

[物理化学基礎]

以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。本問では、 n , R , T はそれぞれモル数、気体定数、温度を表す。

(1) n モルの理想気体を作業物質とした可逆的な熱機関である Carnot サイクルを図 1 に示す。このサイクルでは、A から B への過程は等温膨張過程、B から C へは断熱膨張過程、C から D へは等温圧縮過程、D から A へは断熱圧縮過程である。ここで図中の、 P_A, P_B, P_C, P_D はそれぞれ A, B, C, D の圧力、 V_A, V_B, V_C, V_D はそれぞれ A, B, C, D の体積、 T_1, T_2 は温度である。以下の問に答えよ。

- (a) A から B への過程における、内部エネルギー変化 (ΔU_{AB}) を求めよ。また、熱源から系が吸収した熱量 (q_{AB}) を求めよ。
- (b) このサイクルを一周した際に、系が外界にする仕事を求めよ。
- (c) このサイクルの効率、は、温度のみに依存する。このサイクルにおける効率を求めよ。また、その導出過程も記せ。
- (d) このサイクルにおける T とエントロピー (S) の関係を図示せよ。

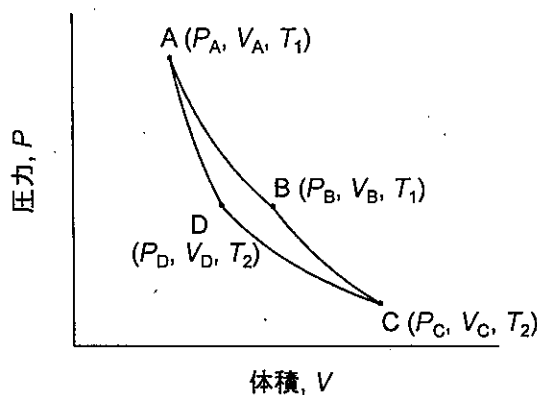


図1

(2) 物質における相転移に関する以下の問に答えよ。

- (e) ある一成分系の固相、液相、気相の各化学ポテンシャルは、一般的に温度上昇に伴い減少する傾向がある。その理由を説明せよ。
- (f) 氷の標準融解エンタルピーは 6.01 kJ mol^{-1} である。1 bar において 1 モルの氷が融解するときのエントロピー変化を、有効数字 2 桁で答えよ。

(3) 液体 a と液体 b の混合液体に関する以下の問に答えよ。混合の際の液体 a および液体 b のモル分率を x_a および x_b とする。混合液体の全量は n モル、温度は T である。

- (g) この混合液体が理想溶液を形成する場合、その混合エントロピーおよび混合ギブスエネルギーを求めよ。
- (h) 過剰エントロピー (S^E) がゼロで、過剰エンタルピー (H^E) がゼロでない溶液の場合の混合ギブスエネルギーを求めよ。ただし、 $H^E = n\beta RTx_a x_b$ と表せるとする。ここで、 β は無次元の定数である。
- (i) また、上記 (h) の場合には、ある条件下で相分離することがある。それを理解するため、 $x_a = x_b = 0.5$, $n = 1 \text{ mol}$, $T = 300 \text{ K}$ のとき、 $\beta = -1$ の場合と $\beta = 3$ の場合の混合ギブスエネルギーの値をそれぞれ計算せよ。有効数字は 2 桁で答えよ。なお、 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 0.5 = -0.693$ である。

Answer problems (1) through (3). In these problems, n , R , and T denote the number of moles, gas constant, and temperature, respectively.

- (1) Figure 1 shows the Carnot cycle, which is a reversible engine, involving a perfect gas of n moles. In this cycle, the process from A to B is isothermal expansion, the process from B to C is adiabatic expansion, the process from C to D is isothermal compression, and the process from D to A is adiabatic compression. In Figure 1, P_A , P_B , P_C , and P_D are the pressures of gas at A, B, C, and D, respectively, V_A , V_B , V_C , and V_D are the volumes of gas at A, B, C, and D, respectively, and T_1 and T_2 are temperatures. Answer the problems below.

- In the process from A to B, find the change in internal energy (ΔU_{AB}). Also, find the heat (q_{AB}) that the system absorbs from the heat source.
- Find the work performed by the system to the surroundings in one cycle.
- The efficiency of this cycle depends only on temperature. Find the efficiency of this cycle and also show the derivation process.
- Graphically show the relation between T and entropy (S) for this cycle.

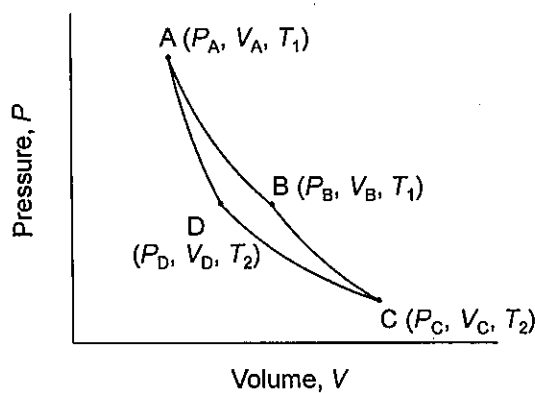


Figure 1

- Answer the following problems concerning phase transition of a material.
 - In a one-component system, the chemical potentials of the solid phase, liquid phase, and gas phase generally decrease with increasing temperature. Explain the reason for the decrease.
 - The standard melting enthalpy of water ice is 6.01 kJ mol^{-1} . Calculate the melting entropy of 1 mole of water ice at 1 bar to two significant figures.
- Answer the problems below concerning a mixture of liquid a and liquid b. The molar fractions of liquid a and liquid b upon mixing are expressed as x_a and x_b , respectively. Here, the total amount of the solution is given by n moles and the temperature is given by T .
 - If this liquid mixture forms an ideal solution, find the mixing entropy and the mixing Gibbs energy.
 - In the case of a liquid mixture where the excess entropy (S^E) is zero and excess enthalpy (H^E) is nonzero, find the mixing Gibbs energy of the solution. Note that $H^E = n\beta RTx_a x_b$, where β is a dimensionless constant.
 - Furthermore, in the case of (h), there is a possibility that phase separation occurs under a particular condition. To understand this, find the mixing Gibbs energies in the cases of $\beta = -1$ and $\beta = 3$ with $x_a = x_b = 0.5$, $n = 1 \text{ mol}$, and $T = 300 \text{ K}$, to two significant figures. Here, $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and $\ln 0.5 = -0.693$.