[物理化学 I]　(全 1 題)

[問題 1]

ある気体の状態方程式が次に示されるように第二ビリアル係数 B までで表現されるとする。

$$\frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{nB}{V}$$

ここで n、R、T、V、および P はそれぞれ、モル数、気体定数、温度、体積、および圧力をあらわす。この気体に関する以下の問いに答えよ。

問 A　この気体を温度 T で体積 V_1 から V_2 まで等温可逆変化させたときに、気体になされる仕事 W を計算せよ。また理想気体に対して同じ操作を行ったときの仕事との差ΔW を計算せよ。

問 B　第二ビリアル係数は正の定数 a、b を用いて次のように表現されるとする。

$$B = b - \frac{a}{RT}$$

B は温度によって正負いずれの値もとりうる。実在気体では分子間力が作用することを考慮して、B の温度による符号の変化を簡単に説明せよ。

問 C　問 A の可逆変化で気体の内部エネルギーがどれだけ変化したかを考えてみよう。

熱力学の第一法則より、内部エネルギーE はエントロピーS および体積 V と次の関係式で結びついている。

$$dE = [1]dS + [2]dV$$

一方、エントロピーは温度、体積の関数として

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

とかけるので

$$dE = [3]dT + [4]dV$$

したがって、次の式が得られる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = [4]$$

ここで a　　の関係式、

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

により、次の式が求まる。

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = [5]$$

１)文中の[1]から[5]に当てはまる数式を書け。
２)エネルギーが体積と温度の完全微分で記述されることを利用して、上の a　　の関係式を証明せよ。
３)問 B の第二ビリアル係数を用いて、この気体を温度 T で体積 V_1 から V_2 まで等温可逆的に変化させたときの内部エネルギー変化を計算せよ。