# 平成16年度 熱力学A
## 模擬 試験問題

| 科目名 | 教員名 | 9月3日(金)2限 | |
|---|---|---|---|
| 熱力学A | 三好 明 | 試験時間 90 分 (10:50〜12:20) | |
| 指定クラス<br>1年 理2・3: 1-3, 9-10, 12, 16-17, 19 | 解答用紙<br>両面 ~~片面~~ 2 枚 | 計算用紙<br>0 枚 | 持ち込みの有無<br>(関数)電卓 ... 持込可○<br>ノート・教科書等: 持込不可× |

**問題** A

以下の問に答えよ。必要に応じて資料を参照せよ。

A1. 圧力 1 bar における四塩化炭素 ($CCl_4$) の沸点は 350.0 K であり、沸点における標準蒸発エントロピーは 85.8 J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ である。標準蒸発エンタルピーは温度に依存しないと仮定して、298.0 K における $CCl_4$ の蒸気圧を推定せよ。

A2. 以下の物質を等温 **(298 K)** で 1 bar から 50 bar に加圧した時のモルギブスエネルギー変化はいくらか。
- *a*) 水素 ($H_2$, 完全気体とする)
- *b*) 食塩 (NaCl, 密度 2.168 g cm$^{-3}$, 非圧縮性とする)

A3. 圧力 1 bar, 温度 300 K の気体 He (単原子完全気体とする, 熱容量比 = 5/3) を断熱圧縮して圧力を 32 bar にした時の、温度を求めよ。

A4. 以下のデータから、298 K における反応、$Br_2(g) + 2\,NO(g) \leftrightarrow 2\,BrNO(g)$ の平衡定数、

$$K = \frac{[p(\mathrm{BrNO})/p^\circ]^2}{[p(\mathrm{Br_2})/p^\circ][p(\mathrm{NO})/p^\circ]^2}$$ を求めよ。

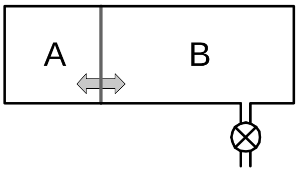
| (298 K) | $Br_2(g)$ | NO(g) | BrNO(g) |
|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\circ$ / kJ mol$^{-1}$ | 30.9 | 90.3 | 82.1 |
| $S_m^\circ$ / J K$^{-1}$ mol$^{-1}$ | 245.5 | 210.8 | 273.5 |

**問題** B

以下の 3 問のうち、2 問を選択して答えよ。必要に応じて資料を参照せよ。

B1. 圧力 1 bar のもとでの沸点 (373.15 K) における水の蒸発エンタルピーは 40.66 kJ mol$^{-1}$ である。この温度・圧力における蒸発の内部エネルギー変化、ギブスエネルギー変化を求めよ。水の密度は 0.958 g cm$^{-3}$ (373.25 K) であり、水蒸気は完全気体であるとする。

B2. 右図に示す容器の A は完全気体で満たされており、自由に動くことのできる隔壁 (気体は透過できず、熱も移動できない) によって B と隔てられている。初期状態では、A, B ともに、温度 $T_0$, 圧力 $p_0$ であり、外界の温度は $T_{ex}$ (= $T_0$), 圧力は $p_{ex}$ (< $p_0$) に保たれている。この状態から、B と外界の間に取り付けた開閉弁をゆっくりと開き、B の圧力が外圧 $p_{ex}$ と等しくなるまで置いた。この間、隔壁が移動することで B と A の圧力は同じに保たれている。以下の条件を仮定して、それぞれの場合の、1) A の最終体積、2) A が B にした仕事、3) A のエンタルピー変化、エントロピー変化、ギブスエネルギー変化、を求めよ。気体定数を $R$ とし、A の初期体積を $V_0$、初期エントロピーを $S_0$、A の気体の熱容量比を $\gamma$ とする。ただし、結果に与えられた定数 **($T_0$, $T_{ex}$, $p_0$, $p_{ex}$, $R$, $V_0$, $S_0$, $\gamma$)** 以外の定数を用いる場合は、それと与えられた定数の関係を明示すること。




- *a*) A が外界と自由に熱を交換できる場合。
- *b*) A が外界と熱を交換できない場合。

B3. アセトン ($CH_3COCH_3$) とクロロホルム ($CHCl_3$) の混合物中の $CHCl_3$ のモル分率が 0.4693 のとき、それぞれの部分モル体積は 74.166 cm$^3$ mol$^{-1}$, 80.235 cm$^3$ mol$^{-1}$ である。質量 1.00 kg の溶液の体積はいくらか。

[**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]

- $0\ ^\circ\mathrm{C} \equiv 273.15\ \mathrm{K}$　(セルシウス温度目盛の零点)
- $1\ \mathrm{bar} \equiv 10^5\ \mathrm{Pa}$　　$1\ \mathrm{atm} \equiv 101325\ \mathrm{Pa}$

[原子量]

| | | | |
|---|---|---|---|
| H: 1.01 | C: 12.01 | N: 14.01 | O: 16.00 |
| Na: 22.99 | S: 32.07 | Cl: 35.45 | |

## [ 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)
- $C_V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V,\quad C_p = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$　($C_V$, $C_p$ 定義)
- $H = U + pV$　($H$ 定義)
- $A = U - TS$　($A$ 定義)
- $G = H - TS$　($G$ 定義)
- $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$
- $pV^\gamma = \mathrm{const.},\quad TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.}$
- $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$　($\gamma$ 定義)
- $\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \mu_T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V + C_p,\quad \mu_T = \left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T$
- $\mu = \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\dfrac{\mu_T}{C_p}$
- $\mathrm{d}S = \dfrac{\mathrm{d}q_\mathrm{rev}}{T}$　($S$ 定義)
- $\mathrm{d}S \geq \dfrac{\mathrm{d}q}{T}$　(クラウジウスの不等式)
- $\Delta_\mathrm{fus}S = \dfrac{\Delta_\mathrm{fus}H}{T_\mathrm{f}},\quad \Delta_\mathrm{vap}S = \dfrac{\Delta_\mathrm{vap}H}{T_\mathrm{b}}$
- $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$　(基本式)
- $\left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T,\quad \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$
- $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$
- $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T$
- $\left(\dfrac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V,\quad \left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$
- $\left[\dfrac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\dfrac{H}{T^2}$　(ギブス-ヘルムホルツの式)
- $\mu = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$　($\mu$ 定義)
- $\mu = \mu^\circ + RT\ln\left(\dfrac{p}{p^\circ}\right)$
- $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_\mathrm{trs}S}{\Delta_\mathrm{trs}V}$　(クラペイロンの式)
- $\dfrac{\mathrm{d}\ln p}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_\mathrm{vap}H}{RT^2}$　(クラウジウス-クラペイロン式)
- $V_i = \left(\dfrac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$　($V_i$ 定義)
- $\mathrm{d}V = V_\mathrm{A}\mathrm{d}n_\mathrm{A} + V_\mathrm{B}\mathrm{d}n_\mathrm{B},\quad V = n_\mathrm{A}V_\mathrm{A} + n_\mathrm{B}V_\mathrm{B}$
- $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$　($\mu_i$ 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)
- $\Delta_\mathrm{mix}G = nRT(x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B})$
- $\Delta_\mathrm{mix}S = -nR(x_\mathrm{A}\ln x_\mathrm{A} + x_\mathrm{B}\ln x_\mathrm{B})$
- $\Delta_\mathrm{r}G = \mu_\mathrm{B} - \mu_\mathrm{A}$
- $RT\ln K = -\Delta_\mathrm{r}G^\circ$
- $K = \left(\dfrac{\dfrac{p_\mathrm{X}}{p^\circ}\dfrac{p_\mathrm{Y}}{p^\circ}\cdots}{\dfrac{p_\mathrm{A}}{p^\circ}\dfrac{p_\mathrm{B}}{p^\circ}\cdots}\right)_e$　(質量作用の法則)