

平成 22 年度弁理士試験論文式筆記試験問題

[熱力学]

1. 1 モルの理想気体で構成される系について、以下の設問に答えよ。ただし、圧力、体積、温度、一般気体定数、内部エネルギー、エントロピを、それぞれ p 、 V 、 T 、 R 、 U 、 S とする。

【36点】

- (1) 系のエントロピを温度と体積の関数として、エントロピ変化 dS を温度と体積についての全微分形式で記述せよ。
- (2) 気体の定積比熱 C_V を T と S を使って記述せよ。
- (3) 熱力学の諸公式の一つである (式 1) と設問(2)の結果を使って、設問(1)で得たエントロピ変化 dS を p 、 V 、 T 、 C_V を使って記述せよ。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (\text{式 1})$$

- (4) (式 2) に示す熱力学の第一法則を使って、等温状態にある理想気体の内部エネルギーが体積によらず一定であることを示せ。

$$dU = TdS - pdV \quad (\text{式 2})$$

- (5) この気体が理想気体ではなく、その状態方程式が定数 a を用いて (式 3) で与えられるとき、体膨張係数 β を p 、 T 、 R 、 a を使って記述せよ。

$$p(V - a) = RT \quad (\text{式 3})$$

2. 自由エネルギーに関する以下の文章について、(ア) から (カ) の空欄にあてはまる適切な語句を次頁の選択枝群から選択せよ。また、(A) と (B) の空欄にあてはまる適切な文字式を記述せよ。

【24点】

Helmholtz 及び Gibbs の自由エネルギーは、それぞれ (ア) 過程、(イ) 過程において、系から取り出すことのできる仕事を意味する。温度、内部エネルギー、エンタルピ、エントロピを、それぞれ T 、 U 、 I 、 S とすると、Helmholtz の自由エネルギー F は (A)、Gibbs の自由エネルギー G は (B) と表わせる。不

(次頁へ続く)

可逆変化では自由エネルギーは（ウ）するが、これは熱力学の（エ）法則に基づいている。一方、燃料電池などから取り出すことのできる最大の仕事は（オ）の自由エネルギーの（カ）分に相当する。

（選択枝群）
 Helmholtz、Gibbs、増加、減少、等温膨張、等温等積、
 等温等圧、等温圧縮、第一、第二、第三

3. 常温付近で気体として存在する物質を液化するサイクルを考える。図1に、その経路の一例を T - S 線図として示すが、これに関して以下の設問に答えよ。ただし、 T 、 S は温度、エントロピを意味し、状態1~6における比エンタルピを $i_1 \sim i_6$ とする。

【40点】

(1) 当該サイクルの概略を説明する以下の文章について、（ア）から（オ）の空欄にあてはまる適切な語句を記述せよ。

状態1を初期状態として、経路1→2で気体を（ア）する。次に経路2→3で等圧冷却により気体の温度を下げ、膨張弁により3→4まで等エンタルピ膨張させる。状態4において物質は（イ）混合状態となっているため、（イ）分離により（ウ）と（エ）に分け、（エ）は状態6を経由して初期状態に戻す。この時、経路6→1と経路（オ）の間において熱交換を行う。その後、状態5へ分配された分だけ物質を補充してサイクルを繰り返す。

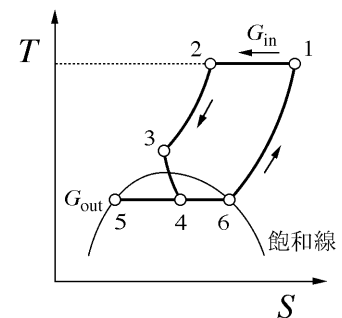


図1

(2) 上記のように、膨張弁では Joule-Thomson 効果により、気体温度が変化する。この効果に関する以下の文章について、その正誤を○×で答えよ。

- (a) Joule-Thomson 効果は理想気体では観察されない。
- (b) 実在気体の Joule-Thomson 係数は絶対零度付近では正の値となる。
- (c) Joule-Thomson 係数が正の時は圧力低下により温度が上昇する。

(3) 単位時間あたりに状態1から状態2に至る物質の質量を G_{in} 、状態5において取り出される物質の質量を G_{out} とする。状態4、状態5、状態6の間におけるエンタルピバランスを G_{in} 、 G_{out} 及び $i_4 \sim i_6$ を使って記述せよ。

(4) 熱交換における損失が無いものと仮定して、加熱側と冷却側で授受するエンタルピバランスを G_{in} 、 G_{out} 及び $i_1 \sim i_6$ を適宜使って記述せよ。

(5) このサイクルの収率 ϕ が G_{out}/G_{in} で与えられるとき、収率 ϕ を i_1 、 i_2 、 i_5 で表わせ。