

化学基礎Ⅱ 2022/1/28 課題1

下記の問いに答えよ。

- (1) 熱力学第二法則について、ケルビンとクラジウスの表現等を用いて簡単に説明せよ。
- (2) エントロピーの熱力学定義と統計的な定義を、それぞれ、数式で記せ。用いた記号の意味も記せ。
- (3) カルノーサイクルにおける圧力と体積の関係を図示し、サイクルに含まれている4つの過程について説明せよ。また、各過程におけるエントロピー変化を、以下の値を用いて示せ。

- ・高温熱源の温度 T_h
- ・低温シンクの温度 T_c
- ・高温熱源から熱として系に加えられたエネルギー q_h
- ・低温シンクへ熱として放出されたエネルギー q_c

さらに、高温熱源から熱として系に加えられたエネルギー q_h と低温シンクへ熱として放出されたエネルギー q_c との差が、何を意味するか答えよ。

- (4) 熱力学第三法則について、簡単に説明せよ。
- (5) ヘルムホルツエネルギーとギブズエネルギーの定義を、それぞれ、数式で記せ。用いた記号の定義も記せ。
- (6) 熱力学基本式に関する下記説明文の空欄を適切な記号等で埋めよ。

熱力学第一法則（孤立系では、どのような変化が起こっても系内に含まれる全エネルギーは不変である）に基づけば、外界から熱 q と仕事 w が与えられたとき、系の内部エネルギーの微小変化 dU は、 $dU = \boxed{\text{①}} + \boxed{\text{②}}$ と書き表せる。閉鎖系で可逆な変化が起こり、非膨張の仕事がなされない場合、すなわち、仕事として体積（ V ）の変化のみを考えればよい場合には、系の圧力 p 一定の条件下で、 $\boxed{\text{②}} = \boxed{\text{③}}$ 、またエントロピー S の定義から、系の温度 T において、 $\boxed{\text{①}} = \boxed{\text{④}}$ とおくことができる。以上から、閉鎖系での可逆変化について、熱力学基本式である、 $dU = \boxed{\text{④}} + \boxed{\text{③}}$ が得られる。

- (7) 状態関数である、 U （内部エネルギー）、 H （エンタルピー）、 A （ヘルムホルツエネルギー）、 G （ギブズエネルギー）の完全微分を示し、マクスウェルの関係式を導け。

次ページに続く

- (8) 化学熱力学基本式に関する下記説明文の空欄を適切な記号等で埋めよ。

ギブズエネルギー G の定義から、その微小な変化は、

$$dG = \boxed{\text{①}} - d(TS) = \boxed{\text{①}} - TdS - \boxed{\text{②}}$$

である。

また、エンタルピー H の定義から、その微小な変化は、

$$\boxed{\text{①}} = \boxed{\text{③}} + d(pV) = \boxed{\text{③}} + pdV + \boxed{\text{④}}$$

である。

上の2つの式から、

$$dG = \boxed{\text{③}} + pdV + \boxed{\text{④}} - TdS - \boxed{\text{②}} \text{ が得られる。}$$

さらに、 $\boxed{\text{③}}$ を熱力学基本式で置換すると

$$dG = \boxed{\text{④}} - \boxed{\text{②}} \text{ が得られる。これが、化学熱力学の基本式である。}$$

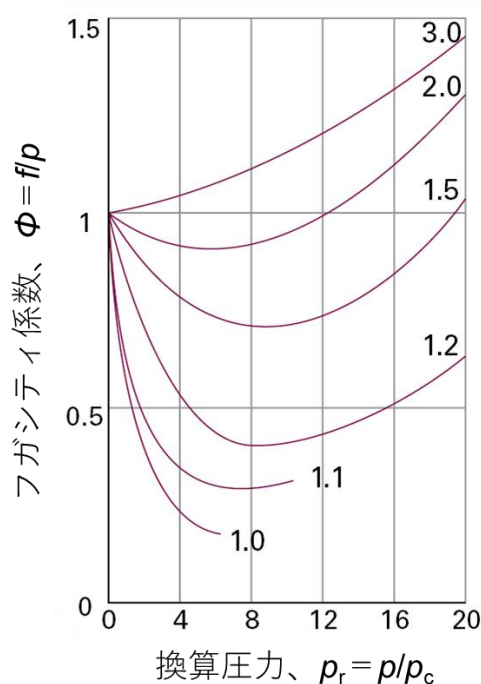
- (9) 化学熱力学の基本式から、圧力一定の条件下で、温度を変えた時のギブズエネルギーの変化を示せ。同様に、温度一定の条件下で、圧力を変えた時のギブズエネルギーの変化を示せ。

- (10) ギブズーヘルムホルツの式を導出せよ。

次ページに続く

(11) mol の完全気体を等温で m³ から m³ まで膨張させたときのエントロピー変化を求めよ。ただし、気体定数 $R=8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

(12) ある容積を持つ密閉容器内における二酸化炭素のフガシティー、 f (実在気体の実効的な圧力) を見積もりたい。このとき、二酸化炭素が完全気体として振る舞うと仮定した場合、 K において、その圧力 p は、 atm であると計算された。この状態での二酸化炭素のフガシティーを、下図、および二酸化炭素の臨界温度 $T_c=304.2 \text{ K}$ 、臨界圧力 $p_c=72.85 \text{ atm}$ から見積もりなさい。なお、下図は、各換算温度 ($T_r=T/T_c$) におけるフガシティー係数 $\Phi=f/p$ の換算圧力依存性を示し、図中各曲線の右端に示す数字は、換算温度 ($T_r=T/T_c$) である。



ただし、 ～ に当てはまる数値は、各自の学生番号に応じて下表から選択し、解答せよ。

| 学生番号下一桁 | <input type="text" value="A"/> | <input type="text" value="B"/> | <input type="text" value="C"/> | <input type="text" value="D"/> | <input type="text" value="E"/> |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 9 | 1 | 8 | 30 | 500 | 700 |
| 7 | 2 | 7 | 40 | 400 | 600 |
| 5 | 3 | 6 | 50 | 600 | 500 |
| 1 | 4 | 5 | 60 | 700 | 400 |
| 2 | 5 | 4 | 50 | 800 | 300 |
| 3 | 6 | 3 | 40 | 900 | 200 |
| 4 | 7 | 2 | 30 | 700 | 100 |
| 6 | 8 | 1 | 20 | 600 | 700 |
| 8 | 9 | 2 | 10 | 500 | 600 |
| 0 | 10 | 3 | 30 | 400 | 500 |