の静止質量) = $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$, N_A (アボガドロ数) = $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

V 長さ L の1次元量子井戸の中で、質量 m の電子1個が自由に運動している。 $x \leq 0$, $x \geq L$ では、ポテンシャルエネルギー $V = \infty$, それ以外では $V = 0$ とする。全エネルギーを E とした時、この系におけるシュレディンガー方程式は

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

で表される。微分方程式

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -k^2y$$

の一般解が、 A, B を積分定数として

$$y = A \sin kx + B \cos kx$$

であることを用いて、自然数 n によって指定される波動関数 $\psi_n(x)$ を求めたい。

- (1) 1次元量子井戸の境界条件として $\psi_n(0) = 0$, $\psi_n(L) = 0$ を考慮して、波動関数 $\psi_n(x)$ を自然数 n の関数として求めなさい。
- (2) 規格化条件を用いて波動関数 $\psi_n(x)$ を n, L, x の関数として求めなさい。
- (3) $n=3$ の時、1次元量子井戸に閉じ込められた電子の波動関数と存在確率がどのように空間分布するか図示しなさい。
- (4) 1次元量子井戸の全エネルギー E_n は、下記の式に従う。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$


- (a) いま、1次元量子井戸の中に、 $2q$ 個 ($q = 1, 2, 3, \dots$) の自由電子が入っている場合を考える。この系の「基底状態で電子が占有している最も高いエネルギー準位 (E_o)」と「電子が占有していない最も低いエネルギー準位 (E_u)」のエネルギー差 $\Delta E = E_u - E_o$ を求めなさい。なお、電子スピンは考慮するものとする。
- (b) ポテンシャル幅 L が $L = (2q + 1) \times 10^{10} \text{ (m)}$ とかける時、波長 $48.00 \mu\text{m}$ の光照射によって第1励起状態に移移することのできる最小のポテンシャル幅 L を nm 単位で答えなさい。
- (c) 上記の間(b)において、「エネルギー準位 E_o に存在する電子数 N_o 」と「エネルギー準位 E_u に存在する電子数 N_u 」の存在比 N_u/N_o を求めなさい。なお、注目する系は温度 300.0 K の熱平衡状態にあるとする。

受験
番号

2021年度 神戸大学大学院工学研究科博士課程前期課程一般入試（応用化学専攻）試験問題

専門科目（一）： 物理化学（その6）

V 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	 <p>The figure shows two coordinate systems side-by-side. The left one has a vertical axis labeled '波動関数' (Wave function) and a horizontal axis labeled 'x'. The origin is marked '0' and a point 'L' is marked on the x-axis. A vertical dashed line is drawn at x=L. The right one has a vertical axis labeled '存在確率' (Probability density) and a horizontal axis labeled 'x'. The origin is marked '0' and a point 'L' is marked on the x-axis. A vertical dashed line is drawn at x=L.</p>
(4)	(a)
	(b)
	(c)