

## 基礎物理化学 A(月曜5限目, 担当: 作花, 木下) 試験問題

注意: 問1~7は2枚組4ページの解答用紙に, 問8~10は別の解答用紙(表裏2ページのもの)に記入すること。

問1. 状態関数の意味を簡潔に説明せよ。また, 状態関数である物理量と状態関数でない物理量の例をそれぞれ2つずつ挙げよ(答えだけでよい)。

問2. ピストンで封じられた気体を温度一定の条件下で膨張させ, 仕事をを得る場合について考える。可逆過程で得られる仕事の大きさと不可逆過程で得られる仕事の大きさはどちらが大きいかを理由を付して答えよ。ただし, 次の3つの言葉を必ず使用せよ: 摩擦, 対流, 有限の大きさの熱の伝導。



$$G = Q - TS$$

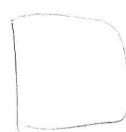
$$F$$

問3. 1サイクルにおいて, 温度  $T_H$  の熱浴から  $Q_H$  なる熱量をもらい, 温度  $T_L$  の熱浴へ  $|Q_L|$  なる熱量を捨てて,  $|W|$  なる仕事をする熱機関について考える。ただし,  $T_H > T_L$  である。この熱機関の効率  $\eta$  を  $\eta = |W| / Q_H$  で定義するとき, 熱力学第一法則および第二法則を用いて,

$$\eta \leq (T_H - T_L) / T_H$$

なる関係が成立することを示せ。

$$\frac{|W|}{Q_H} \leq \frac{T_H - T_L}{T_H}$$



$$\frac{Q_H}{T_H}$$

$$S = \frac{Q}{T}$$

$$\text{仕事 } W =$$

問4. 融点が  $T_m$  である物質がある。圧力を 1 atm で一定に保ち, 温度  $T_1$  で固体状態にあるこの物質 1 mol を温度  $T_2$  の液体状態に変化させたとき, この物質のエントロピー変化を求めよ。ただし,  $T_1 < T_m$ ,  $T_2 > T_m$  とし, 温度はすべて絶対温度を表す。1 atm における, この物質の固体状態の定圧モル比熱を  $C_{PS}$ , 液体状態の定圧モル比熱を  $C_{PL}$ , 1 mol 当たりの融解熱(融解のエントロピー変化)を  $\Delta H_m$  とせよ。また,  $C_{PS}$  と  $C_{PL}$  は温度に依らず一定であるとせよ。他に用いた記号の意味は明確に記せ。

問5. 定温・定積下で進行する過程(系の体積が一定に保たれ, 系の温度が外界と共通である場合)について考える。クラウジウスの等式および不等式を用いて, 可逆過程ではヘルムホルツの自由エネルギー変化はゼロであり, 不可逆過程ではヘルムホルツの自由エネルギー変化は負であることを示せ。用いた記号の意味は明確に記せ。

問6. 下の文章の(ア)と(イ)には, 「①比較的小さな値(正負を問わない)をとる, ②正の大きな値をとる, ③負の大きな値をとる」のうちいずれかが入る。どれが入るかを記号で答えよ(解答例: ア-①, イ-②)。また, なぜそのようになるのかを定性的に簡潔に説明せよ。

「化学反応:  $(1/2)N_2(g) + (1/2)O_2(g) = NO(g)$ 」の標準エントロピー変化は(ア)。一方, 「化学反応:  $Ca(s) + (1/2)O_2(g) = CaO(s)$ 」の標準エントロピー変化は(イ)。



問7. 標準状態を(T K, 1 atm)とする。ある化学反応の標準エンタルピー変化  $\Delta H^\circ$  と標準エントロピー変化  $\Delta S^\circ$  が, 温度に依らずほぼ一定であり, 298 K における値で代表させることができるものとする。それらを各々  $\Delta H^\circ_{298}$  および  $\Delta S^\circ_{298}$  で表す。このとき, 発熱反応では温度が上がると化学平衡定数は減少し, 吸熱反応では温度が上がると化学平衡定数は増加することを数式を用いて示せ。他に用いた記号の意味は明確に記せ。