

平成 18 年度
化学熱力学 B① 追試験問題

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

科目名 化学熱力学 B①	教員名 三好 明	10 月 30 日(月) 1 限 試験時間 90 分 (9:00~10:30)		
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)		解答用紙 両面 1 枚	計算用紙 なし	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

図 1 は, ディーゼルエンジンを単純化した熱力学サイクル (ディーゼルサイクル) の p - V 線図である. このサイクルは 2 つの断熱過程 ($A \rightarrow B$, $C \rightarrow D$) と定圧過程 ($B \rightarrow C$) と定容過程 ($D \rightarrow A$) で構成されている.

$A \rightarrow B$ では空気がピストンによって断熱可逆圧縮され, B で燃料が噴射されて燃焼が開始する. 燃焼の発熱によって温度が上昇し, 定圧膨張する過程が $B \rightarrow C$ であり, 続く $C \rightarrow D$ の断熱可逆膨張によって主に仕事を取り出される. A 点と同じ体積の点 D からは定容で外部に熱を放出して 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. また B 点での燃料の噴射量は全気体量に比較して僅かであり, 噴射による気体の物質量的変化はないものとする. 以下の問 (a1)~(a6) に答えよ.

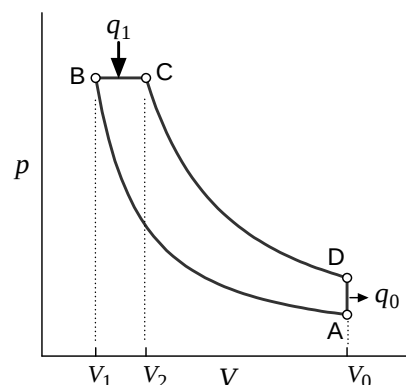


図 1. ディーゼルサイクル

- (a1) 点 A, D の体積を V_0 , 点 B の体積を V_1 , 点 C の体積を V_2 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_D と T_C の関係を, それぞれ V_0, V_1, V_2 および γ (熱容量比) を用いて表せ.
- (a2) 体積比 η を $\eta = V_2 / V_1$ と定義する. これを用いて (a1) で求めた T_D と T_C の関係式中の V_2 および T_C を消去することで, T_D と T_B の関係を V_0, V_1, η , 及び γ を用いて表せ.
- (a3) 上の (a1) で求めた T_A と T_B の関係式と (a2) で求めた T_D と T_B の関係式を用いて温度差 ($T_D - T_A$) を $T_B, V_0, V_1, \eta, \gamma$ を用いて表せ.
- (a4) 上の結果を用いて q_0 ($D \rightarrow A$ で外部に放出される熱) を $T_B, V_0, V_1, \eta, \gamma$, および C_V (定容熱容量) を用いて表せ.
- (a5) q_1 ($B \rightarrow C$ の燃焼で発生する熱) を T_B, η , および C_p (定圧熱容量) を用いて表せ.
- (a6) ディーゼルサイクルの熱効率 $\varepsilon_{\text{diesel}}$ を V_0, V_1, η, γ を用いて書け.
- (a7) 気体のモル定容熱容量は $3R$ (R は気体定数) であるとし, エンジンの圧縮比 V_0 / V_1 は 8 であるとする. 以下の 2 つの場合それぞれについて, ディーゼルサイクルの熱効率を計算せよ.
- (1) 燃料噴射量が非常に少ない極限, すなわち q_1 が小さく $\eta - 1 \ll 1$ の場合
 - (2) 燃料噴射量が多く η が圧縮比に等しい場合, すなわち $\eta = V_0 / V_1 = 8$ (つまり $V_2 = V_0$) の場合

問題 B

[1] 地球大気の大気圧は大気に作用する重力によって維持されており, 圧力は高度とともに減少する. 図 2 のような面積 A , 厚さ dz の大気素片を考えたとき, 下面にかかる圧力を p とすると, 上面にかかる圧力は $p + dp$ (ただし $dp < 0$) であり, この大気素片が静止するためには, 体積 Adz の素片がうける重力が圧力差によって生じる浮力と相殺しなければならない. 以下の問に答えよ. 気体は完全気体であるとする.

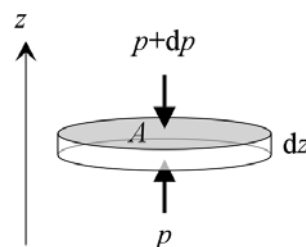


図 2. 大気素片に作用する圧力

- (b1) 大気密度を ρ とし, 重力加速度を g_n とする. 圧力差 dp によって大気素片が受ける力と, 重力が釣り合うことを用いて, dp と dz の関係を導け.
- (b2) 上で用いた密度 ρ を, 圧力 p , 温度 T , 気体定数 R , 大気 1 モルの質量 M を用いて表し, (b1) で得た式を書き直せ.

(1)

[2] 地表で暖められた大気塊 (気塊) が上昇する過程は、断熱過程で近似することができる。以下に従ってこの時の温度変化を求めよ。

(b3) 完全気体では内部エネルギーは温度のみの関数であり、 $dU = C_V dT$ が、定容条件に限らず常に成立する。これを用いてエンタルピーに関する類似の式を導け。[ヒント: 完全気体では、 $pV (= nRT)$ は温度のみの関数である]

(b4) エンタルピーの全微分式、 $dH = dU + p dV + V dp$ に断熱条件 ($q = 0$) におけるエネルギー保存則を適用することで、断熱変化のエンタルピー変化 (dH) と圧力変化 (dp) の関係式を導け。

(b5) 上の (b3), (b4) の結果から、断熱過程における温度変化 (dT) と圧力変化 (dp) の関係式を導け。

(b6) (b5) で得た式中の dp を (b2) で得た式を用いて消去し、断熱上昇する気塊の温度変化 (dT) と高度変化 (dz) の関係式を導け。

(b7) 乾燥大気の主成分は二原子分子気体であり、その内部エネルギーは $\frac{5}{2} nRT$ で近似できる。乾燥大気の実平均分子量は 29 である。上昇する乾燥気塊の温度は 1 km 上昇する毎にどれだけ変化するか。

[資料]

———— [1. 物理定数・単位の換算] ————

- ・ $R = 8.314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (気体定数)
- ・ $N_A = 6.0221415 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (アボガドロ定数)
- ・ $g_n = 9.80665 \text{ m s}^{-2}$ (標準重力加速度)
- ・ $0^\circ \text{C} \equiv 273.15 \text{ K}$
- ・ $1 \text{ bar} \equiv 10^5 \text{ Pa}$
- ・ $1 \text{ cal} \equiv 4.184 \text{ J}$
- ・ $1 \text{ atm} \equiv 101325 \text{ Pa}$

———— [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)
- ・ $C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$, $C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ (定義)
- ・ $H \equiv U + pV$, $A \equiv U - TS$, $G \equiv H - TS$ (定義)
- ・ $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
- ・ $pV^\gamma = \text{const.}$, $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$
- ・ $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_V}$ (定義)
- ・ $dS \equiv \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$ (定義)
- ・ $dS \geq \frac{dq}{T}$ (クラウジウスの不等式)
- ・ $\Delta_{\text{trs}} S = \frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$
- ・ $dU = TdS - pdV$ (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)
- ・ $\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$ (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)
- ・ $V_i \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$ (定義)
- ・ $dV = V_A dn_A + V_B dn_B$, $V = n_A V_A + n_B V_B$
- ・ $\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$ (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)
- ・ $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$
- ・ $RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
- ・ $K = \left[\frac{(p_X / p^\circ)(p_Y / p^\circ) \cdots}{(p_A / p^\circ)(p_B / p^\circ) \cdots} \right]_e$ (質量作用の法則)