

2024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 、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 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） $= 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$

- I 355 Kにおいて液体Aと液体Bを混合した時、蒸気圧は0.635 barであった。ただし355 Kにおいて純液体Aの蒸気圧 P_A^* と純液体Bの蒸気圧 P_B^* の間には、 $P_B^* = 1.98 P_A^*$ の関係があることがわかっており、さらにこの混合液の状態では、 $P_A^*(\text{bar})$ と液体Aのモル分率 x_A の間には次の関係式が成り立つこともわかっている。

$$P_A^* = 0.82x_A + 0.1$$

この混合液体が理想溶液であるとして、以下の問いに答えよ。

- 液体Aのモル分率 x_A を求めよ。
- 液体Aと液体Bの合計のモル数（物質質量）が5.32 molの場合、355 Kにおける混合のギブズ自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{mix}}(\text{J})$ および混合のエントロピー変化 $\Delta S_{\text{mix}}(\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$ を求めよ。

- II 気液の相平衡に関する以下の問いに答えよ。

- 相平衡の関係式（式1）をもとに、気液平衡に関するクラウジウス-クラペイロンの式（式2）を導け。

$$dP/dT = \Delta S_m / \Delta V_m \quad \dots \text{式1}$$

ただし、 ΔS_m および ΔV_m はそれぞれ相転移に伴う1 mol当たりのエントロピー変化および体積変化を表している。

$$d(\ln P)/dT = \Delta H_{m,\text{vap}} / (RT^2) \quad \dots \text{式2}$$

ここで $\Delta H_{m,\text{vap}}$ は1 mol当たりの蒸発エンタルピー変化である。

- ある液体Aは2.86 barの下で、367 Kで沸騰する。液体Aを422 Kで沸騰させるために設定すべき圧力（bar）を、式2を用いて求めよ。ただし367 Kと422 Kの間で液体Aの蒸発エンタルピー変化は $16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で一定とみなせるものとする。
- 仮に液体Aの蒸発エンタルピー変化が367 Kと422 Kの間で $(16.3 - 0.0015T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ で表される温度依存性を持つとする。この場合液体Aを422 Kで沸騰させるために設定すべき圧力（bar）を、式2を用いて求めよ。

専門科目（一）： 物理化学（その2）	
--------------------	--

I 解答欄

(1)		
(2)	$\Delta G_{mix} \text{ (J)}$	
	$\Delta S_{mix} \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}$	

II 解答欄

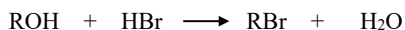
(1)	
(2)	
(3)	

2024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

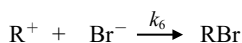
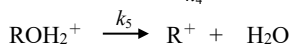
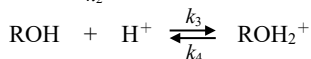
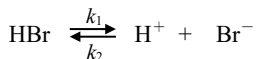
専門科目（一）： 物理化学（その3）

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。

III 臭化アルキル(RBr)の生成の化学反応式を下に示す。



この臭化アルキルの生成反応は以下に示す素反応によって進むことが知られている。



ここで、 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 、 k_6 は各素反応における反応速度定数とする。

今、 ROH_2^+ と R^+ について定常状態近似が適用できるものとしたとき、生成物 RBr および中間体 ROH_2^+ 、 R^+ の反応速度式を立て、臭化アルキルの生成速度 ($d[\text{RBr}]/dt$, t は時間を表す) が以下の一次反応で表されることを示せ。

$$\frac{d[\text{RBr}]}{dt} = k[\text{ROH}]$$

ただし、反応中に H^+ は大過剰に存在するものとし、 $[\text{RBr}]$ と $[\text{ROH}]$ はRBrとROHのそれぞれの濃度を、 k は見かけの反応速度定数を表すものとする。

IV 次の(1)～(3)の問いに答えよ。

- (1) $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ で表される一次不可逆反応において、A が 99.6%反応するのに要する時間は A が 60.0%反応するのに要する時間の何倍か求めよ。
- (2) $\text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$ で表される A の分解反応が二次不可逆反応である時、反応時間 100 秒で A の 10.0%が分解するとする。A が 50.0%分解するのに何秒かかるか求めよ。
- (3) ^{238}U の放射性崩壊は一次不可逆反応であり、 ^{238}U 原子 1 個から最終的に ^4He 原子 8 個と ^{206}Pb 原子 1 個が生じることが知られている。 ^{238}U の半減期は 4.50×10^9 年である。ある鉱物が、現在 ^{206}Pb と ^{238}U が 1 : 8 のモル比で存在している時、この鉱物は何年前に生成したか求めよ。ただし、生成時の鉱物には ^{238}U のみしか含まれず、 ^{206}Pb が含まれていなかったものとする。

受験 番号	
----------	--

2024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

--

IV 解答欄

(1)	
(2)	
(3)	

2024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 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 、アボガドロ定数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、絶対零度は $-273 \text{ }^\circ\text{C}$ とする。

V 2.45 GHzの電磁波を出す電子レンジ (出力 $700 \text{ W} = 700 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$)を考える。以下の問いに答えよ。

- (1) 2.45 GHzのマイクロ波の速度が $3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ であるとき、このマイクロ波の波長を答えよ。
- (2) 電子レンジから放出される光子一個が有するエネルギー(J)を答えよ。
- (3) この電子レンジから 1.00 秒間に放出される光子の数を計算せよ。
- (4) この電子レンジを使って、 $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 200 g の水を 60.0 秒間温めた。水の比熱（一定）を $4.19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、熱変換効率を 100% とすると、この水の温度は何 $^\circ\text{C}$ になるか答えよ。なおマイクロ波が温めるのは水だけとし、水の蒸発・膨張、水中の温度分布および熱の拡散はないものとする。
- (5) (4)の加熱時における水のエントロピー変化($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$)を計算せよ。

VI 図1のような装置を用いてジュールとトムソンは細孔を通して、左室から右室に気体を全て移動させた。このとき左室では一定圧力 (P_i) となるように、また右室では別の一定圧力 (P_f) となるようにしつつ気体を移動させた。気体の移動前後で温度変化が観測された。装置と外界の間では熱移動はないものとする。 U は1 molあたりの内部エネルギー、 H は1 molあたりのエンタルピー、 V は体積、 P は圧力、 T は温

度、 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ は1 molあたりの定圧熱容量とする。

- (1) この気体の移動は等エンタルピー的变化であることを導け。
- (2) この実験から、次式で表されるジュール-トムソン係数 μ の概念が生まれた。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad \cdots \text{式 1}$$

エンタルピーの全微分の式2から式3を導け。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \quad \cdots \text{式 2}$$

$$\mu = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad \cdots \text{式 3}$$

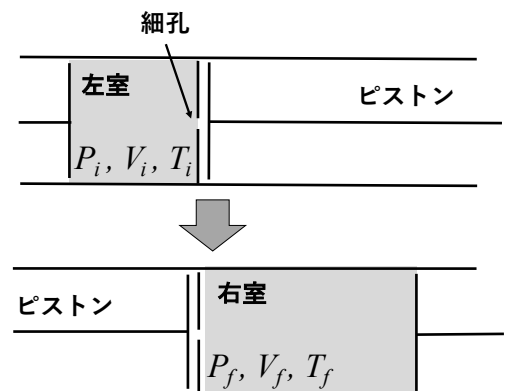


図1 ジュール-トムソン効果の実験モデル図

受験 番号	
----------	--

2024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)	
(4)	
(5)	

VI 解答欄

(1)	
(2)	

ここには答案を記入しないこと。