平成 16 年度 熱力学 A 追試験問題

科目名 熱力学 A	教員名 三好 明	11 月 1 日 (月) 1 限 試験時間 90 分 (9:00〜10:30)	
指定クラス: 1 年 理 2・3: 1-3, 9-10, 12, 16-17, 19	解答用紙 両面 1 枚	計算用紙 0 枚	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．			

以下の問 (**Q1**–**Q4**) に答えよ。必要に応じて右の資料を参照せよ。**Q1**, **Q2**, **Q4** の解答の最終結果には、問題に与えられた定数・変数、および物理定数のみを用い、これら以外を含んではならない。**Q3** は数値及び、その単位を答えること。

Q1. 図 1. は理想的なスターリングエンジンの指示図（p-V 線図）である。A→B, C→D は等温可逆変化であり、温度は順に T_h, T_c である。B→C, D→A は等容変化であり、体積は順に V_0, V_1 である。B→C でエンジン内部の蓄熱器に熱を蓄え、これを D→A で利用するため、この 2 つの等容変化は外部との熱の出入りなしに起こる。C 点の圧力を p_0 とし、エンジン内部の気体は完全気体であるとする。

(*a*) このエンジンが 1 サイクルでする仕事 w_{cycle} を求めよ。

(*b*) このエンジンの熱効率 ε を求めよ。

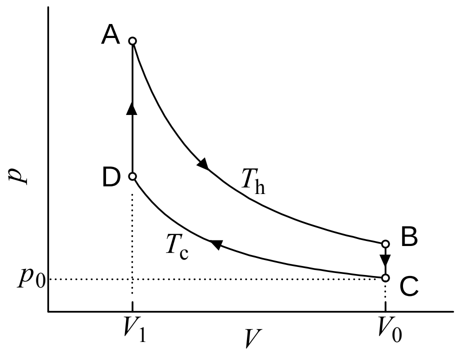

図 1. スターリングエンジンの指示図

Q2. ある有機化合物の標準圧力 $p°$ における沸点は T_b であり、温度 T_1 ($< T_b$) における蒸気圧は p_1 である。気体は完全気体であるとし、液体の体積は、気体の体積に比較した場合、十分小さく無視できるとする。蒸発エンタルピーは温度に依存しないと仮定して、圧力 $p°$, 温度 T_b における (*a*) 蒸発のエントロピー変化 $\Delta_{\mathrm{vap}}S$ と、(*b*) 蒸発の内部エネルギー変化 $\Delta_{\mathrm{vap}}U$ を求めよ。

Q3. 気体反応, $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\,HCl(g)$, の平衡定数, $K = \left\{ \dfrac{[p(\mathrm{HCl})/p°]^2}{[p(\mathrm{H_2})/p°][p(\mathrm{Cl_2})/p°]} \right\}_e$, は温度 400 K で 500 K における値の 66000 倍である。この温度領域では、反応エンタルピー・反応エントロピーの温度依存性は無視できる。これから気体 HCl の標準生成エンタルピーを求めよ。ただし、$\ln(66000) = \log_e(66000) = 11.1$, 気体定数は $R = 8.3\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ である。

Q4. ある純物質の標準圧力 $p°$ における融点は $T_f°$ である。この物質の固体および液体の密度を順に ρ_{sol}, ρ_{liq}, 融解エンタルピーを $\Delta_{\mathrm{fus}}H°$ とし、温度・圧力に依存しないものとする。任意の圧力 p ($> p°$) における融点 T_f を推定する式を導け。この物質の分子量を M とする。

[**資料**]

[重要な式]

- ${}^{(\mathrm{MA})}U_\mathrm{m}(T) = {}^{(\mathrm{MA})}U_\mathrm{m}(0) + \frac{3}{2}RT$
- ${}^{(\mathrm{NLM})}U_\mathrm{m}(T) \sim {}^{(\mathrm{NLM})}U_\mathrm{m}(0) + 3RT$
- $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$ (エネルギー保存則)
- $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (C_V, C_p 定義)
- $H \equiv U + pV$ (H 定義)
- $A \equiv U - TS$ (A 定義)
- $G \equiv H - TS$ (G 定義)
- $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$
- $pV^{\gamma} = \mathrm{const.}$, $TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.}$
- $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$ (γ 定義)
- $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \mu_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$
- $\mu_T \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$, $\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\mu_T}{C_p}$ (μ_T, μ 定義)
- $\mathrm{d}S \equiv \frac{\mathrm{d}q_\mathrm{rev}}{T}$ (S 定義)
- $\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}q}{T}$ (クラウジウスの不等式)
- $\Delta_\mathrm{fus} S = \frac{\Delta_\mathrm{fus} H}{T_\mathrm{f}}$, $\Delta_\mathrm{vap} S = \frac{\Delta_\mathrm{vap} H}{T_\mathrm{b}}$
- $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ (基本式)
- $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
- $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$
- $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$
- $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$, $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- $\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$ (ギブス-ヘルムホルツの式)
- $\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$ (μ 定義)
- $\mu = \mu^\circ + RT \ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$
- $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{trs} S}{\Delta_\mathrm{trs} V}$ (クラペイロンの式)
- $\frac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{vap} H}{RT^2}$ (クラウジウス-クラペイロン式)
- $V_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ (V_i 定義)
- $\mathrm{d}V = V_\mathrm{A}\mathrm{d}n_\mathrm{A} + V_\mathrm{B}\mathrm{d}n_\mathrm{B}$, $V = n_\mathrm{A}V_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}V_\mathrm{B}$
- $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ (μ_i 定義)
- $G = n_\mathrm{A}\mu_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}\mu_\mathrm{B}$
- $n_\mathrm{A}\mathrm{d}\mu_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}\mathrm{d}\mu_\mathrm{B} = 0$
- $\sum_i n_i \mathrm{d}\mu_i = 0$ (ギブス-デュエム式)
- $\Delta_\mathrm{mix} G = nRT(x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B} \ln x_\mathrm{B})$
- $\Delta_\mathrm{mix} S = -nR(x_\mathrm{A} \ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B} \ln x_\mathrm{B})$
- $\Delta_\mathrm{r} G = \mu_\mathrm{B} - \mu_\mathrm{A}$
- $RT \ln K = -\Delta_\mathrm{r} G^\circ$
- $K = \left(\frac{\frac{p_\mathrm{X}}{p^\circ}\frac{p_\mathrm{Y}}{p^\circ}\cdots}{\frac{p_\mathrm{A}}{p^\circ}\frac{p_\mathrm{B}}{p^\circ}\cdots}\right)_e$ (質量作用の法則)