

基礎物理化学 B 試験問題 (平成 20 年 1 月 30 日)

1. (1) 1 モルの理想気体を圧力一定 ( $= P_0$ ) で  $V_1 \rightarrow V_2$  に等圧膨張させた。このとき、気体がなす仕事を求めよ。
  - (2) 1 モルの気体を温度一定 ( $= T_0$ ) で、( 圧力, 体積 ) =  $(P_1, V_1)$  から  $(P_2, V_2)$  に等温膨張させた。このとき、気体がなす仕事を求めよ。ただし、理想気体の状態方程式は  $PV = RT$  とする。
  - (3) 1 モルの理想気体が準静的に、熱の出入りのない断熱変化をするとき、圧力  $P$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  の間に  $PV^\gamma = \text{一定}$ 、 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$  という関係を示せ。ここでの  $\gamma$  は比熱比であり、定圧比熱  $C_p$  と定積比熱  $C_v$  を用いて、 $\gamma = C_p/C_v$  で与えられる。また理想気体の状態方程式は  $PV = RT$  とする。
2. (1) 粒子数一定での内部エネルギーの変化は  $dU = TdS - PdV$  となる。この関係式をルジャンドル変換を用いてエンタルピー変化、ヘルムホルツの自由エネルギー変化、ギブスの自由エネルギー変化に変形せよ。
  - (2) 内部エネルギー  $U$  とヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  の関係式

$$U = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V$$

が成り立つことを示せ。

- (3) 温度、粒子数を一定とする。理想気体の圧力を  $P_0 \rightarrow P_n$  と変化させたときのギブスの自由エネルギーの変化  $\Delta G$  が

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{P_n}{P_0} \right)$$

となることを示せ。なお、理想気体の状態方程式は  $PV = RT$  とする。

(裏面につづく)

3. 気体の圧力  $P$ 、体積  $V$ 、気体の内部エネルギー  $U$  との間に成り立つ関係式  $PV = (2/3)U$  と理想気体の状態方程式  $PV = RT$  より、気体分子速度の二乗平均  $\langle v^2 \rangle$  について

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

となることを導け。ここで  $N_A$  はアボガドロ定数、 $k_B = R/N_A$  はボルツマン定数である。

4. (1) 二原子分子の、(a) 電子スペクトル、(b) 振動スペクトル、(c) 回転スペクトルを、横軸に原子間距離、縦軸にエネルギーを取って概略を図示せよ。一つの大きな図の中に、(a)-(c) を示せばよい。各々二準位以上を示して、スペクトル間隔の大小関係に注意すること。
- (2) (1) の (a)-(c) は、それぞれ典型的な電磁スペクトルでは、紫外・可視光、赤外線、マイクロ波の何に対応するか、書け。
- (3) 多原子分子  $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $C_6H_6$  について、それぞれの並進、回転、振動の自由度がいくつあるか書け。
- (4) 基準振動を使えば、多原子分子の微小振動は、独立な調和振動子に分解することができる。 $H_2O$  の基準振動はどのようなものになるか。全て基準振動について、振動方向を矢印で表し、概略を図示せよ。

以上。