8223036　栗山淳

熱力学１　第６回　演習問題

ファンデルワールス状態方程式

第6回 課題

Q1

$\frac{dP}{dV}=0,\quad \frac{d^2P}{dV^2}=0$

$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ より

$\frac{dP}{dV}=\frac{d}{dV}\left(\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}\right)=\frac{-RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=0 \cdots ①$

$\frac{d^2P}{dV^2}=\frac{d}{dV}\left(\frac{dP}{dV}\right)=\frac{d}{dV}\left(\frac{-RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}\right)=\frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}=0 \cdots ②$

①より

$\frac{RT}{(V-b)^2}=\frac{2a}{V^3} \cdots ③$

②より

$\frac{2RT}{(V-b)^3}=\frac{6a}{V^4}$

③を代入して

$\frac{2}{(V-b)}\times\frac{2a}{V^3}=\frac{6a}{V^4}$

$4V=6V-6b$

$2V=6b$

$V=3b$

これを①に代入すると

$\frac{-RT}{(3b-b)^2}+\frac{2a}{27b^3}=0$

$\Leftrightarrow\quad T=\frac{8a}{27Rb}$

$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}=\frac{a}{27b^2}$

Q2

$P_r=\frac{P}{P_c},\quad V_r=\frac{V}{V_c},\quad T_r=\frac{T}{T_c}$

$\Leftrightarrow\quad P=P_rP_c,\quad V=V_rV_c,\quad T=T_rT_c$

$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}$ に代入して

$P_rP_c=\frac{RT_rT_c}{V_rV_c-b}-\frac{a}{V_r^2V_c^2}$

$\Leftrightarrow\quad P_r\cdot\frac{a}{27b^2}=\frac{RT_r\cdot\frac{8a}{27Rb}}{V_r\cdot 3b-b}-\frac{a}{V_r^2\cdot 9b^2}$

$\Leftrightarrow\quad P_r=\frac{8T_r}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$

よって証明された

Q3

$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ は $\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ である

オイラーの関係式

$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V=-1$

$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$

$=-V\kappa\,dP+V\alpha\,dT$

Q4

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

$=-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$

$=\frac{1}{V\kappa}\cdot\alpha V\,dT-\frac{1}{V\kappa}dV$

$=\frac{\alpha}{\kappa}dT-\frac{1}{V\kappa}dV$

Q5 $n = 1$ (mol) $V = \frac{RT}{P}$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{R}{P}\right) = \frac{R}{RT} = \frac{1}{T}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{RT}{P^2}\right) = \frac{1}{P}$$