

2023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

（問題および解答用紙 その1～その6）

注意 解答はすべて指定の解答欄に記入しなさい。

物理化学配点 150 点

[注意事項]

- ・ 「解答はじめ」の合図があるまで、この問題用紙に手をふれてはいけません。
- ・ 問題用紙は、この表紙1枚の他、問題および解答用紙6枚の計7枚からなります。
- ・ 試験中に問題冊子の印刷不鮮明、ページの落丁・乱丁及び解答用紙の汚れ等に気づいた場合は、手を高く上げて監督者に知らせてください。
- ・ 問題および解答用紙（その1）～（その6）の計6枚の全ての所定欄に受験番号を必ず記入して下さい。
- ・ 解答欄のある用紙は（その2）（その4）（その6）です。これらの用紙には解答に関係のない文字、記号、符号等を記入してはいけません。
- ・ 誤って異なる解答用紙・解答欄に答案を記入すると採点されない場合があります。
- ・ 表紙、問題用紙はいずれも試験終了後に回収します。ただし、解答欄のある用紙以外の問題用紙、表紙は採点の対象にはなりません。
- ・ 解答欄のない問題用紙の余白は自由に使って構いません。

2023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）

解答は全て解答欄（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（物質質量）は n と表記する。なお、必要なら以下の値を用いなさい。気体定数 $R = 8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、絶対零度 $= -273 \text{ }^\circ\text{C}$ 、重力加速度 $g = 9.80 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$

I 図1のような水銀柱を用いて大気圧を測定した。水銀柱の高さは76.0 cmであった。

- (1) 水銀の密度は $13.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であるとし、大気圧(Pa)を答えなさい。計算式も解答欄に記述しなさい。
- (2) この水銀柱の上端と下端における水銀1モルあたりのギブズ自由エネルギーの差を答えなさい。水銀の原子量は201とする。

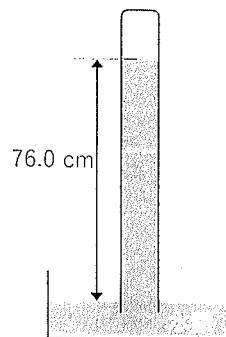


図1 大気圧測定における水銀柱の模式図

II エチルベンゼンを脱水素し、スチレンを生成する反応がある。この反応の1モルあたりのエンタルピー変化 ΔH は温度に依存しないものとする。以下の問いに答えなさい。

- (1) この反応の1モルあたりのギブズ自由エネルギー変化 ΔG が温度 T の一次関数として表せるとする。右表のデータを基に、この反応を自発的に進行させるには温度をどのように設定すれば良いか答えなさい。
- (2) 600 Kにおけるこの反応の平衡定数を答えなさい。
- (3) それぞれの反応温度において、平衡定数 K と1モルあたりのエンタルピー変化 ΔH の関係は次式で表されたとする。この式を用いてエンタルピー変化を答えなさい。

表1 エチルベンゼン脱水素化反応のギブズ自由エネルギー変化

温度 [K]	ΔG [kJ \cdot mol $^{-1}$]
300	83.0
600	45.0

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.}$$

III n_A モルの理想気体 A (体積 V_A) と n_B モルの理想気体 B (体積 V_B) の混合を考える (等温)。

- (1) エントロピーに関するボルツマンの式から、混合した際のエンタルピー変化 ΔS_{mix} を導きなさい。必要に応じて、気体分子が取り得る微視的状態の数 W を用いなさい。
- (2) (1)で導いた式から、等温下の混合におけるギブズ自由エネルギー変化 (ΔG) を、温度 T 、モル数、体積の関数として表しなさい。

受験
番号

2023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)	

II 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	

III 解答欄

(1)	
(2)	

2023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）

解答は全て解答欄（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。

IV 固体表面への気体の吸着について考える。次の問いに答えなさい。

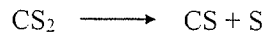
- (1) ある温度において、圧力 P のある気体の1gの固体表面に対する吸着量を v として表にまとめると、以下ようになる。ラングミュア吸着等温式を用いて、固体表面を単分子層で完全に被覆した場合の気体の吸着量 ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) はいくらになるか求めなさい。ただし、この気体の固体表面への吸着は吸着サイト1つに対し1分子が吸着する会合型吸着であるものとする。

表1 ある気体の固体表面への吸着における気体の圧力と吸着量との関係

P [Pa]	v [$\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]
3.50×10^4	1.97×10^{-5}
5.34×10^4	2.63×10^{-5}

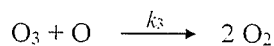
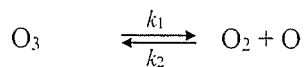
- (2) 固体である白金表面への水素分子の吸着を考える。水素1分子は白金表面の吸着サイトを2つ使用し吸着する解離吸着である。この場合の固体表面の被覆率 θ を吸着平衡定数 K_{ad} と水素の圧力 P を用いて表しなさい。

V 下式の気相解離反応は1次不可逆反応であり、その速度定数は1000 Kにおいて、 $k = 2.93 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ である。次の問いに答えなさい。



- (1) 1000 Kで15時間加熱すると、 CS_2 の解離度 (%) はいくらになるか求めなさい。
 (2) 1000 Kでの反応の半減期 (s) はいくらになるか求めなさい。

VI オゾンの熱分解は下記の機構で進行すると考えられている。次の問いに答えなさい。



- (1) オゾン O_3 の消費速度と反応中間体である酸素原子 O の生成速度を、オゾン O_3 、酸素分子 O_2 、酸素原子 O の濃度、それぞれ $[\text{O}_3]$ 、 $[\text{O}_2]$ 、 $[\text{O}]$ と、速度定数 k_1 、 k_2 、 k_3 を用いて表しなさい。
 (2) オゾン O_3 の消費速度を反応中間体である酸素原子の濃度 $[\text{O}]$ を用いずに表しなさい。ただし、反応中間体 O の濃度については定常状態近似を適用しなさい。

2023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）	
--------------------	--

IV 解答欄

(1)	
(2)	

V 解答欄

(1)	
(2)	

VI 解答欄

(1)	$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} =$	$\frac{d[\text{O}]}{dt} =$
(2)		

2023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。計算問題は有効数字3桁で答えなさい。必要なら以下の値を用いなさい。光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，電子の静止質量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ，素電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ ，アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。また， $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ とする。

VII 真空にしたガラス管の中に微量の水素ガスを封入し，高電圧をかけると放電が生じ，複数の波長からなる発光（原子スペクトル）が観測された。水素原子のエネルギー準位 E_n とエネルギー値との間には表1の関係がある。ここで， n は量子数であり， $n = 1, 2, \dots$ となる整数をとる。以下の文章を読んで(1)～(5)の設問に答えなさい。

表1 水素原子のエネルギー準位 E_n とエネルギー値の関係

エネルギー準位	エネルギー(eV)
E_5	-0.54
E_4	-0.85
E_3	-1.51
E_2	-3.40
E_1	-13.6

- (1) 波長 λ (nm) である光のエネルギー E の数値をジュール単位と電子ボルト単位で表す時，以下の空欄 a, b に当てはまる数字を求めなさい。

ジュール単位 $E(\text{J}) = \frac{\boxed{a}}{\lambda(\text{nm})}$ ，電子ボルト単位 $E(\text{eV}) = \frac{\boxed{b}}{\lambda(\text{nm})}$

- (2) 今，観測された光のうち，波長 434 nm の発光に注目する。この発光の原因は，エネルギー準位 E_c から E_d への電子遷移であると考えた場合，c と d に当てはまる量子数を答えなさい。
- (3) ボーアは，観測された水素の原子スペクトルから着想を得て，原子モデルを提案した（ボーアの原子模型）。その原子モデルでは，3つの仮説（量子条件，定常状態条件，振動数条件）を考慮することで，電子の軌道半径 r_n とエネルギー E_n を以下のように求め，原子の構造とエネルギーの中に量子数という概念を導入した。

$$r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{e^2 \pi m} \cdot n^2, \quad E_n = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

ここで，電子がある量子状態（量子数 n_i ）からより安定な別の量子状態（量子数 n_f ）に遷移する時（ $n_i > n_f$ ），1個の光子を放出すると考える（振動数条件）と，その放出される光の波数 $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ は，

$$\tilde{\nu} = R_\infty \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad \text{----- [1]}$$

となり，実験的に得られたリュードベリの式と同等となる。ボーアの原子模型から導出される上式中のリュードベリ定数 R_∞ の値を計算しなさい。なお，その導出過程も記載すること。

- (4) 設問(2)の実験結果を[1]式に代入することで得られるリュードベリ定数 R_∞ と，設問(3)で得られた R_∞ を比較しなさい。なお，その導出過程も記載すること。
- (5) ド・ブロイは，運動量 p をもつ物体は波長 λ の波（ド・ブロイ波）としての性質をもつことを提唱するとともに，電子の軌道一周の長ささと運動量の間には $2\pi r_n = \boxed{e}$ なる関係（量子条件）を考慮することで，ボーアの原子模型が成立することを説明した。空欄 e に適切な文字式を答えなさい。また，基底状態にある水素原子（ボーアの原子模型）の電子のド・ブロイ波長を求めなさい。なお，その導出過程も記載すること。

2023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）	
--------------------	--

VII 解答欄

(1)	a		b	
(2)	c		d	
(3)				
(4)				
(5)	e			
	(ド・ブロイ波長の導出)			