受験番号	第　　　　　番

物理化学　その１

第 1 問　内部エネルギーUの体積変化率について，以下の問いに答えよ。

(1) Uの完全微分$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$（ここで$T$, S, p, Vはそれぞれ絶対温度，エントロピー，圧力，体積を示す）が成り立つとき，ヘルムホルツエネルギー$A \equiv U - TS$ の完全微分が$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$となることを証明せよ。

(2) $\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$より，$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$, $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$であることを説明せよ。また，マクスウェルの関係式$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$を導出せよ。

［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) Uの温度一定時の体積変化率は，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$で表される。しかし，この偏微分係数では，内部エネルギーの完全微分$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$の関係式を直接使って，$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$ のような簡単な式に直すことはできない。そのかわり，ここでヘルムホルツエネルギーAを使うと，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$と簡単な式に変形できることを説明せよ。

(4) 完全気体の内部エネルギーUは，温度一定であれば体積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) ファンデルワールスの状態方程式 $p = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$（ここで n, a, b, R はそれぞれ物質量，引力的相互作用の経験的係数（定数），斥力的相互作用の経験的係数（定数），気体定数を示す）に従う気体について，T一定でのUの体積変化率を求めよ。

(6) (5)で用いたファンデルワールスの状態方程式の右辺第一項の分母は，気体分子自身の体積による，排除体積効果を取り入れている。すなわち，分子が動くことのできる体積は，系の中に存在している全分子による排除体積分だけ小さくなる。従って，系の体積はnbより小さくならないとすると，Vに対するUのグラフはどのようになるか。$V \to \infty$で$U \to 0$になるとして，Vを横軸，Uを縦軸とするグラフを図示せよ。ただし上式で，$a > 0, b > 0$とする。

［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