平成 17 年度 熱力学 B 追試験問題

科目名 熱力学 B	教員名 三好 明	10 月 31 日 (月) 1 限 試験時間 90 分 (9:00～10:30)	
指定クラス: 1 年 理1 1 年 理2･3	解答用紙 両面 1 枚	計算用紙 1 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–Q3**) に答えよ。必要に応じて右の資料を参照せよ。

Q1. 標準圧力 $p°$ ($\equiv 10^5$ Pa) 下の氷の融点を T_f とし，この温度における氷の標準融解エンタルピーを $\Delta_{fus}H°(T_f)$ [$\cong 6.0$ kJ mol^{-1}] とする．

(1) 温度 T_f における氷の標準融解エントロピー $\Delta_{fus}S°(T_f)$ を $\Delta_{fus}H°(T_f)$ と T_f で表せ.

(2) 水の三重点の圧力を p_3 ($\cong 6\times10^2$ Pa) とし，氷，水の密度 (単位は g cm^{-3} とする) をそれぞれ ρ_S [= 0.9168], ρ_L [= 0.9998] とする．密度および標準融解エントロピーの温度・圧力による変化は無視できるとする．このとき，水の三重点の温度 T_3 を T_f, $\Delta_{fus}S°(T_f)$, $p°$, p_3, ρ_S, ρ_L, および水の分子量 M ($\cong 18.02$ g mol^{-1}) を用いて表せ.

(3) T_3 は T_f より高いか，低いかを答えよ.

Q2. 外界と物質・熱の出入りがなく，膨張仕事のみが可能な系 (温度，圧力，体積をそれぞれ T, p, V とする) におけるエネルギー保存則，$C_V\mathrm{d}T = -p_{ex}\mathrm{d}V$ (C_V は定容熱容量, p_{ex} は外界の圧力), から完全 (理想) 気体の断熱可逆変化に関する以下の関係式を，導出過程を示して導け．ただし T_i, p_i, V_i は変化の初期状態, T_f, p_f, V_f は終状態の温度，圧力，体積である.

(1) T_i, V_i と T_f, V_f の関係を表す式

(2) p_i, V_i と p_f, V_f の関係を表す式

(3) T_i, p_i と T_f, p_f の関係を表す式

Q3. 完全 (理想) 気体が等温 T_0 で可逆な変化によって体積 V_i から V_f に膨張するとする．初期状態の圧力は p_i である．このとき，以下を求めよ．結果は T_0, V_i, V_f, p_i のみを含む形で答えよ.

(1) 系が外界にする仕事

(2) 系と外界，それぞれのエントロピー変化

(3) 系のギブスエネルギー変化

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

[単位の換算]

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

[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]

- $^{(\mathrm{MA})}U_\mathrm{m}(T) = {}^{(\mathrm{MA})}U_\mathrm{m}(0) + \frac{3}{2}RT$
- $^{(\mathrm{NLM})}U_\mathrm{m}(T) \sim {}^{(\mathrm{NLM})}U_\mathrm{m}(0) + 3RT$
- $\mathrm{d}U = \mathrm{d}q + \mathrm{d}w$　(エネルギー保存則)
- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V,\quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$　(C_V, C_p 定義)
- $H = U + pV$　(H 定義)
- $A = U - TS$　(A 定義)
- $G = H - TS$　(G 定義)
- $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$
- $TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.}$
- $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$　(γ 定義)
- $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \mu_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p$
- $\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T,\quad \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\mu_T}{C_p}$　(μ_T, μ 定義)
- $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}q_\mathrm{rev}}{T}$　(S 定義)
- $\mathrm{d}S \ge \frac{\mathrm{d}q}{T}$　(クラウジウスの不等式)
- $\Delta_\mathrm{trs}S = \frac{\Delta_\mathrm{trs}H}{T_\mathrm{trs}}$
- $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$　(基本式)
- $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T,\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
- $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$
- $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$
- $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,\quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$　(ギブス-ヘルムホルツの式)
- $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$　(μ 定義)
- $\mu = \mu^\circ + RT\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$
- $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{trs}S}{\Delta_\mathrm{trs}V}$　(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)
- $V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$　(V_i 定義)
- $\mathrm{d}V = V_\mathrm{A}\mathrm{d}n_\mathrm{A} + V_\mathrm{B}\mathrm{d}n_\mathrm{B},\quad V = n_\mathrm{A}V_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}V_\mathrm{B}$
- $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$　(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)