平成２８年度

千葉大学先進科学プログラム入学者選考課題

課題 II

解答例

解答例 [II]

1.

$$\ell^3 N_{\mathrm{A}} = b \tag{7}$$

と $N_{\mathrm{A}} = 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$ より

$$\ell = \left(\frac{b}{N_{\mathrm{A}}}\right)^{1/3} = 4.02 \times 10^{-10}\ \mathrm{m} \tag{8}$$

2.

$$W' = \int^{V} \frac{a}{(V')^2} dV' = -\frac{a}{V} \tag{9}$$

ここで体積が十分に大きいとき，分子間の引力は無視できるとして積分定数を定めた。

$$u = \frac{U}{N_{\mathrm{A}}} = \frac{W'}{N_{\mathrm{A}}} = -\frac{a}{N_{\mathrm{A}} V} = -\frac{6a}{\pi N_{\mathrm{A}}^2 r^3} \tag{10}$$

3. 温度を一定として p を V で微分すると

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \tag{11}$$

この右辺が 0 となる条件とファンデルワールスの状態方程式から温度 T を消去すると

$$p = \frac{a(V-2b)}{V^3} \tag{12}$$

が得られる。

4. 前問で求めた破線の方程式に $p = 0$ を代入すると，$V_{\mathrm{A}} = 2b$ が得られる。また $V_{\mathrm{A}} = 2b$ と $p = 0$ をファンデルワールスの状態方程式に代入すると $T_{\mathrm{A}} = a/(4bR)$ が得られる。

5. 点 C では $dp/dV = 0$ かつ

$$\frac{d^2p}{dV^2} = 2\frac{RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \tag{13}$$

なので，

$$V_{\mathrm{C}} = 3b \tag{14}$$

$$T_{\mathrm{C}} = \frac{8a}{27bR} \tag{15}$$

$$p_{\mathrm{C}} = \frac{a}{27b^2} \tag{16}$$

数値を代入すると

$$T_{\mathrm{C}} \;=\; 128\ \mathrm{K} \tag{17}$$

が得られる。

6. 温度が T_{A} のとき問 3 で求めた $dp/dV = 0$ となる条件は

$$-\frac{a}{4b(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \tag{18}$$

と表される。これを整理すると

$$V^3 - 8bV^2 + 16b^2V - 8b^3 \;=\; 0 \tag{19}$$

となる。この 3 次方程式は点 A を通ることを利用すると,

$$(V-2b)\left(V^2 - 6bV + 4b^2\right) \;=\; 0 \tag{20}$$

と因数分解できる。上式の左辺第 2 項の 2 次方程式の解は $V = \left(3 \pm \sqrt{5}\right) b$ なので,$V_{\mathrm{min}} = 2b$,$V_{\mathrm{max}} = (3+\sqrt{5})b$ が得られる。

7.

$$Q \;=\; RT\log\left(\frac{V_3 - b}{V_2 - b}\right) + \frac{a}{V_3} - \frac{a}{V_2} - p_2\left(V_3 - V_2\right) \tag{21}$$

$$Q' \;=\; RT\log\left(\frac{V_1 - b}{V_2 - b}\right) + \frac{a}{V_1} - \frac{a}{V_2} - p_2\left(V_1 - V_2\right) \tag{22}$$

8. 温度が T_{A} で体積が V_2 の時と圧力が等しいことから

$$\frac{a}{4b(V_2-b)} - \frac{a}{V_2^2} \;=\; \frac{a}{4b(V-b)} - \frac{a}{V^2} \tag{23}$$

この方程式は根の一つが $V = V_2$ である 3 次方程式であることに注意して変形し,$V_2 = 4b$ を代入すると,

$$V^2 - 9bV + 12b^2 \;=\; 0 \tag{24}$$

が得られる。従って

$$V_1 \;=\; \frac{9-\sqrt{33}}{2}b = 1.6277b \tag{25}$$

$$V_3 \;=\; \frac{9+\sqrt{33}}{2}b = 7.3723b \tag{26}$$

数値を代入すると $Q = 3.72 \times 10^{-3}a/b$,$Q' = 2.27 \times 10^{-2}a/b$ が得られる。従って この場合は体積が V_1 になるまで収縮する。

9. 圧力が p_C の場合は $V < 2b$ の状態だけが許される。圧力が

$$p_\mathrm{max} \;=\; \frac{RT_\mathrm{A}}{V_\mathrm{max} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{max}^2} \tag{27}$$

より低くなると二つの可能性が現れるが，圧力が比較的高い場合は $Q' > Q$ となるため体積の小さい状態が実際には実現しやすい。さらに圧力が下がると，$Q' < Q$ となるので体積が急激に増大する (気化)。圧力が非常に低い状態では体積が大きい (密度の低い) 状態だけが実現する。

10. 例えば

    (a) 気体と液体の中間的な密度 (体積) が存在しないのは，温度がある上限 (ファンデルワールスの方程式では T_C) より低いときだけである。高温では圧力を上げると，体積は連続的に変化する。

    (b) 液体となるのは，低温で圧力が高いときだけである。

    (c) 液体では分子の大きさと分子間の距離が同程度である。

    (d) 液体でも圧力を上げると，わずかながら体積が小さくなる。

    (e) 分子が小さく，分子間の引力が強いほど，液体と気体の区別がある上限の温度 (T_C) が高くなる。(H_2O のように液体になりやすい分子はお互いの引力が強い。)

    (f) 液体から気体への変化も発熱・吸熱により説明できる。

    (g) 温度を制御することにより，気体から液体への変化を (相転移を経ないで) 連続的な変化として実現することができる。