

基礎物理化学 B 期末試験問題 (平成 25 年 1 月 30 日)

以下、 P, V, N などの記号の意味は、特に断らない限り授業と同じものとする。

1. (1) 一定体積の条件下で、一定量 (1 モルとする) の物質の温度を単位温度上昇させるために必要な熱量を定積熱容量と呼ぶ。これが

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N}$$

と表されることを説明せよ。同様に、一定圧力の条件下における熱容量 (定圧熱容量) を C_P とすると、これは $(\partial U / \partial T)_{P, N}$ とはならない。正しい式を説明とともに示せ。

- (2) 定温・定圧下の熱平衡状態で閉鎖系のギブスエネルギーは最小値をとることを説明せよ。
(3) 理想気体の化学ポテンシャルが

$$\mu(T, P) = \mu^\ominus(T) + RT \ln(P/P^\ominus)$$

と書かれることを説明せよ。ただし、記号 \ominus は標準状態を意味する。

2. (1) 化学反応 $nA + mB \rightleftharpoons kC + lD$ の平衡定数が、各物質の活量 a_X ($X = A, B, C, D$) によって

$$K = \frac{a_C^k a_D^l}{a_A^n a_B^m}$$

と表されることを説明せよ。また、平衡定数と標準ギブス自由エネルギー変化 ΔG^\ominus との間に成り立つ関係を示せ。

- (2) 上の問の反応が気相反応であり、理想気体として扱えるとする。濃度に関する平衡定数 K_c と圧力に関する平衡定数 K_p を

$$K_c = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m}, \quad K_p = \frac{P_C^k P_D^l}{P_A^n P_B^m}$$

とすると、 $K_p/K_c = (RT)^x$ と表される。 x を求めよ。

3. 次の反応 (a)、(b) が定温定圧で自発的に進む場合、エンタルピーとエントロピーのどちらの寄与が支配的と考えられるか。各々について理由とともに述べよ。

- (a) 吸熱反応 (b) 全分子数が減少する反応

以上。