受験番号	

物理化学　その１

第 1 問　平衡状態図（相図）における相境界線について，以下の問いに答えよ。

(1) 物質の Gibbs エネルギー G の無限小変化 $\mathrm{d}G$ は，$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$ と表されることを証明せよ。ただし，内部エネルギー U の無限小変化 $\mathrm{d}U$ が $\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$ となることは証明せずに使ってよい。ここで，p は圧力，V は体積，T は絶対温度，S はエントロピーである。

(2) 物質が単体であれば，G，V，S をそれぞれ物質量 n で割ることで，化学ポテンシャル $\mu = G/n$，モル体積 $V_\mathrm{m} = V/n$，モルエントロピー $S_\mathrm{m} = S/n$ となるため，μ の無限小変化 $\mathrm{d}\mu$ は，$\mathrm{d}\mu = V_\mathrm{m}\mathrm{d}p - S_\mathrm{m}\mathrm{d}T$ と表される。この式の重要な応用について考えよう。平衡状態図（相図）における相境界線上ではその両側の相の化学ポテンシャル μ は等しく，また $\mathrm{d}\mu$ も等しくなる。以上より，Clapeyron の式 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{S_{\mathrm{m,S}} - S_{\mathrm{m,L}}}{V_{\mathrm{m,S}} - V_{\mathrm{m,L}}}$ を導出せよ。ここで，$S_{\mathrm{m,S}}$，$S_{\mathrm{m,L}}$ はそれぞれ固相と液相のモルエントロピー，$V_{\mathrm{m,S}}$，$V_{\mathrm{m,L}}$ はそれぞれ固相と液相のモル体積である。

【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	

物理化学　その２

第 1 問　（つづき）

(3) H_2O について，0 °C，1 bar のとき，氷と水の平衡状態にある。このとき，氷の融解の際のモルエントロピー変化 ΔS_m は，$\Delta S_m = S_{m,L} - S_{m,S} = 22.0\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ であり，同時にモル体積変化 ΔV_m は，$\Delta V_m = V_{m,L} - V_{m,S} = -1.6\ cm^3\ mol^{-1}$ である。その状態から圧力を 1000 bar 増加した時，融点は変化する。変化後の融点を求めよ。ただし，1 bar – 1001 bar の間で，ΔS_m と ΔV_m は変化しないと仮定する。ここで，$1\ bar = 10^5\ Pa$ である。有効数字 2 桁で解答せよ。

(4) H_2O について，100 °C，1 bar のとき，水と水蒸気の平衡状態にある。このとき，水の沸騰の際のモルエントロピー変化 ΔS_m は，$\Delta S_m = S_{m,G} - S_{m,L} = 109\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ であり，同時にモル体積変化 ΔV_m は，$\Delta V_m = V_{m,G} - V_{m,L} = 30\ dm^3\ mol^{-1}$ である。ここで，$S_{m,G}$，$V_{m,G}$ は気相のモルエントロピーとモル体積である。その状態から沸点を 10 °C 下げるために必要な圧力変化を bar で示せ。ただし，100 °C – 90 °C の間で，ΔS_m と ΔV_m は変化しないと仮定する。有効数字 2 桁で解答せよ。

【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	

物理化学　その３

第 1 問　（つづき）

(5) H_2O について，0 °C，1 bar のとき，氷と水が共存して平衡状態にある場合を考えてみる。(3) で得られた結果から，固液相境界線の傾き dp/dT は，正負どちらの値となるか示せ。その場合，温度一定のまま圧力だけを上げていくと，系の状態はどうなるか説明せよ。そのまま更に圧力を上げていくと，1 bar のときと逆の符号をもつ傾き dp/dT の固液相境界線にぶつかる。その相境界線を越えて更に圧力を上げると，系の状態はどうなるか説明せよ。さらに，変化後の系の密度はどうなるか答えよ。

【第 1 問 (5) 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