

演習 2.1 (4/24 出題 - 5/1 略解)

3.4 w% 過酸化水素水 100 g から標準環境状態で酸素を発生させた。発生する気体のする仕事はいくらか? $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g mol}^{-1}$ である。

$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ O}_2$ であるから

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \times 0.034 / 34 = 0.1 \text{ mol} \quad \text{より} \quad n(\text{O}_2) = \boxed{0.05 \text{ mol}}$$

発生する気体のする仕事は

(2.6 式から) $-w = p_{\text{ex}} \Delta V$ であるので

$$\begin{aligned} \text{(完全気体の状態方程式から)} \quad -w &= p_{\text{ex}} \Delta V = n(\text{O}_2)RT \\ &= 0.05 \times 8.314472 \times 298.15 = \underline{124 \text{ J}} \end{aligned}$$

* 1 mol の H_2O_2 から発生する O_2 は 0.5 mol

* [(2.2) 式の注参照] この講義では系に加えられる仕事を w (正) と定義しているの系がする仕事は $-w$

* もちろん、いったん $V(\text{O}_2)$ を求めて、

$$\begin{aligned} V(\text{O}_2) &= 0.0247896 \times 0.05 = \boxed{0.00123948 \text{ m}^3} \\ \rightarrow pV(\text{O}_2) &= 1 \times 10^5 \times 0.00123948 = 124 \text{ J} \quad \text{でもよい。} \end{aligned}$$

* 体積 24.8 l ($l = \text{dm}^3$) は必ず SI 単位 (0.0248 m^3) に直して計算に使うこと

演習 2.2 (5/1 出題 - 5/8 略解)

完全気体を仮定して下の操作の終状態の温度・圧力を求めよ。

- 標準環境状態の気体 He を
 - a) 等温圧縮して体積を 1/3 にしたとき
 - b) 可逆断熱圧縮して体積を 1/3 にしたとき
- 標準環境状態の気体 CH_4 を
 - c) 可逆断熱圧縮して体積を 1/3 にしたとき

等温圧縮では (完全気体の状態方程式から) $pV = \text{const.}$ であるから

$$p_f = p_i V_i / V_f = p_i \times 3, \quad (\text{もちろん等温だから}) \quad T_f = T_i$$

可逆断熱圧縮では $pV^\gamma = \text{const.}$ (2.15b), $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ (2.15a) であるから

$$p_f = p_i (V_i / V_f)^\gamma = p_i \times 3^\gamma, \quad T_f = T_i \times (V_i / V_f)^{\gamma-1} = T_i \times 3^{\gamma-1}$$

熱容量比は $\gamma(\text{He}) = 5/3$ (単原子完全気体), $\gamma(\text{CH}_4) = 4/3$ (非直線分子完全気体)

- a) $p_f = 1 \times 10^5 \times 3 = 3.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ (300 kPa, 3.00 bar) $T_f = T_i = 298.15 \text{ K}$
- b) $p_f = 1 \times 10^5 \times 3^{5/3} = 6.24 \times 10^5 \text{ Pa}$ (624 kPa, 6.24 bar) $T_f = 298.15 \times 3^{2/3} = 620 \text{ K}$
- c) $p_f = 1 \times 10^5 \times 3^{4/3} = 4.33 \times 10^5 \text{ Pa}$ (433 kPa, 4.33 bar) $T_f = 298.15 \times 3^{1/3} = 430 \text{ K}$

演習 2.3 (5/8 出題 - 5/15 略解)

冷媒 1,1,1,2-テトラフルオロエタン (HFC-134a, 代替フロン) の 300 K, 0.1 MPa におけるモル等温ジュール-トムソン係数は $\mu_{T,m} = -1.84 \text{ kJ MPa}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, モル定圧熱容量は $C_{p,m} = 87.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。

- a) 300 K, 0.1 MPa におけるジュール-トムソン係数 μ を求めよ。
- b) (μ の温度・圧力依存を無視して) 300 K, 0.2 MPa のこの冷媒を 0.04 MPa にジュール-トムソン膨張した時の温度変化を求めよ。

$$a) \mu = -\mu_{T,m} / C_{p,m} = -(-1.84 \times 10^3 / 87.1) = 21.1 \text{ K MPa}^{-1}$$

$$b) \Delta T = \mu \Delta p = 21.1 \times (0.04 - 0.2) = -3.38 \text{ K} \quad (\text{温度は } 3.38 \text{ K} \text{ 低下する}) \quad *$$

*1 「 $\Delta T = \mu \Delta p$ なんて式は習ってない」という人が時々いますが、 μ の定義: $\mu = (\partial T / \partial p)_H$ (2.28) の物理的な意味をよく考えましょう。等エンタルピー過程では即座に $dT = \mu dp$ であって、 μ が定数なら、 $\Delta T = \mu \Delta p$ が成立します。偏微分に不慣れなせいかもしれませんが、教わった式とその使い方だけを勉強しても (高校の化学ではそれでよかったかもしれませんが...) 熱力学は身につけません。

*2 ジュール-トムソン膨張は $p_i > p_f$ で起こる不可逆過程である。断熱可逆過程の式 (2.15) は使えない。