平成 18 年度
化学熱力学 B① 試験問題

<table>
<tr><td colspan="2">科目名
化学熱力学 B①</td><td>教員名
三好 明</td><td colspan="2">9 月 4 日(月) 4 限
試験時間 90 分 (15:00〜16:30)</td></tr>
<tr><td colspan="2">クラス: 1 年 理一 (4-8,10-13,16-17,19,22-28, 30-33,36-39)
1 年 理二･三 (14-15,17-18,20-21,23)</td><td>解答用紙
2 枚</td><td>計算用紙
なし</td><td>持込
不可</td></tr>
<tr><td colspan="5">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．</td></tr>
</table>

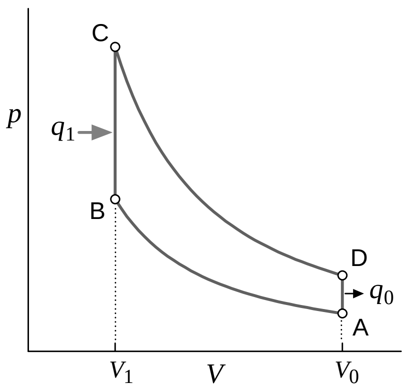
以下の問題 A, B, C に答えよ．必要に応じて後半の [資料] を参照せよ．

問題 A

右図は，ガソリンエンジンを単純化した熱力学サイクル，オットーサイクルの p-V 線図である．このサイクルは 2 つの断熱過程 (A→B, C→D) と 2 つの定容過程 (B→C, D→A) で構成されている．

A→B では燃料と空気の混合気体がピストンによって断熱可逆圧縮され, B で電気火花によって点火される．燃焼の発熱によって温度・圧力が上昇する定容過程が B→C であり，続く C→D の断熱可逆膨張によって主に仕事が取り出される. A 点と同じ体積の点 D からは定容で熱を放出して A に戻る．

気体は完全気体であり，温度･圧力によらず定容熱容量は一定であるとする．以下の問 (a1)~(a5) に答えよ．



オットーサイクルの p-V 線図

(a1) 点 D, A の体積を V_0, 点 B, C の体積を V_1 とする．点 A, B, C, D の温度を順に T_A, T_B, T_C, T_D とする. T_A と T_B の関係，および T_C と T_D の関係を，それぞれ V_0, V_1 および γ (熱容量比) を用いて表せ．

(a2) 温度差 ($T_C - T_B$) と ($T_D - T_A$) の関係を V_0, V_1, γ を用いて記せ．

(a3) q_1 (B→C で発生する熱) と q_0 (D→A で放出される熱) の関係を V_0, V_1, γ を用いて書け．

(a4) 上の結果から，オットーサイクルの熱効率 $\varepsilon_{\mathrm{otto}}$ を V_0, V_1, γ を用いて書け．

(a5) 気体のモル定容熱容量は $3R$ (R は気体定数) であるとする．圧縮比 $V_0 / V_1 = 8$ および 3.375 (= $\frac{27}{8}$) のオットーサイクルの熱効率を，それぞれ計算せよ．

問題 B

$T = 298.15$ K, $p = 1$ bar における反応, $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, の熱力学関数変化は次の通りである．

$\Delta_r H° = -285.8$ kJ mol^{-1}, $\Delta_r S° = -163.3$ J K^{-1} mol^{-1}, $\Delta_r G° = -237.1$ kJ mol^{-1}

等温・定圧におけるこの反応に関する記述 (1)~(5) のうち正しいものすべての番号を書け．

(1) $\Delta_r S° < 0$ であるが熱を外界に放出することで外界のエントロピーを増大する．
系と外界のエントロピー変化の和 $\Delta_r S° - \Delta_r H° / T$ は正なので反応は自発的に起こる．

(2) $\Delta_r S° < 0$ なので反応は自発的には進行しない．しかし $-T\,\Delta_r S°$ より大きな熱を与えて着火することで，より大きな熱 $-\Delta_r H°$ を取り出すことができる．

(3) $\Delta_r G° < 0$ なのでエントロピーの減少に関わらず反応は自発的に起こる．

(4) (取出せる最大の熱) $-\Delta_r H°$ > (取出せる最大非膨張仕事) $-\Delta_r G°$ となるのは，水蒸気を圧縮して液体の水を生成するための仕事が必要であるからである．

(5) (取出せる最大の熱) $-\Delta_r H°$ > (取出せる最大非膨張仕事) $-\Delta_r G°$ となるのは，少なくともその差 $-T\Delta_r S°$ は熱として放出されなければクラウジウスの不等式に反するからである．

問題 C

H_2O の固-液相境界について以下の問 (c1)~(c4) に答えよ.

(c1) 固-液相境界に関するクラペイロンの式 $\dfrac{dp}{dT}=\dfrac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V}$ を融解エンタルピー $\Delta_{fus}H$ を含む形に書き直せ.

(c2) $\Delta_{fus}H$ と $\Delta_{fus}V$ は温度・圧力に依存せず一定であるとする. 上で導いた式を積分し, 固-液境界における p と T の関係式を導け. 標準圧力 $p°$ ($\equiv$ 1 bar) における凝固点は $T_f°$ である.

(c3) 上で得た式を $x << 1$ での近似, $\ln(1+x)\approx x$ [または $e^x\approx 1+x$], を用いて対数・指数を含まない形にせよ.

(c4) H_2O の三重点の圧力 p_3 = 610 Pa から $T_3 - T_f°$ (T_3 は三重点温度) を有効数字 2 桁で推定せよ. $T_f°$ = 273 K, $\Delta_{fus}V$ = –1.6 cm^3 mol^{-1}, $\Delta_{fus}H$ = 6.0 kJ mol^{-1} である. また $p_3 << p°$ であり, 近似 $p° - p_3 \approx p°$ を用いてよい.

[資料]

[1. 物理定数・単位の換算]

[物理定数]
- R = 8.314472 J K^{-1} mol^{-1} (気体定数)
- N_A = 6.0221415 × 10^{23} mol^{-1} (アボガドロ定数)

[単位の換算]
- 0 °C ≡ 273.15 K
- 1 cal ≡ 4.184 J
- 1 bar ≡ 10^5 Pa
- 1 atm ≡ 101325 Pa

[2. 重要な式]

- $^{(MA)}U_m(T) = {}^{(MA)}U_m(0) + \frac{3}{2}RT$
- $^{(NLM)}U_m(T) \sim {}^{(NLM)}U_m(0) + 3RT$
- $dU = dq + dw$ (エネルギー保存則)
- $C_V \equiv \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $C_p \equiv \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (定義)
- $H \equiv U + pV$, $A \equiv U - TS$, $G \equiv H - TS$ (定義)
- $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
- $pV^{\gamma} = \text{const.}$, $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$
- $\gamma \equiv \dfrac{C_p}{C_V}$ (定義)
- $dS \equiv \dfrac{dq_{rev}}{T}$ (定義)
- $dS \ge \dfrac{dq}{T}$ (クラウジウスの不等式)
- $\Delta_{trs}S = \dfrac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$
- $dU = TdS - pdV$ (基本式)
- $\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$, $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
- $dH = TdS + Vdp$, $dG = Vdp - SdT$
- $\left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$, $\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- $\left[\dfrac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\dfrac{H}{T^2}$ (ギブス-ヘルムホルツの式)
- $\mu \equiv \left(\dfrac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$ (定義)
- $\mu = \mu^{\circ} + RT\ln\left(\dfrac{p}{p^{\circ}}\right)$
- $\dfrac{dp}{dT} = \dfrac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$ (クラペイロンの式)
- $\dfrac{d\ln p}{dT} = \dfrac{\Delta_{vap}H}{RT^2}$ (クラウジウス-クラペイロン式)
- $V_i \equiv \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ (定義)
- $dV = V_A dn_A + V_B dn_B$, $V = n_A V_A + n_B V_B$
- $\mu_i \equiv \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$ (定義)
- $G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$
- $\sum_i n_i d\mu_i = 0$ (ギブス-デュエム式)
- $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
- $RT\ln K = -\Delta_r G^{\circ}$
- $K = \left[\dfrac{(p_X/p^{\circ})(p_Y/p^{\circ})\cdots}{(p_A/p^{\circ})(p_B/p^{\circ})\cdots}\right]_e$ (質量作用の法則)