問題 7-1 (van der Waals 気体の内部エネルギーの導出)

内部エネルギーの体積依存性について，次の関係式が成り立つ (第 7 章参照):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{1}$$

1. N モルの van der Waals 気体の場合に，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を求めよ．
2. 定積比熱 c_V が温度に依存しないものとして，N モルの van der Waals 気体の内部エネルギー U が,

$$U(T,V,N) = Nc_VT - a\,\frac{N^2}{V} + U_0 \tag{2}$$

で与えられることを示せ．

問題 7-2 (van der Waals 気体のエントロピー，内部エネルギー，比熱の体積依存性)

ファン・デル・ワールスの状態方程式

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = RT$$

に従う N モルの気体について以下の問いに答えよ．

1. この気体の内部エネルギーは温度のみの関数ではなく，体積にも依存することを示せ．(ヒント: 関係式 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ を用いよ)
2. 定積モル比熱 $c_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V / N$ は温度のみの関数であり，体積には依存しないことを示せ．
3. c_V を定数として，この気体のエントロピー S を温度 T，体積 V，モル数 N の関数として与えよ．
4. 準静的な断熱過程では次の関係式が成り立つことを示せ．

$$T\,(V - Nb)^{\frac{R}{c_V}} = \text{一定}, \qquad \left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb)^{\frac{R}{c_V}+1} = \text{一定}.$$

※ (注)　今の場合，$c_p = c_V + R$ が成立しないので，第一式，第二式の $(V - Nb)$ の指数は，$\gamma - 1$，γ でなく，それぞれ $\frac{R}{c_V}$，$\frac{R}{c_V} + 1$ が正しい。

問題 7-3 (van der Waals 気体の内部エネルギーと断熱自由膨張)

van der Waals の状態方程式 (問題 1-1) に従う N モルの気体の内部エネルギー U は, 定積比熱 c_V が温度に依存しないと仮定すると，問題 7-1 (2) 式で与えられる：

1. 温度 T, 体積 V, N モルの van der Waals 気体が断熱自由膨張して，体積が $V + V'$ になったとする．このときの温度変化 ΔT はどのように与えられるか．
2. 0°C, 1atm, 1 モルの窒素気体が断熱自由膨張して，体積が 2 倍になったとする．このときの温度変化 ΔT を求めよ．ただし，窒素気体の状態方程式は van der Waals 方程式で与えられると仮定し，van der Waals 定数の値は表 1 を参照せよ．また，定積比熱は 2 原子分子の値 $\frac{5}{2}R$ を用いよ．

表 1: van der Waals 定数

	a (atm cm^6/ mol^2)	b (cm^3/ mol)
He	0.03415×10^6	23.71
Ne	0.2121×10^6	17.10
H_2	0.2446×10^6	26.61
N_2	1.346×10^6	38.52
O_2	1.361×10^6	32.58
CO_2	3.959×10^6	42.69
H_2O	5.468×10^6	30.52

問題 7-1 (van der Waals 気体の内部エネルギーの導出)

(解答例)

1.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\
&= T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{NRT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\right\}_V - p \\
&= \frac{NRT}{V-Nb} - p \\
&= \frac{aN^2}{V^2} \quad (\neq 0).
\end{aligned}$$

2.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = Nc_V\, dT + \frac{aN^2}{V^2}\, dV.$$

定積比熱 c_V を定数として，図 1 のような経路にそって線積分すれば，

$$U(T,V) = \int_{(V_0,T_0)}^{(V_0,T)} Nc_V dT + \int_{(V_0,T)}^{(V,T)} \frac{aN^2}{V^2} dV = Nc_V T - \frac{aN^2}{V} + U_0.$$

ただし U_0 は積分定数であり，この場合，$U_0 = Nc_V T_0 - \frac{aN^2}{V_0}$ である．

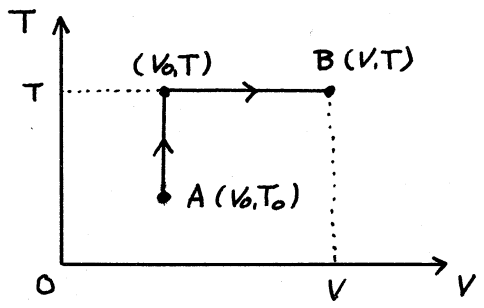

図 1: 積分経路

問題 7-2 (van der Waals 気体のエントロピー，内部エネルギー，比熱の体積依存性)

(解答例)

1.

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \\
&= T\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{NRT}{V-Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\right\}_V - p \\
&= \frac{NRT}{V-Nb} - p \\
&= \frac{aN^2}{V^2} \quad (\neq 0)
\end{aligned}
$$

従って，内部エネルギーは体積にも依存する．

2.

$$
\begin{aligned}
\left\{\frac{\partial}{\partial V} c_V\right\}_T &= \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right\}_T \\
&= \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\}_V \\
&= \frac{1}{N}\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{aN^2}{V^2}\right)\right\}_V = 0
\end{aligned}
$$

従って，比熱は体積に依存しない．

3. $S = S(T, V, N)$ として

$$
\begin{aligned}
dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \\
&= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV \\
&= \frac{Nc_V}{T}\, dT + \frac{NR}{V-Nb}\, dV
\end{aligned}
$$

c_V を定数として，例えば，例題 7 の図 1 のような経路にそって線積分すれば，

$$S(T,V) = \int_{(V_0,T_0)}^{(V_0,T)} \frac{Nc_V}{T} dT + \int_{(V_0,T)}^{(V,T)} \frac{NR}{V-Nb} dV = Nc_V \log T + NR \log(V-Nb) + a.$$

ただし a は積分定数であり，この場合，$a = -Nc_V \log T_0 - NR \log(V_0 - Nb)$ である．

4. 断熱過程では $dS = \frac{1}{T} d'Q = 0$，すなわち，エントロピー一定．

$$S(T,V) = Nc_V \log T + NR \log(V-Nb) + a = Nc_V \log\left(T(V-Nb)^{R/c_V}\right) + a$$

が一定であるから，

$$T(V-Nb)^{\frac{R}{c_V}} = \text{一定}$$

が従う．状態方程式を用いて，T を p，V で表せば，

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V-Nb)^{\frac{R}{c_V}+1} = \text{一定}$$

※ (注意) 今の場合，$c_p = c_V + R$ が成立しないので，第一式，第二式の $(V-Nb)$ の指数は，$\gamma - 1$，γ とは表せない。

問題 7-3 (van der Waals 気体の内部エネルギーと断熱自由膨張)

(解答例)

1. 気体の断熱自由膨張では，内部エネルギーの変化はゼロである．気体の状態が $(T,V,N) \to (T+\Delta T, V+V', N)$ と変化したものとすると

$$\Delta U = Nc_V \Delta T - a\,N^2 \left(\frac{1}{V+V'} - \frac{1}{V}\right) = 0.$$

これより

$$\Delta T = -\frac{aN}{c_V}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V+V'}\right).$$

2. 窒素気体では

$$a = 1.35 \times 10^6 \text{ atm cm}^6/\text{mol}^2 = 1.35 \times 10^6 \cdot 1.01 \times 10^5 \cdot 10^{-12} \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2.$$

これより

$$\Delta T = -\frac{aN}{c_V}\frac{1}{2V} = -\frac{1.35 \cdot 1.01 \times 10^{-1} \cdot 1}{5 \cdot 8.31 \cdot 22.4 \times 10^{-3}} = -0.147 \text{ K}.$$