[物理化学基礎]

理想気体に関する基礎的事項と実在気体の取り扱いに関する以下の問（1）～（4）に答えよ．なお，n はモル数，N_A はアボガドロ数，R は気体定数，T は温度である．

（1） 気体分子運動論に基づき理想気体の並進運動を考える．図1に示すような1辺の長さが L の立方体の箱の中に，質量 m の単原子理想気体分子が nN_A 個ある系を考える．

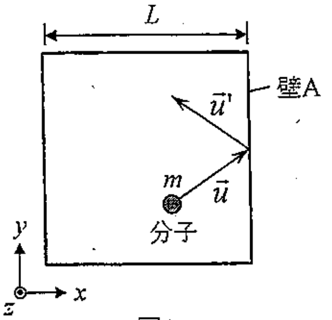

図1

(a) 速度 $\vec{u}$ で運動している 1 つの分子が，壁 A（x 方向に対して垂直な壁）に衝突した場合の，x 方向の運動量の変化を答えよ．ここで，$\vec{u}$ の x, y, z 方向の速度成分は u_x, u_y, u_z であり，衝突後の速度 $\vec{u}'$ の x, y, z 方向の速度成分は u_x', u_y', u_z' である．また，$u_x' = -u_x$, $u_y' = u_y$, $u_z' = u_z$ の関係を満たす．

(b) 箱の中にある分子の速度の二乗の平均を $\overline{u^2}$ で表し，x, y, z 方向の速度の二乗の平均を $\overline{u_x^2}$，$\overline{u_y^2}$，$\overline{u_z^2}$ としたとき，壁 A にかかる圧力を答えよ．ここで，$\overline{u_x^2} = \overline{u_y^2} = \overline{u_z^2} = \frac{1}{3}\overline{u^2}$ である．

(c) 並進運動の内部エネルギー (U) を，n, R, T などを用いて示せ．また，その導出の過程も示せ．

（2） 理想気体の場合の定圧熱容量 (C_p) と定積熱容量 (C_v) の間の関係が，$C_p - C_v = nR$ となることを証明せよ．

（3） ある理想気体 2.00 mol が，等温可逆的に体積が 3.00 倍に膨張するときのエントロピー変化 (ΔS) を，有効数字 2 桁で求めよ．ここで，必要であれば $R = 8.31\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$，$\ln 3 = 1.10$ を用いてもよい．

（4） 実在気体の振る舞いは理想気体の状態方程式からはずれる．実在気体の状態方程式としてはファン・デル・ワールスの状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b) = RT$$

が有名であるが，その他に，ベルテロの状態方程式なども知られている．ベルテロの状態方程式は

$$\left(p + \frac{a'}{TV_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b') = RT$$

である．ここで，p は圧力，V_m はモル体積，a，b，a'，b' は定数である．

(d) ファン・デル・ワールスの状態方程式に従う実在気体において，$a = 0$ のときの圧縮因子 (Z) と p の関係を導き，図示せよ．

(e) ベルテロの状態方程式もファン・デル・ワールスの状態方程式の場合と同じ手続きで，臨界圧力 (p_c)，臨界モル体積 ($V_\mathrm{m,c}$)，臨界温度 (T_c) を求めることができる．a'，b'，R などを用いて，p_c，$V_\mathrm{m,c}$，および T_c を求めよ．

(f) ベルテロの状態方程式に従う実在気体の臨界圧縮因子 (Z_c) の値を，有効数字 2 桁で求めよ．ここで，必要であれば $R = 8.31\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$ を用いてもよい．