

平成 17 年度 熱力学 B 試験問題

科目名 熱力学 B	教員名 三好 明	9 月 1 日 (木) 4 限 試験時間 90 分 (15:00~16:30)	
指定クラス: 1 年 理1 1 年 理2・3	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

標準圧力 (1 bar) 下の水の沸点, T_b , は 373 K であり, T_b における標準蒸発エンタルピー, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(T_b)$, は 40.7 kJ mol^{-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の比べて無視できるものとする. 以下の問 (A1–A5) に答えよ. 必要に応じて資料を参照せよ.

- A1. $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$ は温度によらず上の値であると仮定し, クラウジウス-クラペイロン式から 298 K における水の蒸気圧を推算せよ.
- A2. $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(T_b)$ から, T_b における標準蒸発エントロピー, $\Delta_{\text{vap}}S^\circ(T_b)$, を求めよ.
- A3. 水および水蒸気の実定圧熱容量は (ここでの温度範囲では) 温度によらず, ほぼ一定と考えてよい. モル定圧熱容量は以下のように推定できる. それぞれの値を単位 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ で求めよ.
- $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)]$: 熱量単位の歴史的定義では水の比熱は, $1 \text{ cal/g} = 4.184 \text{ J/g}$.
 - $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(g)]$: 非直線分子である. 均分原理から $C_{v,m} = 3R$ なので $C_{p,m} = 4R$.
- A4. 上の $C_{p,m}$ と $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(T_b)$, $\Delta_{\text{vap}}S^\circ(T_b)$ から 298 K における $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$, $\Delta_{\text{vap}}S^\circ$ および $\Delta_{\text{vap}}G^\circ$ (標準蒸発ギブスエネルギー) を計算せよ.
- A5. 1 bar, 298 K において, 水と平衡状態にある気体中の水蒸気分圧を p とおく. 分圧 p における水蒸気の化学ポテンシャルを, 標準圧力, $p^\circ \equiv 1 \text{ bar}$, における水蒸気の化学ポテンシャル, μ° , から求める式を書き, これが水の化学ポテンシャルと等しくなる条件から, 蒸気圧, p , を求めよ.

問題 B

以下の 3 問 (B1–B3) 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. 定圧 (1.00 bar), 室温 (298 K) における反応, $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$, から取り出すことのできる, (a) 最大の熱, (b) 最大の非膨張仕事, (c) 最大の仕事を求めよ. 計算には以下の数値を用いること.

(298 K)	CH_4	O_2	CO	H_2
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-74.8	0	-110.5	0
$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	186.3	205.1	197.7	130.7

- B2. 自転車タイヤに, 手押しポンプで空気を入れる操作を考える. ポンプの一回の操作で押出す体積は 0.600 l とし, ポンプを完全に押し込んだ時の, タイヤ弁との間の体積は無視する. タイヤには空気が 350 kPa の圧力が入っているが, 体積が大きいため, 一回の操作の間のタイヤ内圧力変化は無視できるとする. ポンプとタイヤの間の弁は, (ポンプ内圧力) \geq (タイヤ内圧力) である場合に開き, その開口径は大きいので, 開いた後はポンプ内とタイヤ内の圧力は同じになる. 以下の (a), (b) それぞれの場合に, 一回のポンプ操作で, 人がポンプに対して行う仕事を計算せよ. 周囲の空気の温度は 300 K , 圧力は 100 kPa であるとし, 熱容量比は $7/5$ であるとする.

(a) 圧縮を手早く行い, 断熱可逆圧縮であると見なせる場合

(b) 圧縮をゆっくり行い, ポンプ内温度が外部空気と同じになる, 等温可逆圧縮と見なせる場合

- B3. 800 K における反応, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(g) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, の平衡定数 $K = \left\{ \frac{[p(\text{CO}_2)/p^\circ][p(\text{H}_2)/p^\circ]}{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{H}_2\text{O})/p^\circ]} \right\}_e$ を, 以下

のデータから求め, 温度 800 K における, 全圧 1.00 bar , 初期組成, $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1.00:1.00$, の混合気体の平衡状態における各成分の分圧を求めよ.

(800 K)	CO	$\text{H}_2\text{O}(g)$	CO_2	H_2
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-110.9	-246.4	-394.2	0
$S_m^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	227.3	223.8	257.5	159.5

[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]

- ・ $0^\circ\text{C} \equiv 273.15 \text{ K}$
- ・ $1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa}$
- ・ $1 \text{ cal} \equiv 4.184 \text{ J}$
- ・ $1 \text{ atm} \equiv 101325 \text{ Pa}$

[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)
- ・ $\Delta_{\text{mix}}G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- ・ $\Delta_{\text{mix}}S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$
- ・ $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
- ・ $RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
- ・ $K = \left(\frac{p_X p_Y \dots}{p^\circ p^\circ \dots}\right)_e$ (質量作用の法則)