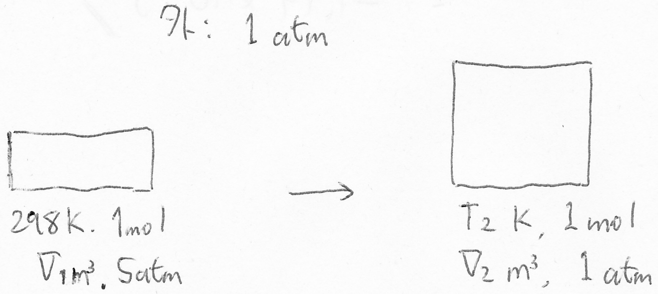
2011年度　化学熱力学A　解答

問題1

問題文中の「1.00atmの一定圧下に対して断熱的に行う」というのは、イメージとしては5.00atmに圧縮してある断熱性のピストンを外圧が1.00atmの下で1.00atm(=外圧)まで自然に膨張させる、ということだと思います。
そしたら割と奇麗に答えが出たので、多分正解だと思います。間違ってるって思ったらまた連絡ください。



状態方程式より、

$$5 \cdot 101325 \times V_1 = 1 \cdot R \cdot 298 \quad \cdots ①$$

$$1 \cdot 101325 \times V_2 = 1 \cdot R \cdot T_2 \quad \cdots ②$$

断熱変化であることより、

$$\Delta U = -W \quad \left(\begin{array}{l} \Delta U : 気体の内部E変化 \\ W : 気体が外部にした仕事 \end{array}\right) \cdots ③$$

また、気体の内部Eについて、

$$\Delta U = n C_V \Delta T$$

$$= 1 \times 12.5 \times (T_2 - 298) \quad \cdots ④$$

気体が外部にした仕事について、

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

$$= (V_2 - V_1) \cdot 1 \cdot 101325 \quad (\because 外圧が 1 atm で const) \cdots ⑤$$

(1) ①, ② より、

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{5 T_2}{298} \quad \cdots ⑥$$

⑤に代入し、

$$W = \left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right) \cdot V_1 \cdot 101325$$

$$= (5 T_2 - 298) \cdot \frac{V_1 \cdot 101325}{298}$$

$$= (5 T_2 - 298) \cdot \frac{R}{5} \quad (\because ①)$$

この式と ③ ④ より、

$$12.5 (T_2 - 298) = -\frac{R}{5} (5 T_2 - 298)$$

$$\Leftrightarrow \cdots \Leftrightarrow \quad T_2 = 202.77\cdots$$

よって、

$$T_2 = 2.03 \times 10^2 \ \mathrm{K}$$

(2) ③ ④ より、

$\bar{W} = -\Delta\bar{U}$

$= -12.5 \times (202.7 - 298)$

$= 1191.25$

よって、 $\bar{W} = 1.19 \times 10^3$ J //

(3)、③ より、

$\Delta\bar{U} = -\bar{W}$

$= -1.19 \times 10^3$ J //

(4) $H = \bar{U} + P\bar{V}$ より、

$\Delta H = \Delta\bar{U} + (1 \cdot \bar{V}_2 - 5 \cdot \bar{V}_1) \times 101325$

$= -1191 + \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} - 5\right) \times \bar{V}_1 \times 101325$

$= -1191 + \left(\frac{T_2}{298} - 1\right) \times 5\bar{V}_1 \times 101325$

$= -1191 + \left(\frac{202.77}{298} - 1\right) \times 298R$ (∵ ①, ①)

$= -1982.7\cdots$

∴ $\Delta H = -1.98 \times 10^3$ J //

問題2

蒸発の際に蒸気が外部に対してする仕事は

$-W = P\Delta V$　(∵ $P = const$)　(気体が外部から受け取る仕事をWとした)

熱力学の第一法則より、

$Q = \Delta U - W = \Delta U + P\Delta V$

一方、$H = U + PV$より、

$\Delta H = \Delta(U + PV)$

$= \Delta U + P\Delta V$　(∵ $P = const$)

よって、$Q = \Delta H$ 。ここで、Hは状態量なので、初めと終わりの状態が決定すれば値は一意に定まる。
よって液体がどのように(可逆的にであれ、不可逆的にであれ)蒸発しても、最後の状態が同温同圧、つまり最後の状態が同じであれば、吸収熱量Qの値は一定となる。

要は、定圧の下で吸収される熱量がエンタルピー変化に等しくて、エンタルピーが状態量だから、最初と最後の状態が等しければ吸収熱量も一定の値になる、っていうことです。
「定圧の下で吸収される熱量がエンタルピー変化に等しい」ということを、上の解答では一応数式で書いてあります。
(参考：化学熱力学　サイエンス社)

問題3

$H = \bar{U} + P\bar{V}$ より、

$$dH = d\bar{U} + Pd\bar{V} + \bar{V}dP$$

また、

$$d\bar{U} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial P}\right)_T dP$$

より、$d\bar{U}$ を消去して、

$$dH = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial P}\right)_T dP + Pd\bar{V} + \bar{V}dP$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P = \frac{dH}{dT} - P\frac{d\bar{V}}{dT} - \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} - \bar{V}\frac{dP}{dT}$$

ここで、P を一定であるとすると、$dP = 0$ より、

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P$$

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}\right)_P = C_P - P\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P$$

よって示された。

問題4

(1)

	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$ $\longleftrightarrow$	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$	計	
初	0.5	0.5	0	0	1	
終	$0.5-x$	$0.5-x$	x	x	1	[mol]

全圧を P とすると、

$$P = \frac{1 \cdot R \cdot 690}{\frac{5}{10^3}\,[m^3]} = \frac{8314 \times 690}{5}$$

690 K における圧平衡定数が 0.100 であることより、

$$\frac{(Px)^2}{(0.5-x)^2P^2} = \frac{1}{10} \Leftrightarrow \cdots \Leftrightarrow x = \frac{1}{2(\sqrt{10}+1)}$$

よって、

$CO(g)$, $H_2O(g)$ の分圧 … $Px \fallingdotseq 1.38 \times 10^5$ Pa

$CO_2(g)$, $H_2(g)$ の分圧 … $P(0.5-x) \fallingdotseq 4.36 \times 10^5$ Pa.

「√１０」の処理は、開平法を使いました。
授業でやってないから、これでいいのかちょっと不安だけど・・・

(2). 全圧が 1 atm = 101325 Pa なので、
右図より、

	$2NOCl$	$\longleftrightarrow$	$2NO$	$+Cl_2$	計
初	200		0	0	200
終	146		54	23	223

(モル比)

$$K_p = \frac{\left(\frac{54}{223}\cdot 101325\right)^2 \cdot \frac{23}{223}\cdot 101325}{\left(\frac{146}{223}\cdot 101325\right)^2}$$

$$\fallingdotseq 1.43\times10^{3}\ \mathrm{Pa}$$ //

問題5

問題文中の等温線の温度を T_0 とすると、$G = U + PV - S$ より、A. Bでの圧力を P_0 として

$$nG_A = U_A + P_0 V_A - T_0 S_A$$

$$nG_B = U_B + P_0 V_B - T_0 S_B$$

となる。
よって、$G_A = G_B$ より、

$$S_B - S_A = \frac{V_B - V_A}{T_0} P_0 + \frac{U_B - U_A}{T_0} \quad \cdots ①$$

また、$d'Q = du + PdV$ より、温度が一定の時、

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{d'Q}{T_0}$$

$$= \int_A^B \frac{du + PdV}{T_0}$$

$$= \frac{U_B - U_A}{T_0} + \frac{1}{T_0}\int_{V_A}^{V_B} P\,dV \quad \cdots ②$$

①, ② より、

$$(V_B - V_A) P_0 = \int_{V_A}^{V_B} P\,dV$$

よって、面積 A = 面積 B.