[解答例] 問題 1-1 (熱平衡状態にある熱力学的系の環境・拘束)

1. 断熱ポット内の高温の湯

   ボットの内部の系は, 水蒸気と空気 1 の混合系 (気体) と水の単一系 (液体) の二つの均質な部分系からなっている。ボットは閉じていて, 形状が固定されていることによって, 系の体積, 物質量が一定に保たれている。系は断熱壁で囲まれていて, 外界と熱のやりとりができない。一方, 二つの部分系の間にはしきりはなく, 熱や物質を自由 にやりとりできる。

2. シリンジ (注射器) の中にピストンで封入された気体

   シリンジの内部の系は, 均質な気体の系である。ピストンとゴム栓で閉じていることで, 気体のモル数を一定に保っている。系は透熱壁 (シリンジとピストン) で囲まれており, そのため, 内部の気体は外界と熱のやり取りができ, その結果, 気体の温度は変化する。ピ ストンが可動であるときは, 内部の気体は膨張・収縮することができて, 体積は変化する。ピストンをストッパーで固定する場合は, 気体の体積を一定にする拘束が加わる。

3. 半透膜で仕切られたビーカー内の希薄溶液

   ビーカー内の希薄溶液は, 一種類の溶質と溶媒からなり, 溶質は半 透膜を透過しないものとする。ビーカー内の希薄溶液の系は, 半透膜で仕切られた溶質+溶媒の混合系と溶媒のみの系の二つの均質な 系からなる。溶質の物質量は半透膜によって片側の系 (混合系) に拘束されている。溶媒の物質量は二つの系の間で自由にやり取りがで きる。ビーカー内の希薄溶液の系とビーカー外の大気との境界にはしきりはなく, 熱や物質を自由にやり取りできる。外界の条件は室温, 大気圧にある。

4. 浴槽内の大量のお湯の中に置かれた (熱浴と接した) 鉄球

   お湯, 鉄球はそれぞれ均質な部分系とみなせる。鉄球は変形したり, キズがついたりしないものとすれば, この部分系の体積, 物質量は一定に拘束されている。お湯は蒸発することができ, 膨張すること もできるので, この部分系の体積, 物質量には拘束はない。鉄球とお湯は直接接しているため, 熱のやり取りができて, その結果, どちらも温度が変わる。

   お湯の量が十分多く, 鉄球との熱のやり取りによる温度変化が認められないときは, お湯は, 鉄球に対して, 熱浴 (熱源) と見なすことができる。(ただし, 大気との熱のやり取りによってお湯は冷めていくので, 実際に熱浴 (熱源) として用いるためには, 湯沸かし器等によって, お湯の温度を一定に保つ必要がある。)

[解答例] 問題 1-2 (ファン・デル・ワールスの状態方程式)

式 (1) を圧力 p について解くと

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

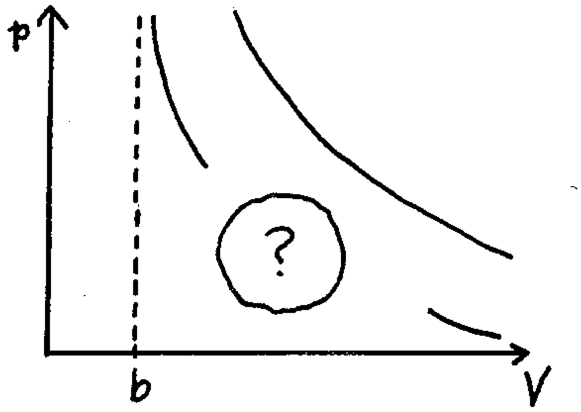
p が正の値をとるためには，$V \geq b$ が必要である．$V \to b$ のとき，p は無限大になる:

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

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 (5) 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，

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

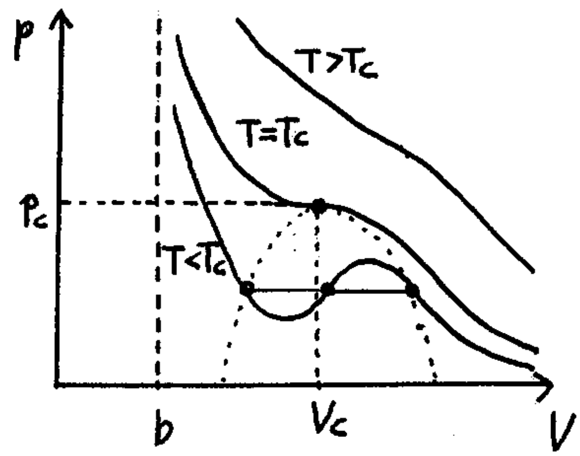
これより，V_c, p_c, T_c が実際に次のように得られる:

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

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] 問題 1-3(CO_2 ファン・デル・ワールス気体の臨界温度)



問題 1-2 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：

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