# 物理化学Ⅰ　期末試験

2018年2月6日

以下の設問に答えよ。

【１】 下表のデータは蒸気表より抜粋した圧力 $4.90335\times\cancel{105}\,10^{5}$ Pa における圧縮水（沸点以下の水），飽和水（沸点における水），飽和水蒸気（沸点における水蒸気），および過熱蒸気（沸点以上の水蒸気）の温度と比体積と比エンタルピーである。次の①～③を求めよ。①この圧力で 323.15 K の水を 473.15 K の水蒸気とするための熱量，②沸点 424.26 K で水を水蒸気とするための蒸発熱，③②における内部エネルギー変化。（１５点）

| 点 | 状態 | 温度 $T$[K] | 比体積 $V$[m$^3$/kg] | 比エンタルピー $H$[kJ/kg] |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 圧縮水 | 323.15 | 0.0010119 | 209.45 |
| 2 | 圧縮水 | 373.15 | 0.0010423 | 418.93 |
| 3 | 飽和水 | 424.26 | 0.0010918 | 636.13 |
| 4 | 飽和水蒸気 | 424.26 | 0.3818 | 2745.1 |
| 5 | 過熱水蒸気 | 473.15 | 0.4337 | 2854.3 |

【２】最も優れた実験用真空ポンプはおよそ 1nTorr の真空をつくり出すことができる。空気が 395pm の衝突直径をもつ $N_2$ 分子から構成されていると仮定し，25℃における気体の(1)分子の平均速さ，(2)平均自由行程を計算せよ。（１０点）

【３】以下のディエテリチ方程式のパラメーターと臨界定数との関係を導け。また $Z_c = 2e^{-2}$ となることを示せ。（１０点）

$$p=\frac{nRT\exp\left(-\frac{an}{RTV}\right)}{V-nb}$$

【４】次の語句を説明せよ。（１０点）

(1) 圧縮因子，(2) ビリアル係数

【５】次の語句を英訳せよ。（５点）

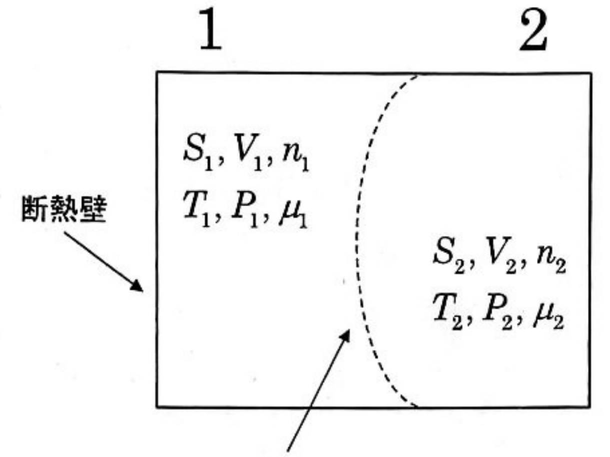
(1) 臨界点，(2) 孤立系，(3) 弾性衝突，(4) エンタルピー，(5) 実在気体

2018年2月6日

**物理化学I（後半）　定期試験問題**

2.　文章を読んで文中の(ア)～(ノ)にあてはまる数式，記号，語句などを記せ．

変形しない断熱壁に囲まれた系がある．この系の内部は，ひとつの物質と熱を透過する伸縮性の壁で二つの部分に仕切られている．このとき，系の内部エネルギー$U$，エントロピー$S$などについて考察したい．




まず，系の内部エネルギー$U$を二つの部分の内部エネルギー$U_1$，$U_2$を用いてあらわすと，次の関係が与えられる．

$$U = U_1 \,(\text{ア})\, U_2$$

また，その変化$dU$および$dU_1$と$dU_2$の関係は以下のようになる．

$$dU = dU_1 \,(\text{イ})\, dU_2 = 0, \quad dU_1 = (\text{ウ})$$

系のエントロピー変化$dS$を$S_1$，$S_2$を用いてあらわすと次のように書ける．

$$\begin{aligned} dS &= dS_1 \,(\text{エ})\, dS_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + (\text{オ}) dV_1 + (\text{カ}) dn_1 + (\text{キ}) dU_2 + (\text{ク}) dV_2 + (\text{ケ}) dn_2 \end{aligned}$$

体積，物質量について部分系1，2間の収支を表わす式は以下のようである．

$$dV_1 = -dV_2, \quad (\text{コ}) = -dn_2$$

この系の内部エネルギーに関するギブスの方程式は，一次元，二次元の仕事や電気的な仕事などを考慮せず，三次元の力学的仕事と化学的仕事のみを考慮して次式で表される．ただし，成分

については，透過する一成分のみとする．

$$dU = T(\ サ\ ) - (\ シ\ )dV + (\ ス\ )dn$$

$dS$を$dU_1$，$dV_1$，$dn_1$の関数として表わすと以下のようになる．

$$dS = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - (\ セ\ )\right)dU_1 + (\ ソ\ )dV_1 + (\ タ\ )dn_1$$

また，ギブスの方程式から次式の関係が与えられる．

$$dS = \frac{1}{T}(dU + PdV - \mu dn)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n} = (\ チ\ ),\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n} = (\ ツ\ ),\quad \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{V,n} = (\ テ\ )$$

これを$dS$の式に代入して，次式を得る．

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + (\ ト\ )dV_1 - (\ ナ\ )dn_1$$

部分系 1，2 が熱平衡および力学的平衡にあるとき，温度と圧力は以下のとおりである．

$$T_1 = T_2 = T \quad , \quad P_1 = P_2 = P$$

したがって，系全体に熱平衡と力学平衡が成り立つとき，不可逆過程における系内部のエントロピー生成は以下のようにあらわされる．

$$dS = -(\ ニ\ )dn_1\ (\ ヌ\ )\ 0$$

このとき，$\mu_1 - \mu_2$と$dn_1$の関係は以下のようになる．

$$dn_1 > 0 \quad \rightarrow \quad \mu_1 - \mu_2 < 0 \quad \rightarrow \quad \mu_1 < \mu_2$$
$$dn_1 < 0 \quad \rightarrow \quad \mu_1 - \mu_2 > 0 \quad \rightarrow \quad \mu_1 > \mu_2$$

すなわち，部分 2 の化学ポテンシャルが部分 1 より大きいときには部分 1 の物質量が$(\ ネ\ )$し，部分 2 の化学ポテンシャルが部分 1 より小さいときには部分 2 の物質量が$(\ ノ\ )$する．化学平衡では$\mu_1 = \mu_2$である．