

受験番号

第

番

物理化学 その1

第1問 以下の設問に答えよ。

(1) ギブズエネルギー $G \equiv U + pV - TS$ の完全微分が $dG = -SdT + Vdp$ となることを証明せよ。ここで U, T, S, p, V はそれぞれ内部エネルギー, 絶対温度, エントロピー, 圧力, 体積を示す。なお, $dU = TdS - pdV$ という関係式が成立することは, 証明なしで使ってよい。

(2) G の温度, 圧力による偏微分係数は, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ と表せることを証明せよ。また, マクスウエルの関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ を証明せよ。

[第1問(1), (2)の解答箇所] (裏面を使ってもよいが, 裏面の下半分に記入すること)

小計

点

受験番号	第	番
------	---	---

物理化学 その2

第1問 (つづき)

(3) 温度一定のときのエンタルピー $H \equiv U + pV$ の圧力変化率は、等温ジュール・トムソン係数と呼ばれ、 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ で表される。 $G = H - TS$ であることと、(2) で得られたいくつかの関係式を使うことで、 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ という式が得られることを証明せよ。

(4) 完全気体の H は、温度一定であれば圧力を変化させても変化しないことを証明せよ。

[第1問(3), (4)の解答箇所] (裏面を使ってもよいが、裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---

受験番号	第	番
------	---	---

物理化学 その3

第1問 (つづき)

(5)ある気体は、状態方程式 $p = \frac{nRT}{v-nb}$ (ここで n, b, R はそれぞれ物質量, 斥力的相互作用の経験的係数 (定数), 気体定数を示す) に従う。その気体の $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ を求めよ。

(6)(5)の気体のジュール・トムソン係数 $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ を(5)で得られた $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ と定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ を用いて求めよ。また, この気体をジュール・トムソン膨張させたとき, 温度が上昇した。その理由を述べよ。

[第1問(5), (6)の解答箇所] (裏面を使ってもよいが, 裏面の下半分に記入すること)

小計	点
----	---