

基礎化学 2019年度 中間試験 採点者コメント

1. [温度]

2019年5月以降に国際単位系で絶対温度 K と摂氏温度 °C はどのように定義されるか説明せよ。ただし以下の語あるいは数値をすべて使うこと：ボルツマン定数, 273.15

解答例：絶対温度は、ボルツマン定数が $1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ という値をとるように定義される。摂氏温度は絶対温度の数値から 273.15 を引いた値として定義される。

(正答率 85%, 得点率 92%)

(正答率は満点を得た答案の割合, 得点率は平均得点と配点の比を表す。)

2019年5月から国際単位系での温度の定義が変更され、国内法

(計量法および関連規則)も同時に変更された。なぜボルツマン定数を定義すれば温度が定義されたことになるのか、すべてを理解する必要はないと思うが、事実を受け入れる必要はある。減点の対象となった答案の例として「水の三重点を 273.16 K とする」と言う記述を含むものがあつた。新しい温度の定義でも、水の三重点が 273.16 K に近い値になることは変わらないが、2019年5月以降、水の三重点は温度の基準ではなくなっている。

2. [理想分子気体の熱力学・統計力学]

密閉された容器に原子量 M の単体の単原子分子理想気体を物質量 n 充填し、断熱を保ちながら容器の体積を初期状態 V からごくわずかな体積減少 (断熱圧縮) させ、体積が $V - \Delta V$ ($\Delta V > 0$) になったとする。また、初期状態の圧力は P , 温度は T とする。このとき気体および気体分子の物理量・状態量はどのように保存あるいは変化するか考える。ボルツマン定数を k_B , アボガドロ定数を N_A とする。以下の問いに答えよ。

(1) 気体分子の数 N はどのように表されるか。

解答例： $N = nN_A$

(正答率 92%, 得点率 92%)

この問題は必ず得点をしなければいけない性格のものである。無得点となった答案例として $N = \frac{n}{N_A}$ があった。物質質量 1 mol の気体の

体積は例えば 22.4 L など「目で見える大きさ」である一方、気体分子の数は「かなり多い」はずだから、物質質量 (モル数) n に「かなり大きい数」で表されるアボガドロ定数

$N_A = 6.022\,140\,86 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ をかけたような形で表現されるはずである。割ってしまうのではスケール感が違いすぎる。

また物質質量 n の単位が mol であり、アボガドロ定数 N_A の具体的な値の単位が mol^{-1} で表されることから「『個数』と言う無名数を得るためには、 n に N_A をかけなければいけない」ことは、正しいスケール感を持っていなくても導ける。

減点対象とはしなかったが、アボガドロ定数を N_a と表記する例があった。アボガドロ定数は人名 Avogadro に由来するので、 N_A と表記するのが普通である。

(2) 気体分子 1 つの質量 m はどのように表されるか。

解答例：
$$m = \frac{M}{N_A}$$

(正答率 71%, 得点率 82%)

この問題も必ず得点をしなければいけない性格のものである。ここでも、分子量を g mol^{-1} の単位で表せば、 N_2 なら 28, O_2 なら 32 などの数値になるが「分子一つの質量はかなり小さい値になる」ことと、アボガドロ定数 N_A の具体的な値は単位が mol^{-1} で表されることから、分子量 M をアボガドロ定数 N_A で割った形で表現されると推測できなければならない。出題 (1) と同じように、スケール感の食い違いと単位の次元の矛盾とにより無得点となった答案例があった。

減点対象となった答案例として $m = \frac{M \times 10^{-3}}{N_A}$ とするものもあつ

た。高校・大学受験「化学」の習慣で、原子量・分子量の数値に単位をつけない表現が用いられる例は多く、その影響で物理量と単位の関係の認識が混乱させられている面があるかもしれないので、今回の採点では減点はしたが無得点とはしなかった。しかし、「通常用いられる原子量・分子量には、本来は g mol^{-1} が単位として付くのだが、すべて明記すると繁雑になるので、省略した表現を用いても許される」ことを受け入れるのも「高校化学」の基礎であるから、そのような答案は無得点と評価される危険もある。

- (3) 初期状態での気体分子の運動エネルギーの総和（内部エネルギー） U を、分子数 N 、分子質量 m 、二乗平均平方根速度 v_{rms} を用いて表せ。ただし1分子の平均運動エネルギーが $\frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2$ で表されたとする。

解答例：
$$U = \frac{N}{2}mv_{\text{rms}}^2$$

(正答率 94%，得点率 96%)

この問題も必ず得点をしなければいけない性格のものである。「二乗平均平方根速度」という語は高校までの範囲で出現しないだけでなく、一般的に耳にする例も稀と思われるが、出題文の内容から解答は導かれるはずであるし、この語をキーワードとして検索すれば、正解を確認することはむしろ容易なはずである。

- (4) 初期状態での気体分子の運動エネルギーの総和（内部エネルギー） U を、分子数 N 、ボルツマン定数 k_B 、温度 T を用いて表せ。

解答例：
$$U = \frac{3N}{2}k_B T$$

(正答率 98%，得点率 99%)

この問題も必ず得点をしなければいけない性格のものである。係数として $\frac{3}{2}$ が用いられる理由をすべて理解することは要求されないが、自分が理解していなくても「何かの理由があってそうしている」ことを受け入れる必要がある。

- (5) 初期状態での気体分子の二乗平均平方根速度 v_{rms} は、どのように表されるか。分子の質量を m とする。

解答例：
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_{\text{B}}T}{m}}$$

(正答率 80%, 得点率 88%)

出題 (3) と (4) の関係から方程式：

$$\frac{N}{2}mv_{\text{rms}}^2 = \frac{3N}{2}k_{\text{B}}T$$

を立て、この方程式を v_{rms} について解けば良いので、中学校低学年レベルの数学の問題とも言える。

出題 (3) と (4) の両方で正解を導いた率は 92% に相当するのに対して、この出題 (5) の正答率は 80% であった。このことから、大学 1 年後期中間試験の時点で中学校レベルの数学を正しく使えた割合が 87%、使えなかった割合が 13% に達すると見積もられる。大学入学試験受験時には、中学レベル数学を正しく使えない受験生は不合格になる確率が 87% より高いと考えられる。この現象が主に記憶の劣化によるものとするれば、大学での年次が高くなるほど中学レベル数学の使えなくなる割合は増加することが予想され、この傾向は採点者の経験と概ね一致する。

- (6) 断熱圧縮にともない、内部エネルギーが U から $U + \Delta U$ に変化したとする。 ΔU はどのように表されるか。 $P, V, \Delta V$ のうち必要な記号のみを用いて解答すること。

解答例：
$$\Delta U = P\Delta V$$

(正答率 50%, 得点率 74%)

誤答例として「 $\Delta U = -P\Delta V$ 」が目立った。断熱圧縮では（温度が高くなるのだから）内部エネルギーが増加するはずである。問題文に「 $\Delta V > 0$ 」と明記されており「 $\Delta U = -P\Delta V$ 」とすると内部エネルギーが減少してしまうことになる。それにも関わらずそのような誤答が頻出した理由は単純で、熱サイクルについて語る文脈では圧縮後の体積を「 $V + \Delta V$ ($\Delta V < 0$)」とするのが普通であり、この出題で「 $V - \Delta V$ ($\Delta V > 0$)」としているのは、もし熱サイクルの一部として断熱圧縮を題材としているとすれば、変則的だからである。

物理現象を表す数式は文脈の中で意味を持ち、数式の中の一つ一つの記号、一つ一つの数字には、全て意味がある。しかし、その意味を理解することは困難な場合が多い。そのことを受け入れられず、形式的に数字を当てはめて使おうとし、誤った使い方をする例は現実に多く見られる。この出題(6)に関する正答率 50% という値は、一般的な現象が同じように現れていると解釈しうる。

(7) 断熱圧縮にともない、気体のエントロピーが S から $S + \Delta S$ に変化したとする。 ΔS はどのように表されるか。

解答例： $\Delta S = 0$

(正答率 76%, 得点率 85%)

出題文がややトリッキーな表現となっている。しかし類似する他の出題(3)–(6), (8), (9) では答案に用いる記号が指定されているのに対して、この出題(7)では答案に用いる記号が指定されていないことに気づくべきである。そのことは「使用する記号を指定しなくても解答が確定する」と出題者が判断したことを意味している。このことから「 $\Delta S = 0$ 」以外の表現は、内容が決定的に間違っているわけではなかったとしても、正解とは認められない可能性が高い。

- (8) 断熱圧縮にともない，温度が T から $T + \Delta T$ に変化したとする。 ΔT はどのように表されるか。分子数 N ，ボルツマン定数 k_B ， $P, V, \Delta V$ のうち必要な記号と数値のみを用いて解答すること。

$$\text{解答例： } \Delta T = \frac{2P\Delta V}{3Nk_B}$$

(正答率 44%，得点率 68%)

出題 (4) の解答 $U = \frac{3N}{2}k_B T$ (正答率 98%) と出題 (6) の解答

$\Delta U = P\Delta V$ (正答率 50%)，線形方程式の微分とを組み合わせる問題とも言えるが，小学校算数レベルの問題とも言える。誤答例の多くに出題 (6) と同様に誤って負符号をつけたものが含まれる。

- (9) 断熱圧縮にともない，圧力が P から $P + \Delta P$ に変化したとする。 ΔP はどのように表されるか。記号 $P, V, \Delta V$ と必要な数値のみを用いて解答すること。

$$\text{解答例： } \Delta P = \frac{5P\Delta V}{3V}$$

(正答率 8.1%，得点率 52%)

一般的な受験技術としては，この問題は「捨てる」選択をするべきで，この問題を解かずに浮いた時間を，他の問題に対する解答の正しさを確認することにかけるべきである。配点は公開されないが，その場合，全 10 題に均等に配点されることを仮定する。また採点者の手作業で採点が行われることを想定すれば，採点をしやすくし，採点ミス回避のために，均等に配点される可能性が高いことも推定できる。

この大学の成績評価システムでは 90 点でも 100 点でも同じ「秀」(S) 評価が割り当てられるので，試験成績での 90 点と 100 点の違いは自己満足にしかならないとも言える。

ただし、この試験は中間試験と設定されており、期末試験での得点との合算で成績評価が行われるとすれば、中間試験では90点より100点を得た方が最高の「秀」評価を得られる確率は高くなる。

採点者であれば、自己満足を主な動機付けとして、2つの状態方程式

$$PV = Nk_B T$$

$$(P + \Delta P)(V - \Delta V) = Nk_B (T + \Delta T)$$

から

$$\begin{aligned} \Delta P &= \frac{Nk_B (T + \Delta T)}{V - \Delta V} - P \\ &= \frac{Nk_B T + Nk_B \Delta T - PV + P\Delta V}{V - \Delta V} \\ &= \frac{Nk_B \Delta T + P\Delta V}{V - \Delta V} \end{aligned}$$

として、出題(8)の解答： $\Delta T = \frac{2P\Delta V}{3Nk_B}$ を代入し、

$$\Delta P = \frac{\frac{2}{3}P\Delta V + P\Delta V}{V - \Delta V} = \frac{5P\Delta V}{3(V - \Delta V)} \simeq \frac{5P\Delta V}{3V}$$

とする。

最後の式変形を施すかは「ごくわずかな体積変化 $-\Delta V$ 」をどのように解釈するかによるが、 ΔV に関する符号の扱いのミスで誤答と判定される危険を回避するためにも、取り除いて良いなら取り除いた方が良い。

また、さらに

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} &= -\frac{5dV}{3V} \Rightarrow \ln P = -\frac{5}{3} \ln V + (\text{constant}) \\ &\Rightarrow \ln \left(PV^{\frac{5}{3}} \right) = (\text{constant}) \\ &\Rightarrow PV^{\frac{5}{3}} = (\text{constant}) \end{aligned}$$

と式を変形すれば、「断熱過程では、比熱比を γ として PV^γ が一定になる」というポアソンの法則が成立すること、単原子分子理想気体で定積モル比熱が

$$c_V = \frac{3}{2}N_A k_B$$

定圧モル比熱が

$$c_P = \frac{5}{2}N_A k_B$$

であり、この場合の比熱比が $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3}$ であることも受け入れる

とすれば、出題2 (1)–(9) は、全体として「熱サイクルの一部としての断熱圧縮」でなく、断熱過程そのものを支配する「ポアソンの法則」を概ね自力で導出できるようになるためのヒントを提供することが出題者の意図であったことがわかる。

以上のことから、この出題 (9) に対する適切な解答は

$$\Delta P = \frac{5P\Delta V}{3V}$$

であると判断される。

【全体的なコメント】

2019年度「基礎化学」の受講登録者86名のうち、中間試験の受験者数は86名、100点満点での平均点は82.9点、標準偏差は11.1点、満点を得た者は5名(5.8%)、最低得点は30点であった。

現在の大学成績評価システムに沿えば、得点率は以下のように分類される。

秀 (S) に相当する得点率 90% 以上の者：28名 (32.6%)

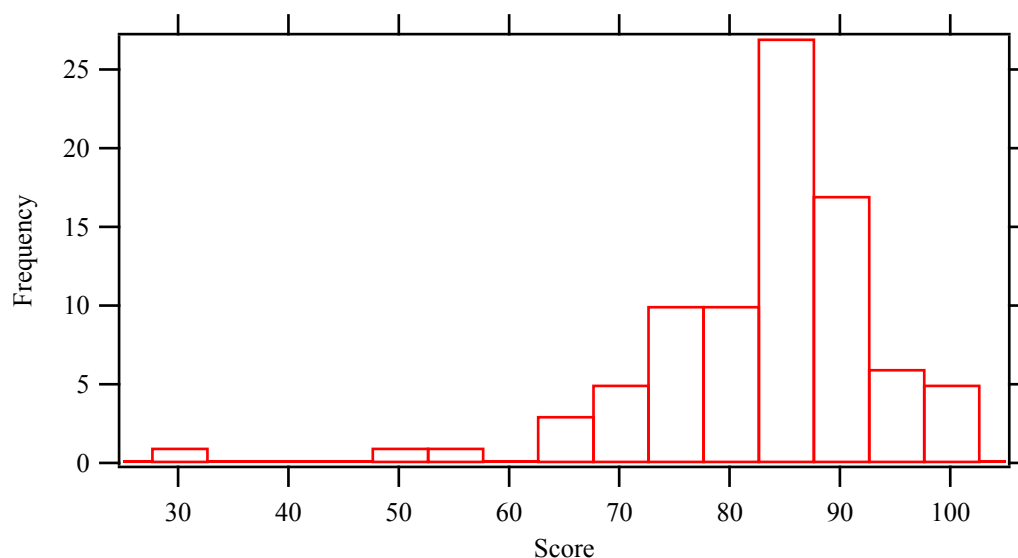
優 (A) に相当する得点率 80% 以上 90% 未満の者：37名 (43.0%)

良 (B) に相当する得点率 70% 以上 80% 未満の者：15名 (17.4%)

可 (C) に相当する得点率 60% 以上 70% 未満の者：3名 (3.5%)

不可 (D) に相当する得点率 60% 未満の者：3名 (3.5%)

Microsoft Excel のグラフ機能により得点率の分布をヒストグラムにすれば下図のようになる。



ヒストグラムから、3名の学生の得点率、特に1名の得点率がやや極端に低いように見える。採点者の経験からは、この原因は「体調が悪かった」「何かの個人的な事情」などの理由による確率が高いと思われる。しかし「学習能力が低い」ことを意味するものと解釈される場合もある。