

化学熱力学I

2005年3月4日 平成16年度

1. 次の用語の持つ意味とその役割について述べよ。

- (a) 準静的過程
- (b) Carnot cycle
- (c) 断熱消磁法
- (d) Joule - Thomson 効果
- (e) Gibbs の相律

2. 水は完全結晶を作ることは非常に難しい。

- (a) その理由を述べよ。
- (b) 予想される残留エントロピーを求めよ。

3. 実在気体の状態方程式 van der Waals 方程式は下記のように表される。

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

- (a) a, b の物理的な意味を説明せよ。また P の補正項はなぜ V^2 に反比例しているのか。
- (b) van der Waals 気体を V_1 から V_2 に体積変化させたときの仕事量 w の表式を求めよ。

4. 標準生成自由エネルギー $\Delta_f G^\circ$ は 25°C , 1atm における物質 1mol が、それぞれ 1atm 下の構成元素から生成する際の ΔG から求められる。それでは、液体の水の $\Delta_f G^\circ$ はどのように求められるか? Nernst と Langmuir は高温 (2000K) での H_2O の解離反応から $\Delta_f G^\circ$ を T の関数として表した。

$$\Delta_f G^\circ(T) = -2.402 \times 10^5 + 1.640 \times 10^1 T + 3.939 T \ln T + 6.90 \times 10^{-3} T^2 \quad \text{J/mol} \quad (1)$$

なお、 25°C の水の蒸気圧は 23.8mmHg である。

- (a) 上式 (1) で $T = 298.15\text{K}$ の値はいくらか。これはどのような状態の生成自由エネルギーを意味しているか。
 - (b) 1atm の水蒸気が 25°C の水蒸気圧まで膨張するときの ΔG を求めよ。
 - (c) 23.8mmHg , 25°C の蒸気が凝縮して同温同圧の液体の水になるときの ΔG を求めよ。
 - (d) 液体の水を圧縮して 1atm にするときの ΔG を求めよ。
 - (e) 以上の過程から液体の水の標準生成自由エネルギーを求めよ。
5. 斜方晶礬黄が単斜晶硫黄に変わる転移点は 95.45°C で、そのときの転移熱は 397.5J/mol である。硫黄のモル熱容量はそれぞれ次式で与えられる。

$$C_P(\text{斜方晶}) = 17.24 + 0.02T \quad \text{J/K/mol}$$

$$C_P(\text{単斜晶}) = 15.15 + 0.03T \quad \text{J/K/mol}$$

- (a) Kirchhoff の法則を用い、転移熱を温度の関数として表す式を求めよ。
- (b) Gibbs-Helmholtz の式を用い、 25°C において斜方晶系硫黄と単斜晶系硫黄とどちらがどれだけ安定かを示せ。

化学熱力学I

2003年3月7日 平成14年度

1. 以下の用語の意味をそれぞれ5行以内で説明せよ.

- (a) カルノーサイクル
- (b) 熱力学ポテンシャル
- (c) 残留エントロピー
- (d) ジュールトムソン効果

2. 水の融解熱 (0°C)= 6004Jmol^{-1} , 蒸発熱 (100°C)= 40.71kJ mol^{-1} , 定圧熱容量 $C_P(0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C})=75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ としたとき, 次の問に答えよ.

- (a) 25°C の水 1mol を冷却し, 0°C で氷にしたとき, 発生する熱量 Q_1 , エントロピー変化 ΔS_1 を求めよ.
- (b) 25°C の水 1mol を加熱し, 100°C で, その中の $n\text{mol}$ を水蒸気にしたとき, 吸収する熱量 Q_2 , エントロピー変化 ΔS_2 を n の関数として求めよ.
- (c) 問 (a) で冷却器が発生した熱量を最大の効率で (可逆的に) 問 (b) の水の加熱に用いたとき, 何モルが水蒸気に変換するか.
- (d) 問 (c) において冷却器のした仕事はどれだけか.

3. van der Waals 気体について, 以下の問に答えよ.

- (a) $dU = TdS - PdV$ を用いて, $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}$ を証明せよ. また, この式の意味するところを述べよ.
- (b) T_1, V_1 の van der Waals 気体が V_2 に自由膨張したとき, 温度 T_2 を T_1, V_1, V_2, C_V, a を用いてあらわせ. (Hint: 自由膨張では $dU = 0$, U を T, V を関数とした完全微分の形にせよ.)

4. 全圧 1.013 bar での NO_2 と N_2O_4 の平行混合物の平均モル質量 M が3つの温度で次のように与えられている.

$t/^\circ\text{C}$	25	45b	65
$M/\text{g mol}^{-1}$	77.64	66.80	56.51

(a) N_2O_4 の解離度 α が次式で与えられることを示し, 各温度での α を求めよ.

$$\alpha = \frac{M(\text{N}_2\text{O}_4) - M}{M}$$

- (b) 平衡定数 K_P を α と全圧 P の関数として表し, 各温度での K_P を求めよ.
- (c) $1/T$ に対して $\log K_P$ をプロットし, N_2O_4 の解離のエンタルピー変化 ΔH を求めよ.
- (d) 35°C における平衡定数 K_P を求めよ.

化学熱力学 I

2002 年 3 月 1 日 平成 13 年度

1. 理想気体 1 モルの状態 A(体積 V_0 , 絶対温度 T_0) が, 状態 B(V_1, T_0), 状態 C(V_1, T_1) に変化する過程を考える. 但し, $V_0 < V_1, T_0 > T_1$ とする.

過程 I: 準静的等温過程による状態 A から状態 B への変化.

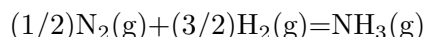
過程 II: 断熱自由膨張による状態 A から状態 B への変化.

過程 III: 断熱過程による状態 A から状態 C への変化.

- (a) [過程 I] により, 気体に入出入りする熱量, 及び, エントロピーの変化を求めよ.
(b) [過程 II] により, 気体に入出入りする熱量, 及び, エントロピーの変化を求めよ.
(c) [過程 III] による P と V の変化が $PV^\gamma = \text{const.}$ の関係を満たすことを示し, γ を定積熱容量 C_V と R を用いて表せ.
(d) [過程 I] と [過程 III] を 1 つの $V - P$ 図に示し, それらの違いを温度の変化の違いとともに説明せよ.

2. 1mol の -10°C の過冷却した水が同じ温度の氷になるときの ΔG を求めよ. ここで液相から気相, 気相での膨張. 気相から固相への可逆過程を利用せよ. 但し, -10°C での水の蒸気圧は 286.5Pa , 氷の蒸気圧は 260.0Pa である.

3. 450°C で全圧を 10.13bar に保ったまま, 窒素と水素を 1 : 3 の混合気体を触媒上に通すと, 体積にして 2.04% のアンモニアが生成した. これは下記の反応は進行して, 平衡状態に到達したと考えられる.



- (a) 反応速度を ξ とするとき, それぞれの分圧を ξ を用いて表せ.
(b) 平衡状態の ξ を求めよ.
(c) 上記反応の圧平衡定数 K_P を反応進捗と全圧 P の関数として表せ.
(d) 上記反応の圧平衡定数を求めよ.

4. 反応 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$ における平衡定数は下記のとおりである.

T/K	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600
$K/10^{-4}$	2.31	4.08	6.86	11.0	16.9	25.1	36.0	50.3

- (a) 平衡定数は標準エンタルピー ΔH° , 標準エントロピー ΔS° とどのような関係で表されるか.
(b) 上記の表を用いて, 標準エンタルピー ΔH° を求めよ.
(c) 標準エントロピー ΔS° を求めよ.

化学熱力学I

2001年3月2日 平成12年度

- (a) 第3法則からずれる系を2例採りあげ、具体的に説明せよ。
(b) Maxwellの関係式はどのように役立つか、具体的に説明せよ。
- プロパン、グラファイト、水素気体の1atm, 298Kにおける定圧燃焼熱はそれぞれ、 -2220.1 , -393.5 , -285.8 kJ/molである。ただし、プロパンと水素ガスの燃焼熱は液体の水を生じるときの値である。
(a) それぞれの燃焼反応の化学式を示せ。
(b) プロパンの定圧生成熱(生成エンタルピー)、定積生成熱(内部エネルギー変化)を求めよ。
- 2つの連結した容器にヘリウムガスがともに粒子 N 個入っている。圧力はどちらも P で温度が T_1, T_2 であるとする。両者の間のバルブを開けて混合し熱平衡に達したとき
(a) エントロピー変化はどのように表されるか。
(b) この変化が自発的であることはどのように言えるか。
- (a) 標準 Gibbs エネルギー変化 ΔG° と圧平衡定数 K の関係を示し、これから K を標準エンタルピー変化 ΔH° 、標準エントロピー変化 ΔS° 、及び温度 T の関数として表せ。ただし、標準とは温度 T 、圧力 1bar の状態を示す。
(b) (a) で得られた関係式を利用して Le Chatelier の原理を説明せよ。
- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ と $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ の混合物上の水蒸気圧は温度の関数として次のように与えられている。

$t/^\circ\text{C}$	17.9	39.8	60.0	80.0
P/bar	0.0049	0.0250	0.122	0.327

- (a) 次の反応の標準反応エンタルピー ΔH° を求めよ。
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{cr}) = \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- (b) 60.0°C における標準 Gibbs エネルギー ΔG° を求めよ。
- (c) 標準エントロピー ΔS° を求めよ。

化学熱力学I

1999年3月5日 平成10年度

- $dU = TdS - PdV$ は、閉じた系の基本式である。
 - この式から出発して閉じた系に対する同様な式を dH, dA, dG について求めよ。
 - 開放系の基本式はどのように表されるか。
- 25°C 、圧力 1atm で 1mol のアルゴンを (a),(b) の条件で体積が 50L になるまで膨張させる。理想気体の挙動を仮定し、それぞれの場合の最終圧力を計算せよ。
 - 等温可逆変化
 - 断熱変化
- 25°C 、圧力 1atm のエタノールを燃焼させると 1367kJ の熱を放出した。同一条件下で、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ の生成エンタルピー $\Delta_f H$ はそれぞれ -285.8kJ/mol 、 -397.5kJ/mol である。
 - 1mol のエタノールの燃焼反応におけるエンタルピー変化 ΔH 、内部エネルギー変化 ΔU を求めよ。
 - 同一条件下でのエタノールの生成エンタルピー $\Delta_f H$ を求めよ。
- 斜方晶硫黄が単斜晶硫黄にかわる転移点は、 95.45°C で、そのときの転移熱は 397.5J/mol である。硫黄のモル熱容量はそれぞれ次式で与えられる。
$$C_P(\text{斜方晶}) = 17.24 + 0.02T \quad \text{J/K/mol}$$
$$C_P(\text{単斜晶}) = 15.15 + 0.03T \quad \text{J/K/mol}$$
 - Kirchhoff の法則によって転移熱を温度の関数として表す式を求めよ。
 - Gibbs-Helmholtz の式を用い、 25°C において斜方晶系硫黄と単斜晶系硫黄とどちらがどれだけ安定かを示せ。
- 250cc の石英製の容器に 0.00196mol のヨードをとり、これを 800°C 、及び 1200°C に加熱したとき、容器内の圧力はそれぞれ、 558mmHg 、及び 1019mmHg であった。
 - $\text{I}_2 = 2\text{I}$ なる反応の圧力平衡定数 K_P を各温度について求めよ。
 - 1000°C におけるヨードの解離熱 (ΔH) を求めよ。