

[物理化学標準]

以下の問 (1) ~ (3) に答えよ. 本問では, p , V , R , T , H はそれぞれ圧力, 体積, 気体定数, 温度, エンタルピーを示す.

- (1) 物質質量 n の理想気体を作業物質とした熱機関の p - V 線図を図 1 に示す. このサイクルでは状態 A から状態 B への過程は不可逆的膨張過程, 状態 B から状態 C への過程は可逆的等温圧縮過程, 状態 C から状態 A への過程は可逆的断熱圧縮過程である. ここで図中の V_A , V_B , V_C はそれぞれ状態 A, 状態 B, 状態 C の体積, T_1 は状態 A の温度, T_2 は状態 B, 状態 C の温度である. また, この理想気体の定容熱容量 C_V は, 温度に依存しないとする. 以下の問に答えよ.

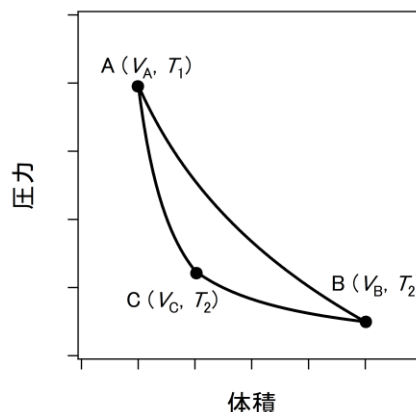


図 1. 熱機関の p - V 線図

- (a) 状態 B から状態 C への可逆的等温圧縮過程によって系が外界にする仕事 W_{BC} は, 式(1)で与えられる.

$$W_{BC} = \int_{B \rightarrow C} p dV \quad (1)$$

式(1)の積分を実行して, W_{BC} を求めよ. ただし, $B \rightarrow C$ は状態 B から状態 C への可逆的等温圧縮過程を表す.

- (b) 状態 C から状態 A への可逆的断熱圧縮過程によって系が外界にする仕事を求めよ.
- (c) 状態 A のエントロピーを S_A とし, 状態 B のエントロピーを S_B とする. このとき, $S_B - S_A$ を求めよ.
- (2) van der Waals は, 実在気体に対してモル体積 V_m を用いて式(2)のような近似的な状態方程式を提案した.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2)$$

ここで, 経験的なパラメーター a , b は van der Waals 定数と呼ばれ, a は分子間引力の効果, b は分子の排除体積の効果を表す. 以下の問に答えよ.

- (d) 表 1 に 4 種の気体, H_2 , H_2O , N_2 , C_6H_6 の van der Waals 定数を示す. 表 1 の気体 I, 気体 II, 気体 III がそれぞれどの分子であるか推定せよ. また, その理由も記せ.

表 1. van der Waals 定数

	H_2	気体 I	気体 II	気体 III
$a / \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	2.5×10^{-2}	1.8×10^0	5.5×10^{-1}	1.4×10^{-1}
$b / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	2.7×10^{-5}	1.2×10^{-4}	3.1×10^{-5}	3.9×10^{-5}

(e) p は T と V_m の関数であるから、 p の微小変化は式(3)のように表される.

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T dV_m \quad (3)$$

このとき、式(2)に従う気体の膨張率 α を、 a と b を含む式で表せ. ただし、 α は式(4)で定義される.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

- (3) 図2は Joule-Thomson 過程の概念図を示す. 上流側と下流側のピストンにそれぞれ一定の圧力 p_1 , p_2 をかけることによって ($p_1 > p_2$), はじめに上流側のピストンに入っていた体積 V_1 の気体は、多孔質壁を通過して、下流側のピストンに移動し、体積が V_2 となった. 気体の流れは十分にゆっくりであり、装置内の気体は外部と熱的に絶縁されている. Joule-Thomson 過程による気体の温度変化の程度を表す Joule-Thomson 係数 μ は、式(4)で定義した膨張率 α と定圧熱容量 C_p を用いて式(5)のように表される.

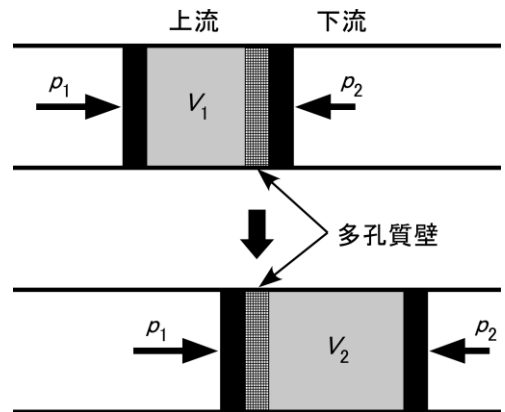


図2. Joule-Thomson 過程の概念図

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p} \quad (5)$$

以下の問に答えよ.

- (f) 熱力学第一法則を用いて、Joule-Thomson 過程が等エンタルピー過程であることを示せ.
- (g) ピストンに充填されている気体が理想気体であるとき、Joule-Thomson 過程によって、気体の温度が変化しないことを示せ.
- (h) ピストンに充填されている気体が H_2 である場合を考える. はじめ、上流の圧力、温度、モル体積がそれぞれ $p = 1.0 \text{ MPa}$, $T = 300 \text{ K}$, $V_m = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ のとき、Joule-Thomson 過程によって H_2 の温度は上昇するか、降下するか、変化しないか答えよ. 答えに至る過程も記せ. ただし、 H_2 は式(2)の状態方程式に従うとし、問(e)で求めた α の表式を用いよ. また、 $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ とする.

Answer problems (1) through (3). In these problems, p , V , R , T , and H denote pressure, volume, gas constant, temperature, and enthalpy, respectively.

- (1) Figure 1 shows a p - V diagram of a heat cycle involving a perfect gas with the amount of substance n . In this cycle, the process from state A to state B is irreversible expansion, the process from state B to state C is isothermal compression, and the process from state C to state A is reversible adiabatic compression. In Fig. 1, V_A , V_B , and V_C are volumes of state A, state B, and state C, respectively, and T_1 is temperature at state A, T_2 is temperature at state B and state C. Assume that the heat capacity at constant volume C_V of this perfect gas is independent of temperature. Answer the problems below.

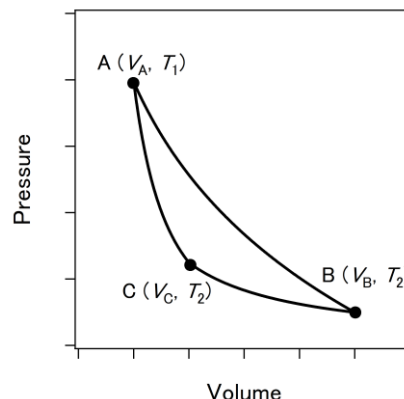


Figure 1. p - V diagram of the heat cycle

- (a) When the work done by the system on the environment in the reversible isothermal compression from state B to state C is expressed as W_{BC} , W_{BC} is given by

$$W_{BC} = \int_{B \rightarrow C} p dV, \quad (1)$$

where $B \rightarrow C$ represents the reversible isothermal compression from state B to state C. Find W_{BC} by integrating Eq. (1).

- (b) Find the work done by the system on the environment in the reversible adiabatic compression from state C to state A.
- (c) When the entropies of state A and state B are denoted as S_A and S_B , respectively, find an expression of $S_B - S_A$.
- (2) Van der Waals proposed an approximated equation of state for real gas. Equation (2) shows the proposed equation of state expressed with molar volume V_m .

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad (2)$$

where a and b are empirical parameters called van der Waals constants, representing the effect of the intermolecular attractive force and the excluded-volume effect, respectively. Answer the problems below.

- (d) Table 1 shows van der Waals constants for four gas-phase species, H_2 , H_2O , N_2 , and C_6H_6 . Assign molecular species for gas I, gas II, and gas III. Explain the reason of your assignment.

Table 1. Van der Waals constants

	H_2	gas I	gas II	gas III
$a / \text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$	2.5×10^{-2}	1.8×10^0	5.5×10^{-1}	1.4×10^{-1}
$b / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	2.7×10^{-5}	1.2×10^{-4}	3.1×10^{-5}	3.9×10^{-5}

(e) Because p is a function of T and V_m , an infinitesimal change of p can be expressed as

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_m} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T dV_m. \quad (3)$$

Then, find an expression of the expansion coefficient α for a gas obeying Eq. (2) as an equation containing a and b , where α is defined by

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4)$$

- (3) Figure 2 shows the schematic of the Joule-Thomson process. By applying constant pressures p_1 and p_2 ($p_1 > p_2$) to the pistons at the upstream and the downstream, respectively, a gas with a volume V_1 initially in the upstream piston moves through the porous wall to the downstream piston with a volume V_2 . The flow of gas is substantially slow, and the gas in the apparatus is thermally isolated from the environment. The Joule-Thomson coefficient μ , which expresses the extent of the temperature change through the Joule-Thomson process, is written as

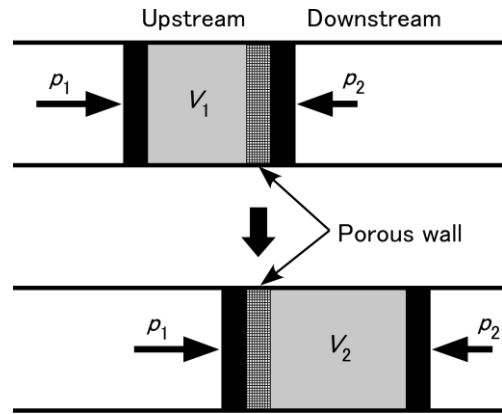


Figure 2. Schematic of the Joule-Thomson process

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{V(\alpha T - 1)}{C_p}, \quad (5)$$

where α and C_p are the expansion coefficient defined by Eq. (4) and the heat capacity at constant pressure, respectively. Answer the problems below.

- (f) Show that the Joule-Thomson process is an isenthalpic process by using the first law of thermodynamics.
- (g) Show that temperature of the gas is unchanged through the Joule-Thomson process, provided that a perfect gas is filled in the pistons.
- (h) Suppose that a H_2 gas is in the pistons. Answer whether temperature of the H_2 gas should be increased, decreased, or unchanged through the Joule-Thomson process when initial pressure, temperature, and molar volume at the upstream are $p = 1.0 \text{ MPa}$, $T = 300 \text{ K}$, $V_m = 2.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively, provided that the H_2 gas obeys Eq. (2) and $R = 8.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Write the process leading to your answer by using the expression of α obtained in problem (e).