科目	プロセス系－1-A

受験番号＿＿＿＿＿＿＿　氏　名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

科目	プロセス系－1-A

※解答は，点線より下に記入すること．

（注：この用紙の問題への解答はこの面のみとし，裏面にはしないこと．）

問題　物質量nの理想気体のエントロピー変化に関する以下の問いに答えよ．気体定数をRとし，定容（定積）比熱をC_V，定圧比熱をC_Pとし定数とする．式の導出においては以下の内部エネルギーの式を基にすること．

$$dU = -PdV + TdS$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

(1) 温度Tが一定で体積がV_1からV_2に変化する場合のエントロピー変化ΔSを導出せよ．なお，$(\partial U/\partial V)_T = 0$としてよい．

$$-PdV + TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dS = nR\frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = \int_{V_1}^{V_2} nR\frac{dV}{V} = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

(2) 次に体積Vが一定で，温度がT_1からT_2に変化する場合のエントロピー変化ΔSを導出せよ．

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = TdS$$

$$dS = C_V\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V\frac{dT}{T} = C_V\ln\frac{T_2}{T_1}$$

(3) 圧力Pが一定で，温度がT_1からT_2に変化する場合のエントロピー変化ΔSを導出せよ．なお，$H = U + PV$の関係を使ってよい．

$$dH = -PdV + TdS + PdV + VdP = TdS$$

$$dS = \frac{dH}{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{T} = C_P\frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p\frac{dT}{T} = C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

(4) 大気中で 290 K の水 1 mol が 300 K に変化する場合のエントロピー変化ΔSを計算せよ．ただし，定容比熱は 70 J/(K・mol)，定圧比熱は 80 J/(K・mol)とし，温度依存性は無いものとする．対数の計算はしなくてよい。

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p\frac{dT}{T} = C_p\ln\frac{T_2}{T_1} = 80\ln\frac{300}{290} \qquad [\mathrm{J/(K \cdot mol)}]$$

科目	プロセス系－1-B

受験番号＿＿＿＿＿＿　　氏　名＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

科目	プロセス系－1-B

※解答は，点線より下に記入すること．

（注：この用紙の問題への解答はこの面のみとし，裏面にはしないこと．）

問題　金属の凝固に関する以下の問いに答えよ．

(1) 溶融金属が平衡凝固温度になった時，溶融金属中にエンブリオが形成する．エンブリオを半径rの球とした場合の，エンブリオの成長に伴う系の自由エネルギー変化をΔGとする．エンブリオが安定核の臨界サイズr^*に達した際の極大値ΔG_{max}を求めよ．なお，単位体積の液体金属が固体になる際に減少する体積自由エネルギーをΔG_V，エンブリオの単位面積あたりの表面エネルギーをσ_sとする．

$$\Delta G_{max} = \frac{16}{3}\pi\frac{\sigma_s^3}{\Delta G_V^2}$$

(2) 体積自由エネルギーと系のエンタルピー及びエントロピー変化の間には次の関係がある．

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S$$

平衡凝固温度T_sにおいては，$\Delta G_V = 0$である．以上の関係から，ΔG_Vと過冷度$(T_s - T)$の関係を式で示せ．

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T\frac{\Delta H}{T_s} = \frac{\Delta H(T_s - T)}{T_s}$$

(3) ΔG_{max}と過冷度$(T_s - T)$の関係を上の問題の解答から導出し，その関係からエンブリオの成長しやすい条件を述べよ．

$$\Delta G_{max} = \frac{16}{3}\pi\frac{\sigma_s^3}{\Delta G_V^2} = \frac{16}{3}\pi\sigma_s^3\left(\frac{T_s}{\Delta H(T_s - T)}\right)^2$$

過冷度が高いこと

プロセス系ー2-A

【解答】

(1)

$$r = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

(2)

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x)$$

(3)

$$[\mathrm{A}] = \frac{a+b}{2}$$

(4)

$$[\mathrm{A}] = a\left[\frac{a+b}{a+b\exp\{(a+b)kt\}}\right]$$

プロセス系－2-B

【解答】

(1)

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

(2)

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

(3)

α が 1 に近づくので，完全解離に近づく．

(4)

$\alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$ に近づくので，電離度は濃度の平方根に反比例するようになる．

(5)

$$K = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^\infty\left(\Lambda^\infty - \Lambda\right)}$$