

物理化学 I 期末試験 (2024 年度)

以下の設問に答えよ (各自、解答用紙は 2 枚あります。角の切れていない 1 枚に以下の【1】と【2】の解答を記し、角の切れている 1 枚に以下の【3】と【4】の解答を記すこと。)

【1】 気体の状態方程式の 1 つである、ベルテローの状態方程式は、圧力を p 、温度を T 、モル体積を V_m 、気体定数 R および気体の種類に依存する定数 a, b を用いて、

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

と表される。このとき次の問題に答えなさい。

- (1) ベルテローの状態方程式では臨界点が存在する。臨界圧力 p_c 、臨界モル体積 V_c 、臨界温度 T_c を a, b, R を用いて表しなさい。また、得られた臨界定数から、臨界圧縮因子 Z_c を求めなさい。それぞれ、途中式も記載すること。
- (2) ベルテローの状態方程式に従う気体 n mol が、体積 V_1 から V_2 ($V_2 > V_1$) へ温度 T で等温可逆膨張したときに、系がする仕事 w を、 V_1, V_2, T, n, a, b, R を用いて求めなさい。途中式も記載すること。

【2】 2.0 mol の $N_2(g)$ を $27^\circ C$ から $197^\circ C$ まで定圧条件下で加熱した。このとき、内部エネルギー変化 ΔU 、系に移動した熱量 q 、および気体が外界にした仕事 w を計算せよ。 $N_2(g)$ はこの温度領域では完全気体として振る舞い、モル定容熱容量は $C_{V,m} = 2.5R$ で一定とする。気体定数 $R = 8.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

【3】 図 1 の完全気体における可逆なカルノーサイクルについて、以下の問いに答えなさい。なお A 点から B 点への可逆な等温膨張(温度 T_h)において、外部熱源から系に加えられた熱を $|q_h|$ とし、C 点から D 点への可逆な等温圧縮(温度 T_c)において、外部熱源へ系から排出された熱を $|q_c|$ とする。

- (1) カルノーサイクルを一周した時の全エントロピー変化 ΔS を、 $T_h, T_c, |q_h|, |q_c|$ を用いて記せ (答えのみでよい)。
- (2) エントロピーは状態量であるので、カルノーサイクルを一周すると全エントロピー変化 ΔS はゼロとなる。この条件と、熱と仕事の関係を用いて、カルノーサイクルにおける熱効率 η が、温度のみの関数になることを示せ (導出過程も記すこと)。

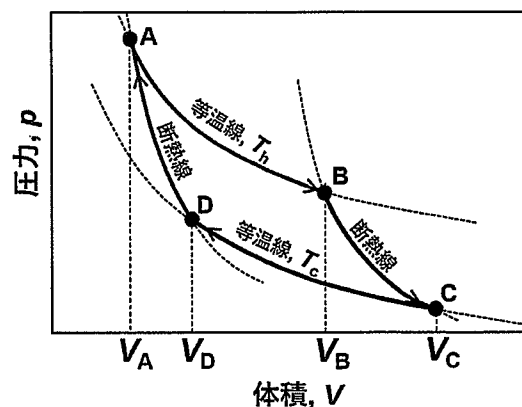


図 1 完全気体における可逆なカルノーサイクル

【4】 自由エネルギーについて、次の問題に答えなさい。解答において以下の記号を用いること。
 q : 熱, w : 仕事, 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, S : エントロピー, T : 絶対温度, p : 圧力, V : 体積

- (1) ヘルムホルツエネルギーおよびギブズエネルギーの定義式を記せ (答えのみでよい)。
- (2) 純物質のギブズエネルギー変化 dG の理論式を導き (完全気体および可逆過程を想定する), 定圧において, dG が圧力に依存せず、温度のみの関数となることを説明せよ。