

[物理化学 I] (全 2 題)

[問題 1]

次の文章を読んで以下の問に答えよ。

4つの熱力学的ポテンシャル、内部エネルギー U 、エンタルピー H 、ヘルムホルツの自由エネルギー A 、および、ギブズの自由エネルギー G は、温度 T 、圧力 P 、体積 V 、エントロピー S を用いて表わすことができる。ギブズの自由エネルギーの変化 dG を表わす式から、 P が一定のもとで T が変化したときの G の変化率について、

$$[\quad 1 \quad]$$

という関係が、また逆に、 T が一定のもとで P が変化したときの G の変化率について、

$$[\quad 2 \quad]$$

という関係が成り立つ。さらに、2次導関数の性質から次の関係式が導かれる。

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

同様に、 dU 、 dH 、 dA を表わす式からそれぞれ以下の関係式が得られる。

$$[\quad 3 \quad]$$

$$[\quad 4 \quad]$$

$$[\quad 5 \quad]$$

これらの4つの式はMaxwellの関係式と呼ばれる。

問A [1] ~ [5] にあてはまる適当な式を書け。

[問題 2]

次の文章を読んで以下の問に答えよ。

両側にピストンのついた断熱シリンダーの中に細孔のあいた隔壁を置き、最初左側に入っていた体積 V_1 の気体を圧力 P_1 で押した。最初に右側の体積はゼロであった。右側のピストンには $P_2 < P_1$ を保つような圧力 P_2 をかけておいた。気体はゆっくりと隔壁からにじみ出して最後に隔壁とピストン間の体積 V_2 を占めた。(Joule-Thomson の実験) ここで、エンタルピー H を温度 T と圧力 P の関数とみなすと、全微分の定義から次式が成り立つ。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

(1) この過程ではエンタルピーが保存されるので、上式で $dH=0$ とすることにより、

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = [\quad 1 \quad]$$

が成り立つ。 $(\partial T / \partial P)_H$ は Joule-Thomson 係数と呼ばれ、この過程での圧力変化に対する気体の温度の変化率を与える。エンタルピーの定義、Maxwell の関係式、および、定圧熱容量 C_P の定義を用いると、上式は測定が容易な物理量を用いて次のような方程式で表わされる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = [\quad 2 \quad]$$

この式より、理想気体ではこの過程によって体積が膨張したときの温度変化は (a) である。一方、状態方程式が $P(V-B(T))=RT$ でよく表わされる実在気体では、Joule-Thomson 係数は温度 T 、関数 $B(T)$ 、定圧熱容量 C_P を用いて次のように表わすことができる。

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = [\quad 3 \quad]$$

関数 $B(T)$ が温度 T に対して図 1 の様に変化するとき、図中に示すある温度 T_1 より低い温度 $T < T_1$ では Joule-Thomson 過程による気体の膨張に際し温度は (b)。また、 $T > T_1$ では気体の膨張に際し温度は (c)。

問 A 下線部(1)について、この過程ではエンタルピーが保存されることを示せ。

問 B [1], [2], [3] に適当な式を書け。

問 C (a), (b), (c) に適当な式、数字または言葉を書け。

(物理化学 I · 3 枚中の 3 枚目)

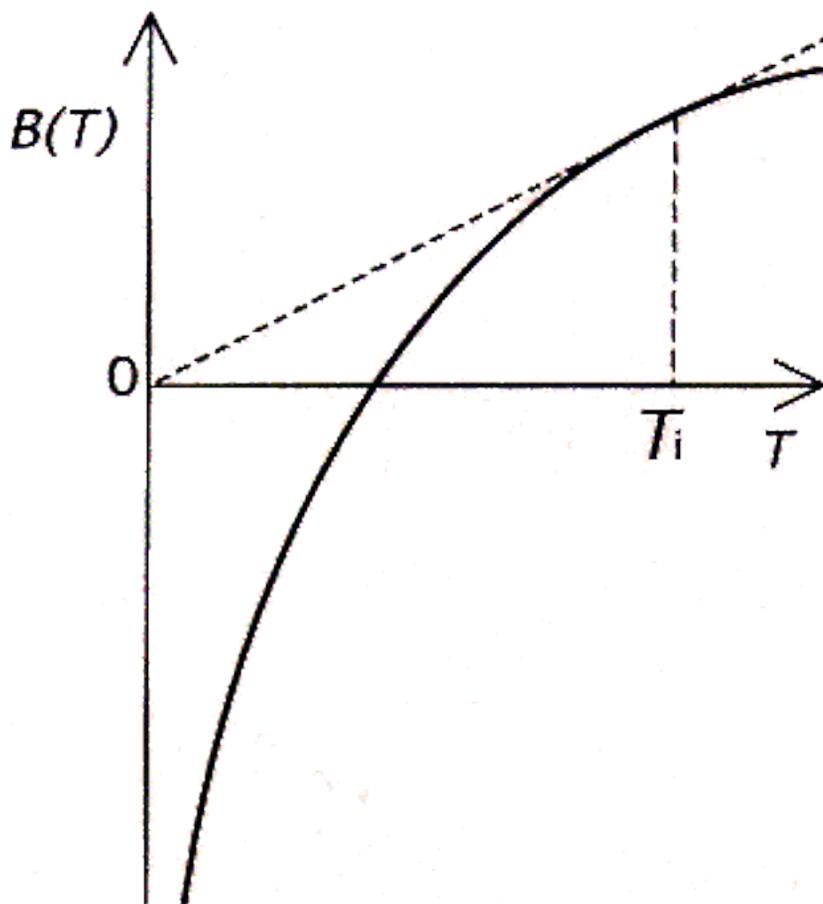


図 1