

平成 16 年度 熱力学 A 試験問題

科目名 熱力学 A	教員名 三好 明	9 月 3 日 (金) 2 限 試験時間 90 分 (10:50 ~ 12:20)	
指定クラス: 1 年 理 2・3: 1-3, 9-10, 12, 16-17, 19	解答用紙 両面 2 枚	計算用紙 0 枚	関数電卓: 持込可 ノート・教科書等: 持込不可 ×
質問は受け付けない。問題に誤りがあると思う場合は、それを指摘・修正した上で解答せよ。			

問題 A

以下の問 (A1–A3) に答えよ。(必要に応じて資料を参照せよ。)

- A1. 圧力 32 bar, 温度 900 K の窒素ガス (N_2 ; 熱容量比 = 7/5 の完全気体とする) を断熱可逆膨張したところ温度は 225 K になった。膨張後の圧力、膨張後体積 (V_f) の初期体積 (V_i) に対する比 (V_f/V_i) を求めよ。
- A2. 圧力 1 bar におけるメタノール (CH_3OH) の沸点は 65.0 °C であり、沸点における蒸発エントロピーは 104.1 $J K^{-1} mol^{-1}$ である。蒸発エンタルピーは温度に依存しないと仮定して、20.0 °C におけるメタノールの蒸気圧を推算せよ。
- A3. 3000 K における水素の分解反応 $H_2(g) \rightarrow 2 H(g)$ の平衡定数 $K = \left\{ \frac{[p(H)/p^\circ]^2}{[p(H_2)/p^\circ]} \right\}_e$ を、以下のデータから求めよ。また H_2, H のみを含む系の 3000 K, 全圧 1.0 bar の平衡状態における H の分圧を求めよ。

(3000 K)	$H_2(g)$	$H(g)$
$\Delta_f H^\circ / kJ mol^{-1}$	0	229.79
$S_m^\circ / J K^{-1} mol^{-1}$	202.89	162.71

問題 B

以下の 4 問 (B1–B4) のうち 2 問を選択して答えよ。(必要に応じて資料を参照せよ。)

選択した問題の番号を明記せよ。(3 問以上解答した場合は、得点の高いものから 2 問が採用される。)

- B1. 以下に示す、気体 CF_3CCl_2H の熱力学データから、この気体のジュール-トムソン係数を求めよ。ただし比定圧熱容量は 0.731 $kJ K^{-1} kg^{-1}$ であり、ジュール-トムソン係数、比定圧熱容量ともに圧力に依存しないものとする。求めた値を用いて、この気体を 50.0 °C, 0.2 MPa から 0.1 MPa にジュール-トムソン膨張した時の温度を求めよ。ジュール-トムソン係数の温度依存は無視できるとしてよい。

p / MPa	0.10	0.20
50 °C における、比エンタルピー / $kJ kg^{-1}$	413.99	411.79

- B2. 1 bar の圧力下での沸点 (80.1 °C) におけるベンゼン (C_6H_6) の標準蒸発エントロピーは 87.2 $J K^{-1} mol^{-1}$ である。この温度・圧力における蒸発の内部エネルギー変化、ギブスエネルギー変化を求めよ。この温度における液体ベンゼンの密度は 0.82 $g cm^{-3}$ であり、気体は完全気体であるとする。
- B3. 圧力 1 bar におけるスズ (Sn) の安定相は、291 K より低温で α 相 (密度 5.77 $g cm^{-3}$)、高温で β 相 (密度 7.27 $g cm^{-3}$) であり、 α 相 \rightarrow β 相の標準転移エンタルピーは 2.5 $kJ mol^{-1}$ である。1 bar, 291 K 付近での相図上の α - β 相境界の傾き、 dp/dT を求めよ。
- B4. 温度 298 K, 圧力 1 bar において、濃度 0.2 $mol dm^{-3}$ の塩酸 (HCl) 水溶液 100 cm^3 に 0.56 g の鉄粉 (Fe) を加えて水素 (H_2) を発生させた。この反応の反応式は $Fe(s) + 2 H^+(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + H_2(g)$ となる。固体・水溶液中のイオンの体積・水溶液の体積変化は、発生する気体に比較して無視できる。溶液の比定圧熱容量は 4.18 $J K^{-1} g^{-1}$, 密度は 1.00 $g cm^{-3}$ で一定とする。以下のデータから、発生する H_2 ($C_{p,m} = \frac{7}{2} R$ の完全気体とする) のする仕事、反応後の温度上昇を計算せよ。ただし、反応は完全に進行し、反応後の気体と水溶液は同じ温度になるとする。標準反応エンタルピーの温度変化は無視してよい。

(298 K)	$Fe(s)$	$H^+(aq)$	$Fe^{2+}(aq)$	$H_2(g)$
$\Delta_f H^\circ / kJ mol^{-1}$	0	0	-89.1	0
$S_m^\circ / J K^{-1} mol^{-1}$	27.3	0	-137.7	130.7

[資料]

[1. 物理定数・単位の換算・原子量]

[数学・物理定数]

- ・ $\pi = 3.1415926536$ (円周率)
- ・ $R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (気体定数)
- ・ $N_A = 6.02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (アボガドロ定数)
- ・ $k = R / N_A$ (ボルツマン定数)
- ・ $g \equiv 9.80665 \text{ m s}^{-2}$ (自由落下の標準加速度)

[単位の換算]

- ・ $0^\circ\text{C} \equiv 273.15 \text{ K}$ (セルシウス温度目盛の零点)

- ・ $1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa}$ $1 \text{ atm} \equiv 101325 \text{ Pa}$

[原子量]

- H: 1.01 C: 12.01 N: 14.01 O: 16.00 F: 19.00
- Na: 22.99 S: 32.07 Cl: 35.45 Fe: 55.85 Sn: 118.7

[2. 重要な式]

- ・ ${}^{(\text{MA})}U_m(T) = {}^{(\text{MA})}U_m(0) + \frac{3}{2}RT$
- ・ ${}^{(\text{NLM})}U_m(T) \sim {}^{(\text{NLM})}U_m(0) + 3RT$
- ・ $dU = dq + dw$ (エネルギー保存則)
- ・ $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (C_V, C_p 定義)
- ・ $H = U + pV$ (H 定義)
- ・ $A = U - TS$ (A 定義)
- ・ $G = H - TS$ (G 定義)
- ・ $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
- ・ $pV^\gamma = \text{const.}$, $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$
- ・ $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ (γ 定義)
- ・ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \mu_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$
- ・ $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$, $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\mu_T}{C_p}$ (μ_T, μ 定義)
- ・ $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$ (S 定義)
- ・ $dS \geq \frac{dq}{T}$ (クラウジウスの不等式)
- ・ $\Delta_{\text{fus}}S = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_f}$, $\Delta_{\text{vap}}S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T_b}$
- ・ $dU = TdS - pdV$ (基本式)
- ・ $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
- ・ $dH = TdS + Vdp$
- ・ $dG = Vdp - SdT$
- ・ $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- ・ $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$ (ギブス-ヘルムホルツの式)
- ・ $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$ (μ 定義)
- ・ $\mu = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$
- ・ $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V}$ (クラペイロンの式)
- ・ $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$ (クラウジウス-クラペイロン式)
- ・ $V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$ (V_i 定義)
- ・ $dV = V_A dn_A + V_B dn_B$, $V = n_A V_A + n_B V_B$
- ・ $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$ (μ_i 定義)
- ・ $G = n_A \mu_A + n_B \mu_B$
- ・ $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$
- ・ $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ (ギブス-デュエム式)
- ・ $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- ・ $\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- ・ $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
- ・ $RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
- ・ $K = \left(\frac{p_X/p^\circ \cdot p_Y/p^\circ \dots}{p_A/p^\circ \cdot p_B/p^\circ \dots}\right)_e$ (質量作用の法則)