

専攻	物質創成工学専攻	科目名	物理化学	受験番号		得点	
----	----------	-----	------	------	--	----	--

以下の【1】～【2】の設問に答えなさい。

【解答上の注意】

- ・ 数値計算には有効数字3桁、単位を明記すること。
- ・ 論述問題では簡潔かつ論理的に記述すること。

【1】理想気体 1 mol (単原子分子) を作動物質とする熱機関が、以下の4過程から構成されるサイクル $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ を行う。各過程は次の通りである：

- ・ $A \rightarrow B$: 高温熱源 (温度 $T_H = 600 \text{ K}$) との接触下における等温膨張 ($V_A = 1.0 \text{ L} \rightarrow V_B = 2.0 \text{ L}$)
- ・ $B \rightarrow C$: 不可逆断熱膨張 ($V_B = 2.0 \text{ L} \rightarrow V_C = 3.0 \text{ L}$)
ただし、膨張の際に系が理論上すべき仕事の30%が摩擦により内部で熱に変換され、外界に伝わらない
- ・ $C \rightarrow D$: 低温熱源 (温度 $T_L = 300 \text{ K}$) との接触下における等温圧縮 ($V_C = 3.0 \text{ L} \rightarrow V_D = 1.5 \text{ L}$)
- ・ $D \rightarrow A$: 可逆断熱圧縮 ($V_D = 1.5 \text{ L} \rightarrow V_A = 1.0 \text{ L}$)

以下の問に答えなさい。ただし、気体定数は $R = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 、定積モル熱容量は $C_V = 3/2 \cdot R$ 、定圧モル熱容量は $C_P = 5/2 \cdot R$ とし、外部に対して系がする仕事を正とする。

問1 $A \rightarrow B$ の等温膨張過程において、系が行う仕事 w 、吸収する熱量 q 、エントロピー変化 ΔS を求めなさい。

【式】

【答え】

問2 $B \rightarrow C$ の断熱膨張が不可逆であることに関連して、以下の問いに答えなさい。

(2-1) 可逆断熱膨張であるとしたときの $B (600 \text{ K}, 2.0 \text{ L}) \rightarrow C (3.0 \text{ L})$ における終点温度 T_C を求めなさい。

【式】

【答え】

(2-2) (2-1)の可逆過程における理論的な内部エネルギー変化 ΔU と、系が外界にする理論的な仕事 w を求めなさい。

【式】

【答え】

(2-3) 不可逆性により、理論上の仕事の30%が摩擦によって内部で熱に変換されたとき、系が実際に外界にする有効仕事 w_{real} および摩擦熱によるエントロピー増加量 ΔS_{irrev} を求めなさい。

ただし、発生した熱は平均温度 $T_{\text{avg}} = 522 \text{ K}$ で系内に加えられたとみなす。

【式】

【答え】

専攻	物質創成工学専攻	科目名	物理化学	受験番号		得点	
----	----------	-----	------	------	--	----	--

【2】反応物 A が、次のような反応に従って時間とともに減少する：

反応I (一次反応) : $A \rightarrow \text{生成物}$ 速度式 : $d[A]/dt = -k_1[A]$

反応II (二次反応) : $2A \rightarrow \text{生成物}$ 速度式 : $d[A]/dt = -k_2[A]^2$

いずれも反応開始時刻を $t=0$ とし、初濃度は共通で $[A]_0 = 0.100 \text{ mol/L}$ とする。

また、各反応の速度定数は、 $k_1 = 2.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 5.00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ であるとき、以下の設問に答えなさい。

問1 一次反応および二次反応の積分式を、 $[A]$ についてそれぞれ $[A]_0, t, k$ を用いて導出しなさい。

【一次反応】

【二次反応】

問2 反応I (一次反応) において、時間 $t = 300 \text{ s}$ のときの A の濃度を求めなさい。

【式】

【答え】

問3 反応II (二次反応) において、時間 $t = 300 \text{ s}$ のときの A の濃度を求めなさい。

【式】

【答え】

問4 一次反応と二次反応における半減期 $t_{1/2}$ をそれぞれ求めなさい。

【式】

【答え】

問5 次の濃度変化データに基づいて、この反応が一次反応か二次反応かについて答えとその理由を説明しなさい。

(濃度変化データ)

時間 t (s) :	0	100	200	300
濃度 $[A]$ (mol/L) :	0.100	0.071	0.050	0.036

【答え】

【理由】