

問題 1-1 (ファン・デル・ワールスの状態方程式)

1 モルの気体に対するファン・デル・ワールスの状態方程式は

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

で与えられる。いろいろな温度 T に対して、 $V - p$ 図を描け。

(解答例)

式 (1) を圧力 p について解くと

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2)$$

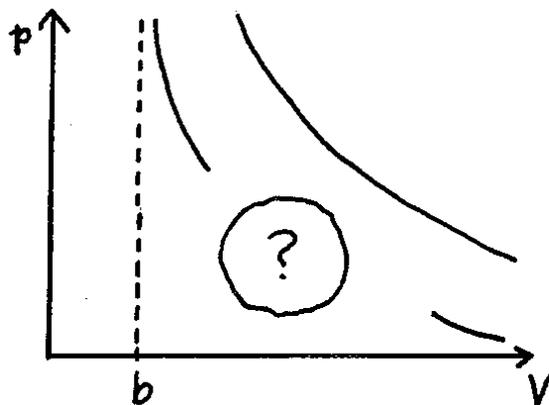
p が正の値をとるためには、 $V \geq b$ が必要である。 $V \rightarrow b$ のとき、 p は無限大になる：

$$p \simeq \frac{RT}{V - b} \rightarrow \infty. \quad (3)$$

また、 V が b に比べて十分大きく ($V \gg b$)、 RT が a/V よりも十分大きければ ($RT \gg a/V$)、式 (2) は理想気体の状態方程式に帰着する：

$$p \simeq \frac{RT}{V}. \quad (4)$$

これらの振る舞いから、体積 V が小さい領域、体積 V が大きい領域、及び、温度 T が大きい領域での $V - p$ 図の概略は、理想気体の場合によく似たものになることがわかる：



一般的には、式 (1) は与えられた圧力 p に対して体積 V の 3 次方程式になっている：

$$pV^3 - (RT + pb)V^2 + aV - ab = 0. \quad (5)$$

体積 V について解を求めると、1) 実根が 3 つ、あるいは、2) 実根 1 つ、虚根 2 つ、のいずれかである。

温度 T が高いときには、理想気体の状態方程式に帰着するので、与えられた圧力 p に対して体積 V は一意的に決まる。すなわち、2) 実根 1 つ、虚根 2 つ の場合に対応する。

温度 T が低いとき、仮に、1) 実根が 3 つ の場合になるものとする、途中、2) 実根 1 つ、虚根 2 つ の場合から 1) 実根が 3 つ の場合に転じるときに、3 重根が現れる。このときの温度を T_c 、圧力を p_c 、体積を V_c とすると、式 (5) は 3 重根を持つので、次の関係が成り立つ：

$$p_c V_c^3 - (RT_c + p_c b)V_c^2 + aV_c - ab = p_c(V - V_c)^3 = 0. \quad (6)$$

V の各ベキを比較すると,

$$RT_c + p_c b = 3p_c V_c, \quad (7)$$

$$a = 3p_c V_c^2, \quad (8)$$

$$b = p_c V_c^3. \quad (9)$$

これより, V_c, p_c, T_c が実際に次のように得られる:

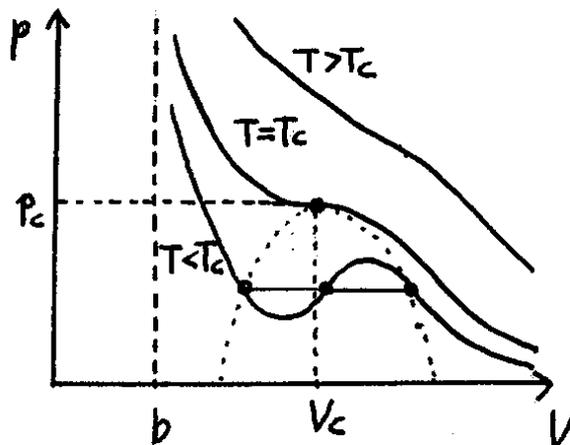
$$V_c = 3b, \quad (10)$$

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}, \quad (11)$$

$$RT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}. \quad (12)$$

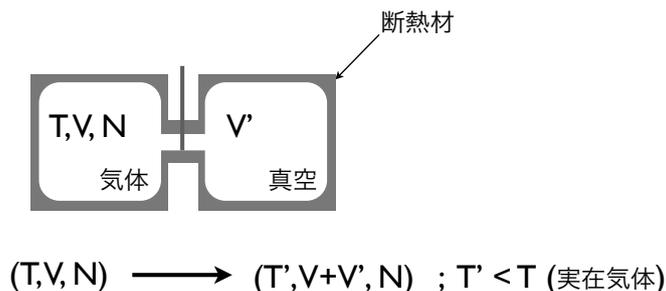
したがって, 温度 T が T_c よりも低いとき, 与えられた圧力 p に対して体積 V には3つの解があることがわかる.

以上の考察より, $V-p$ 図の概略は次のようになる.

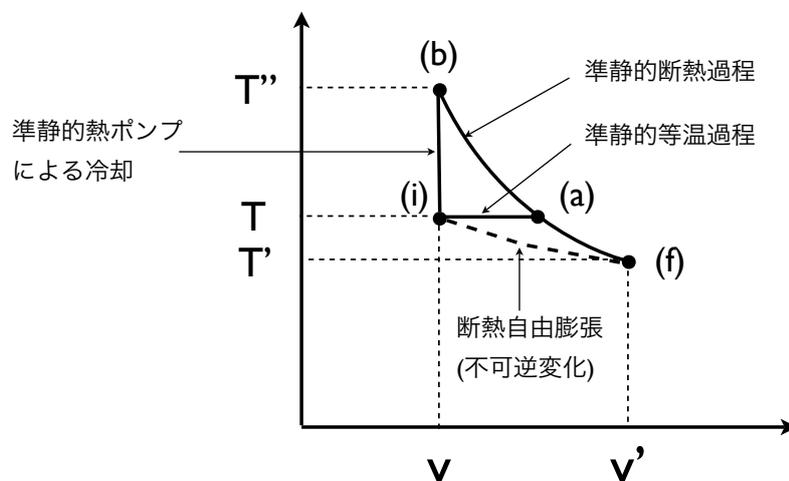


問題 1-2 (不可逆変化と準静的過程)

断熱自由膨張によって変化した気体の状態を、もとの状態にもどすような準静的過程を与えよ。



(解答例)



実在の気体では、断熱自由膨張によって温度が下がる。(これは、気体の分子が分子間引力に抗して膨張することによる) すなわち $T' < T$ 。

方法 1: はじめに、準静的断熱圧縮によって、気体の温度を T まであげる。その後、準静的等温圧縮によって、気体の体積を V まで減少させる。図中、 $(f) \rightarrow (a) \rightarrow (i)$ の過程。

方法 2: はじめに、準静的断熱圧縮によって、気体の体積を V まで減少させる。このときの気体の温度 T'' ははじめの温度 T よりも高くなっている。(理由は第二章参照) その後、準静的な熱ポンプによって温度 T まで冷却する。ただし、このとき、体積を一定に保つ。図中、 $(f) \rightarrow (b) \rightarrow (i)$ の過程。

(注) これらの過程は可逆である。逆過程によって、断熱自由膨張によるものと同じ状態の変化を、準静的に気体に及ぼすことができる。ただし、気体以外の外界にも変化が生じていることに注意。