

平成 16 年度 熱力学 A

模擬 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 片罫 2 枚	計算用紙 0 枚	持ち込みの有無 (関数)電卓 ... 持込可 ノート・教科書等: 持込不可 x

問題 A

以下の問に答えよ。必要に応じて資料を参照せよ。

- A1. 圧力 1 bar における四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) の沸点は 350.0 K であり、沸点における標準蒸発エントロピーは 85.8 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> である。標準蒸発エンタルピーは温度に依存しないと仮定して、298.0 K における CCl<sub>4</sub> の蒸気圧を推定せよ。
- A2. 以下の物質を等温 (298 K) で 1 bar から 50 bar に加圧した時のモルギブスエネルギー変化はいくらか。  
a) 水素 (H<sub>2</sub>, 完全気体とする)  
b) 食塩 (NaCl, 密度 2.168 g cm<sup>-3</sup>, 非圧縮性とする)
- A3. 圧力 1 bar, 温度 300 K の気体 He (単原子完全気体とする, 熱容量比 = 5/3) を断熱圧縮して圧力を 32 bar にした時の、温度を求めよ。
- A4. 以下のデータから、298 K における反応、Br<sub>2</sub>(g) + 2 NO(g) ↔ 2 BrNO(g) の平衡定数、

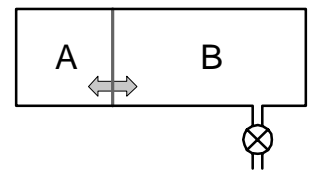
$$K = \frac{[p(\text{BrNO})/p^\circ]^2}{[p(\text{Br}_2)/p^\circ][p(\text{NO})/p^\circ]^2} \text{ を求めよ。}$$

(298 K)	Br <sub>2</sub> (g)	NO(g)	BrNO(g)
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	30.9	90.3	82.1
$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	245.5	210.8	273.5

問題 B

以下の 3 問のうち、2 問を選択して答えよ。必要に応じて資料を参照せよ。

- B1. 圧力 1 bar のもとでの沸点 (373.15 K) における水の蒸発エンタルピーは 40.66 kJ mol<sup>-1</sup> 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。水の密度は 0.958 g cm<sup>-3</sup> (373.25 K) であり、水蒸気は完全気体であるとする。
- B2. 右図に示す容器の A は完全気体で満たされており、自由に動くことのできる隔壁 (気体は透過できず、熱も移動できない) によって B と隔てられている。初期状態では、A, B ともに、温度  $T_0$ , 圧力  $p_0$  であり、外界の温度は  $T_{\text{ex}} (= T_0)$ , 圧力は  $p_{\text{ex}} (< p_0)$  に保たれている。この状態から、B と外界の間に取り付けた開閉弁をゆっくりと開き、B の圧力が外圧  $p_{\text{ex}}$  と等しくなるまで置いた。この間、隔壁が移動することで B と A の圧力は同じに保たれている。以下の条件を仮定して、それぞれの場合の、1) A の最終体積、2) A が B にした仕事、3) A のエンタルピー変化、エントロピー変化、ギブスエネルギー変化、を求めよ。気体定数を  $R$  とし、A の初期体積を  $V_0$ 、初期エントロピーを  $S_0$ 、A の気体の熱容量比を  $\gamma$  とする。ただし、結果に与えられた定数 ( $T_0$ ,  $T_{\text{ex}}$ ,  $p_0$ ,  $p_{\text{ex}}$ ,  $R$ ,  $V_0$ ,  $S_0$ ,  $\gamma$ ) 以外の定数を用いる場合は、それと与えられた定数の関係を明示すること。  
a) A が外界と自由に熱を交換できる場合。  
b) A が外界と熱を交換できない場合。
- B3. アセトン (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) とクロロホルム (CHCl<sub>3</sub>) の混合物中の CHCl<sub>3</sub> のモル分率が 0.4693 のとき、それぞれの部分モル体積は 74.166 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, 80.235 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> である。質量 1.00 kg の溶液の体積はいくらか。



[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 |
| Na: 22.99 | S: 32.07 | Cl: 35.45 |          |

[ 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)
- ・  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
- ・  $pV^\gamma = \text{const.}, TV^{\gamma-1} = \text{const.}$
- ・  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$  ( $\gamma$  定義)
- ・  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \mu_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p, \mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$
- ・  $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\mu_T}{C_p}$
- ・  $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$  ( $S$  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)
- ・  $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$  ( $\mu$  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)
- ・  $dV = V_A dn_A + V_B dn_B, V = n_A V_A + n_B V_B$
- ・  $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$  ( $\mu_i$  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)
- ・  $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- ・  $\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- ・  $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
- ・  $RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
- ・  $K = \left(\frac{p_X p_Y \dots}{p^\circ p^\circ \dots}\right)_e$  (質量作用の法則)

模擬試験問題