

第1問.

示強性量...  $T, P, \mu$

示量性量...  $S, G, F, C, H$

第2問.

(1). 熱力学第一法則  $dU = d'W + d'Q$  に対して,  $dS = \frac{d'Q}{T}$  および,

$d'W = -PdV$  により  $dU = -PdV + TdS$  を得る.

よって,  $F = U - TS$  について  $dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT$  である.

また,  $G = F + PV$  について  $dG = dF + PdV + VdP = VdP - SdT$  である.

(2).  $F = F(V, T)$  とすると,

$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT$  により, (1) と比較して,  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$

(3)

(i)  $dS \geq \frac{d'Q}{T}$  によって表される不等式で, 等号は可逆過程でのみ成立する.

$\int \frac{d'Q}{T} \leq 0$  也可, ここからエントロピー増大論が言える.

(ii).  $VdP - SdT - \sum_i n_i du_i = 0$  なる関係式.

(4). 等温・定圧では,  $dT = 0, dP = 0$ .

今, クラウジウスの不等式から,  $TdS \geq \frac{d'Q}{dU - d'W'} \Leftrightarrow dU - TdS \leq d'W'$

今,  $dF = dU - TdS - \underbrace{SdT}_0 = dU - TdS$  より,  $dF \leq d'W'$

今,  $d'W' = -PdV$  より,  $dF + PdV \leq 0$ .

$dG = dF + PdV + \underbrace{VdP}_0 = dF + PdV$  より,  $dG \leq 0$ .

また, 等号は, クラウジウスの等号が成立するときなので, 可逆過程のとき成立 //

### 第3問

(1) 1atmにおける 1mol 当りの  $G$  で、 $T(K)$  によって変化する。

$$(2) \quad T = \text{const} \text{ より} \quad \Delta G = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = \int_{P_1}^{P_2} V dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

第2問(2)と同様

従って、 $n=1$ 、 $R=8.314$ 、 $T=300\text{K}$ 、 $P_2=2.0\text{atm}$ 、 $P_1=0.5\text{atm}$  より、

$$\Delta G = 1 \cdot 8.314 \times 300 \times \ln 4 \doteq 3.46 \times 10^3 \text{ J}$$

### 第4問

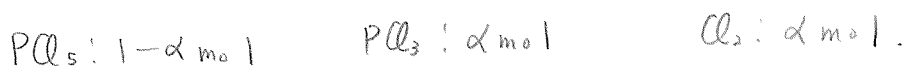


A. 混合気体の平均分子量を  $M$  とする また、平衡時の総物質量を  $n(\text{mol})$  とすると

$$\frac{nM}{V} = 2.35 \text{ より} \quad 1 \cdot V = n \cdot 0.0821 \times 553 \Leftrightarrow \frac{V}{n} \doteq 45.4.$$

$$\Leftrightarrow \frac{M}{2.35} = 45.4 \Leftrightarrow M \doteq 107.$$

B.  $\text{PCl}_5$  の  $\alpha \text{ mol}$  が解離したとして、



$$\text{よって} \quad \frac{208.5(1-\alpha) + 137.5\alpha + 71\alpha}{1+\alpha} = 107.$$

$$\Leftrightarrow \frac{208.5}{1+\alpha} = 107 \Leftrightarrow 107\alpha = 101.5 \Leftrightarrow \alpha = 0.949.$$

$$\text{よって} \quad P_{\text{PCl}_5} = \frac{0.051}{1.949} = 2.62 \times 10^{-2} \text{ atm} \doteq 2.64 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$C. \quad P_{\text{PCl}_3} = \frac{0.949}{1.949} \times 1.01 \times 10^5 \doteq 4.92 \times 10^4 \text{ Pa} = P_{\text{Cl}_2} \text{ よって}.$$

$$K_P = \frac{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{(4.92 \times 10^4)^2}{2.64 \times 10^3} = 9.17 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$D. \quad \Delta G^\ominus = -RT \ln K_P = -8.314 \times 553 \times \ln 9.17 \times 10^5 = -6131 \times 10^4 \text{ J}$$