熱力学 A(加藤岳生担当) レポート No. 5　第 11 講配布 (2019.7.8), 次週までに提出

問題 1. 授業で導いたクラペイロン-クラウジウス関係式の近似式

$$\log P = -\frac{q}{RT} + (\text{温度によらない定数})$$

を考える．ここで $P(T)$ は温度 T での蒸気圧 (液相・気相共存下の気圧), q は 1 モルあたりの潜熱 (液体を気体にするときに必要な熱), R は気体定数である．水の潜熱を $q = 4.1 \times 10^4 \mathrm{J/mol}$ とし, 一気圧 ($= 1013.25\mathrm{hPa}$) における沸点を $T = 373\mathrm{K}$ とする．

(1) 富士山頂での平均気圧は 640hPa である．富士山頂における水の沸点を概算せよ．

(2) 2 気圧の圧力を保つ圧力鍋のなかでの水の沸点を求めよ．

問題 2. 体積一定のもとで、1 モルの物質の温度を dT だけ上昇させるのに必要な熱を dQ として、定積モル比熱 C_V を以下のように定義する:

$$C_V = \frac{dQ}{dT}$$

エントロピーの定義 $dS = dQ/T$ を使い、S が状態量であること、V が一定の条件をつけていることを考慮すれば、以下の式が成り立つ。

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

定積モル比熱の体積依存性に関する以下の等式を導け:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

偏微分の微分が交換できることを, 証明なしで用いてよい．[Hint: Maxwell の関係式.] さらに理想気体のときには, C_V は体積によらないことを示せ．(おまけ: ファンデルワールス気体でも C_V が体積によらないことが示せます．)

アンケート．一学期間ありがとうございました．次週 7 月 15 日 (第 12 講) が最終講義となります．講義に関する忌憚のない感想を書いてください．質問でも構いません．なお, ここで書いてもらった内容は, 加藤個人のホームページ

http://kato.issp.u-tokyo.ac.jp/kato

に掲載します．匿名としますが, 掲載がいやな人はそのようにかいてください．なお上記のページには, 補充プリントや小レポートの問題なども掲載しますので, チェックしてみてください．

なお, 最終講義では、過去問・試験予習用の練習問題とその解答を配布します．

眠れぬ夜の問題 5

1 モルの気体のファン-デル-ワールスの状態方程式は以下のように与えられる:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

この状態方程式は, 気体だけでなく液相や気相・液相共存も記述できる素晴らしい方程式であり, ファン-デル-ワールスはその業績により, ノーベル賞を受賞している. 具体的にみてみよう.

(1) 以下のように変数変換をする.

$$x = \frac{V}{b} - 1, \quad y = \frac{b^2}{a}P, \quad t = \frac{b}{a}RT.$$

x, y, t はすべて無次元量であることを確かめよ. また, 状態方程式が

$$y = \frac{t}{x} - \frac{1}{(x+1)^2}$$

であることを示せ. [x, y, t は体積, 圧力, 温度をそれぞれ意味する.]

(2) 極値条件 $\frac{dy}{dx} = 0$ を満たす x がただ一つとなるような t を求めよ. これが臨界温度 (液相気相共存が始まる温度) を与える. [ヒント: 極値条件に加えて, そこが変曲点である条件を考える.]

(3) (2) から臨界点での圧力, 体積, 温度が以下のように与えられることを示せ:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3b, \quad ,T_c = \frac{8a}{27bR}$$

(4) [適当なグラフソフトを使ってやってみよ] $\tilde{P} = P/P_c$, $\tilde{T} = T/T_c$, $\tilde{V} = V/V_c$ とすると, ファン-デル-ワールス状態方程式は $\tilde{P} = 8\tilde{T}/(3\tilde{V} - 1) - 3/\tilde{V}^2$ となる. $\tilde{T}$ をいろいろ変化させて, $\tilde{P}$ を $\tilde{V}$ の関数としてグラフを書き, $\tilde{T} = 1$ でグラフの様子が変わることを確かめよ.

(5) $T < T_c$ では, P-V カーブは非単調な振る舞いをするが, これは熱力学的に不安定であり, 正しくない. 正しい P-V カーブは, 図のように P-V カーブと水平線で囲まれる 2 つの図形の面積が等しくなるように水平線を引き直すことにより得られる. なぜこれで正しい P-V カーブが得られるのか, 説明せよ. [ヒント:何通りかの説明がある. 一番オーソドックスなものはヘルムホルツの自由エネルギーを書き, 不安定な状態を取り除く手続きを行う方法である. 別の方法として, サイクルを考えて熱力学の第二法則を利用する方法もある.]