

2021 年 度
大 学 院 入 学 試 験 問 題
化 学 1 (物理化学)
問 題 番 号 C1
解 答 時 間 40 分

注 意 事 項

1. 試験開始の合図があるまで、問題文を見ないこと。
2. 解答用紙 5 枚および下書用紙 1 枚を使用すること。
3. 解答用紙および下書用紙の裏面の使用は禁止する。
4. すべての解答用紙および下書用紙の上方の指定された箇所に、受験番号を忘れずに記入すること。
5. 日本語または英語で解答すること。
6. 解答は解答用紙の実線の内側に記入すること。
7. 解答に関係のない記号、符号などを記入した答案は無効とする。
8. 日本語の問題文は 5-10 ページ、英語の問題文は 11-16 ページに書かれている。
9. 問題文のスクロール、拡大および縮小はしてよい。キーボード操作は禁止する。

ネットワークトラブルが生じた場合でも解答を続けること。

2021

The Graduate School Entrance Examination

Chemistry 1 (Physical Chemistry)

Problem Number C1

Answer Time 40 minutes

GENERAL INSTRUCTIONS

- 1. Do not look at the Problems until the start of the examination has been announced.**
- 2. Use 5 Answer Sheets and 1 Draft Sheet.**
- 3. Do not use the back faces of the Answer Sheets or the Draft Sheet.**
- 4. Fill in your examinee number in the designated places at the top of all the Answer Sheets and the Draft Sheet.**
- 5. Answers must be written in Japanese or English.**
- 6. Answers must be marked within the solid frame on the Answer Sheets.**
- 7. Any Answer Sheet with marks or symbols irrelevant to your answers is considered to be invalid.**
- 8. The problems are described in Japanese on pages 5-10 and in English on pages 11-16.**
- 9. Scrolling, expansion and reduction of the Problems are permitted. Keyboard operation is prohibited.**

Continue the answer even if network trouble occurs.

化学 1 (物理化学)

問 I, II, III のすべてに答えよ。

- I. 実在気体は、理想気体と異なる振る舞いを示す。式(1)に示す van der Waals の状態方程式を用いると、1 モルの実在気体の状態を適切に表現できる。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

ここで、 P は圧力、 V は体積、 T は温度、 R は気体定数、 a 、 b は van der Waals 定数である。以下の問いに答えよ。

1. van der Waals 定数 a 、 b それぞれの物理化学的な意味を答えよ。

次のページに続く。

2. 1モルの気体の圧縮率因子 Z は、以下の式(2)で記述される。

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2)$$

図 1.1 は $T = 298 \text{ K}$ における Z に対する P の影響を示したものであり、g1, g2, g3 は理想気体、水素、メタンのいずれかを示している。表 1.1 に示す van der Waals 定数 a , b の実測値を参考に、図 1.1 中の g1, g2, g3 それぞれに該当する気体を答えよ。また、そのように答えた理由を簡潔に説明せよ。

表 1.1

	a (bar L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
H ₂	2.45×10^{-1}	2.65×10^{-2}
CH ₄	2.30×10^0	4.31×10^{-2}

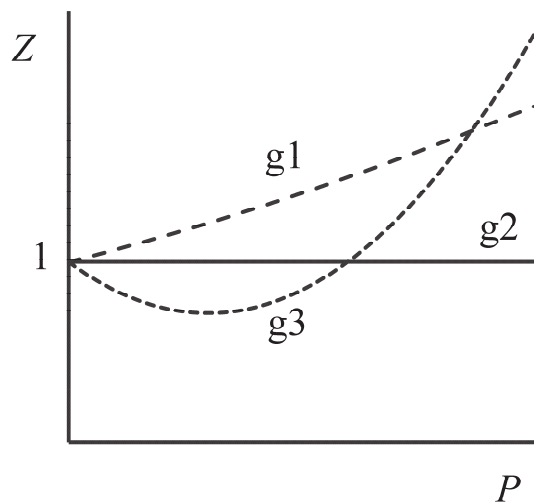


図 1.1

次のページに続く。

II. n モルの理想気体を用いたカルノーサイクルを考える (図 1.2)。ここで、 T は温度、 P は圧力、 V は体積、 R は気体定数である。状態 **A**, **B**, **C**, **D** における温度と体積をそれぞれ (T_1, V_A) , (T_1, V_B) , (T_2, V_C) , (T_2, V_D) とする。

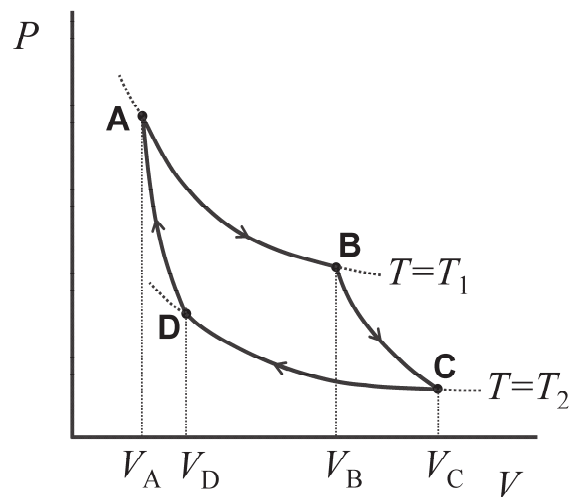


図 1.2

次のページに続く。

1. クラウジウスのエントロピー変化の定義 $\Delta S = dq_{\text{rev}}/T$ に基づいて、等温可逆過程 **A**→**B** における ΔS を、 V_A , V_B , n , R で表す式を導け。ここで、 dq_{rev} は可逆過程の熱の移動量である。
2. ボルツマンのエントロピーの定義 $S = k \ln W$ に基づいて、等温可逆過程 **A**→**B** の ΔS を、 V_A , V_B , n , R で表す式を導け。ここで、 W はミクロ状態の数、 k はボルツマン定数である。
3. 断熱可逆過程 **B**→**C** および **D**→**A** では、 PV^γ は一定である。ここで、 γ は比熱比である。 V_B/V_A と V_C/V_D の関係式を導け。
4. カルノーサイクルに基づいて可逆エンジンを考える。可逆エンジンの熱効率が T_1 と T_2 のみに依存することを示せ。
5. 可逆および非可逆エンジンの仕事の観点より、 $\Delta S \geq 0$ を導け。

次のページに続く。

III. 窒素酸化物に関する以下の問いに答えよ。必要に応じて表 1.2 に示す値を用いること。1 bar, 298 K を標準状態とする。

表 1.2

	標準生成エンタルピー ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	標準エントロピー S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
NO	90.3	211
NO ₂	33.2	240
O ₂	0	205

次のページに続く。

1. 式(3)の反応が標準状態で自発的に進行することを示せ。



2. 式(3)の反応は、以下の式(4)および式(5)で示す素反応からなる複合反応である。反応中に N_2O_2 の濃度変化がないと仮定する。 NO_2 の生成速度 $d[\text{NO}_2]/dt$ を、 k_1 , k_2 , k_3 , $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ を用いて表せ。ここで、 $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$ はそれぞれ NO , O_2 の濃度である。



(k_1 , k_2 , k_3 : 速度定数)

3. 式(3)の反応において、式(4)、式(5)のどちらの素反応が律速過程となるか、実験で判別することを考える。以下の実験 (i), (ii) から適切な実験を答えよ。また、そのように答えた理由を NO_2 の生成速度式に基づいて簡潔に説明せよ。

実験(i) : NO の濃度を変えて反応をおこなう。

実験(ii) : O_2 の濃度を変えて反応をおこなう。

Chemistry 1 (Physical Chemistry)

Answer all Questions I, II, and III.

- I. Real gas behaves differently from ideal gas. Using van der Waals equation of state shown as Equation (1), the state of 1 mol of real gas can be expressed well.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

Here, P is pressure, V is volume, T is temperature, R is the gas constant, and a and b are the van der Waals constants. Answer the following questions.

1. Answer the physicochemical meanings of the van der Waals constants a and b , respectively.

Continued on the next page.

2. Compressibility factor Z for 1 mol of gas can be described by the following Equation (2).

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (2)$$

Figure 1.1 shows the effect of P on Z at $T = 298 \text{ K}$, in which each of g1, g2, and g3 represents either ideal gas, hydrogen, or methane. By referring to the measured values of a and b shown in Table 1.1, answer which gasses correspond to g1, g2, and g3 in Figure 1.1, respectively. In addition, explain the reason for your answer briefly.

Table 1.1

	a (bar L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
H ₂	2.45×10^{-1}	2.65×10^{-2}
CH ₄	2.30×10^0	4.31×10^{-2}

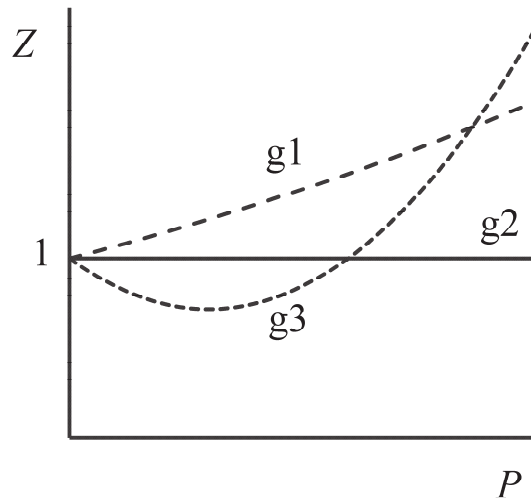


Figure 1.1

Continued on the next page.

II. We consider the Carnot cycle using n mol of ideal gas (Figure 1.2). Here, T is temperature, P is pressure, V is volume, and R is the gas constant. The temperatures and volumes of states **A**, **B**, **C**, and **D** are (T_1, V_A) , (T_1, V_B) , (T_2, V_C) , and (T_2, V_D) , respectively.

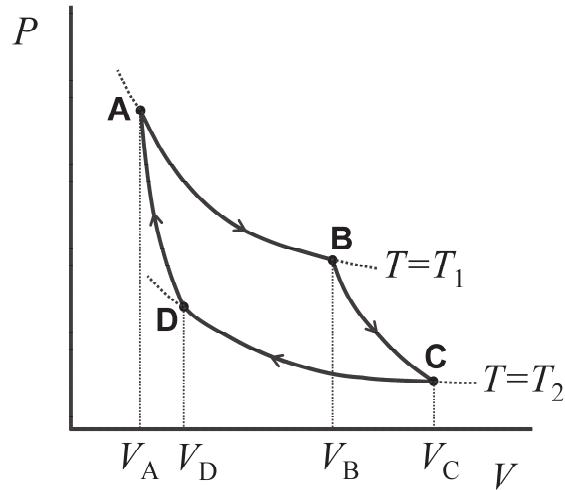


Figure 1.2

Continued on the next page.

1. Based on the definition of change in Clausius's entropy, $\Delta S = dq_{\text{rev}}/T$, derive an equation that expresses ΔS as a function of V_A , V_B , n , and R , for the isothermal reversible process **A**→**B**. Here, dq_{rev} is the amounts of heat transfer for a reversible process.
2. Based on the definition of Boltzmann's entropy, $S = k \ln W$, derive an equation that expresses ΔS as a function of V_A , V_B , n , and R , for the isothermal reversible process **A**→**B**. Here, W is the number of microstates and k is the Boltzmann constant.
3. In the adiabatic reversible processes **B**→**C** and **D**→**A**, PV^γ is constant. Here, γ is the heat capacity ratio. Derive a relational equation between V_B/V_A and V_C/V_D .
4. We consider a reversible engine based on the Carnot cycle. Show that the thermal efficiency of the reversible engine depends only on T_1 and T_2 .
5. Derive $\Delta S \geq 0$ from the perspective of the work of reversible and irreversible engines.

Continued on the next page.

III. Answer the following questions on nitrogen oxides. You may use the values shown in Table 1.2. Standard conditions are 1 bar and 298 K.

Table 1.2

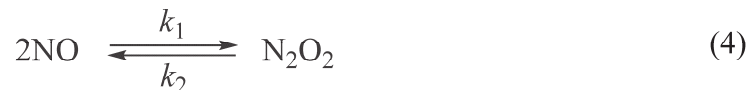
	Standard enthalpy of formation ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	Standard entropy S° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)
NO	90.3	211
NO ₂	33.2	240
O ₂	0	205

Continued on the next page.

1. Show that the reaction in Equation (3) proceeds spontaneously under standard conditions.



2. The reaction in Equation (3) is a complex reaction consisting of elementary reactions shown in Equations (4) and (5). We assume that the concentration of N_2O_2 does not change during the reaction. Describe the production rate of NO_2 , $d[\text{NO}_2]/dt$, by using k_1 , k_2 , k_3 , $[\text{NO}]$, and $[\text{O}_2]$. Here, $[\text{NO}]$ and $[\text{O}_2]$ are the concentrations of NO and O_2 , respectively.



(k_1 , k_2 , k_3 : rate constants)

3. We consider to determine which elementary reaction, Equation (4) or (5), is the rate-limiting process in the reaction in Equation (3) by an experiment. Answer the appropriate experiment from the following experiments (i) and (ii). In addition, explain the reason for your answer briefly based on the production rate equation of NO_2 .

Experiment (i): Conduct the reaction with changing the concentration of NO .

Experiment (ii): Conduct the reaction with changing the concentration of O_2 .