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

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

で与えられる．Vp 平面上で，いろいろな温度 T に対して等温曲線を描け．

問題 1-2 (CO_2 ファン・デル・ワールス気体の臨界温度)

二酸化炭素 CO_2 が，ファン・デル・ワールスの状態方程式を満たすものとして，表 2 に与えられた CO_2 のファン・デル・ワールス定数から，CO_2 の臨界温度をもとめよ。

表 1: ファン-デル-ワールス定数

	a ($\times 1.013 \times 10^5$ Pa cm^6 mol^{-2})	b (cm^3 mol^{-1})
He	0.0341×10^6	23.7
Ne	0.212×10^6	17.1
H_2	0.244×10^6	26.6
N_2	1.39×10^6	39.1
O_2	1.36×10^6	31.8
CO	1.49×10^6	39.9
CO_2	3.59×10^6	42.7
H_2O	5.46×10^6	30.5
N_2O	3.79×10^6	44.1
NH_3	4.17×10^6	37.1
CH_4	2.25×10^6	42.8

式 (1) を圧力 p について解くと

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \tag{2}$$

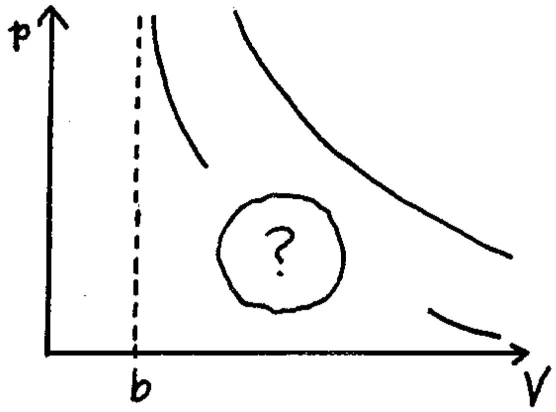
p が正の値をとるためには，$V \geq b$ が必要である．$V \to b$ のとき，p は無限大になる:

$$p \simeq \frac{RT}{V-b} \to \infty. \tag{3}$$

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：

$$p \simeq \frac{RT}{V}. \tag{4}$$

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:

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

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と，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 (13) は 3 重根を持つので，次の関係が成り立つ:

$$p_cV^3 - (RT_c + p_cb)V^2 + aV - ab = p_c(V - V_c)^3 = 0. \tag{6}$$

V の各ベキを比較すると，

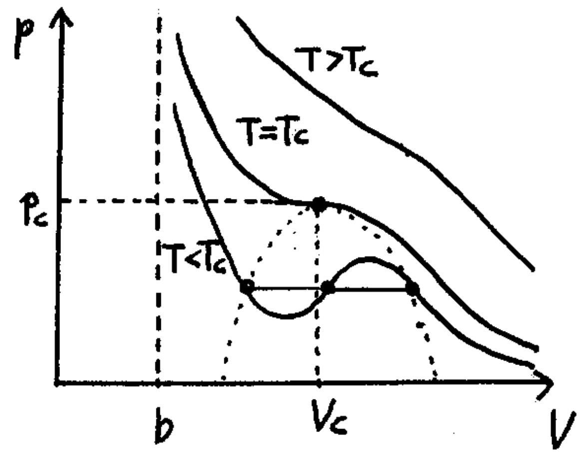
$$\begin{aligned} RT_c + p_cb &= 3p_cV_c, & (7)\\ a &= 3p_cV_c^2, & (8)\\ b &= p_cV_c^3. & (9) \end{aligned}$$

これより，V_c, p_c, T_c が実際に次のように得られる:

$$\begin{aligned} V_c &= 3b, & (10) \\ p_c &= \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, & (11) \\ RT_c &= \frac{8}{27}\frac{a}{b}. & (12) \end{aligned}$$

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.



[解答例] (CO_2 ファン・デル・ワールス気体の臨界温度)

問題 1-1 解答例より，ファン・デル・ワールス気体の臨界温度 T_c は,

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}R^{-1} \tag{13}$$

と与えられる。これより，CO_2 の場合，T_c の値は次のように求まる：

$$T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}\frac{1}{R} = \frac{8 \times (3.59 \times 10^6)}{27 \times 42.7} \times \frac{1}{8.31 \times 10^6/1.013 \times 10^5} = 302.7\,\mathrm{K} \tag{14}$$