演習 6

1. 次の文章の中で間違いを含むもの選び，理由を述べよ．

   (a) 気体，液体，固体の三重点において，気液共存線の傾き dp/dT と気固共存線の傾きはどちらも正であり，どちらの傾きが大きいかは物質による．

   No. dp/dT for the vapor-solid coexistence line is greater than dp/dT for the vapor-liquid coexistence line.

   (b) ヨウ素の標準融点は 386.85 K (1 atm), 三重点は 386.65 K (0.1 atm) であるから，三重点で固体と液体が共存しているとき，固体は氷のように浮く．(注意：教科書 p.990, 問題 23.2)

   No. Since $dp/dT > 0$, the density of solid I_2 is greater than the density of liquid I_2.

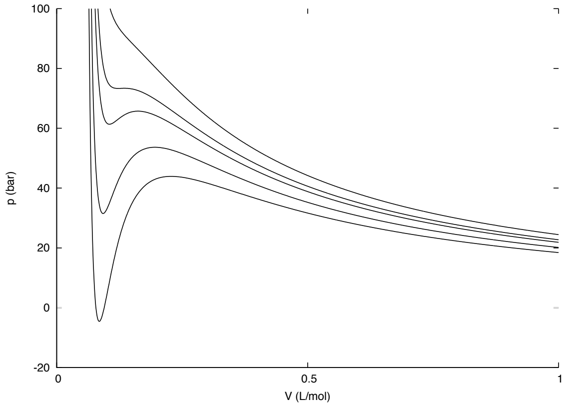
   (c) 1 成分系の気液共存状態の自由度は 1 である．臨界点では気体と液体の差異がなくなり，1 相しか存在しない．したがって，自由度は 2 になる．

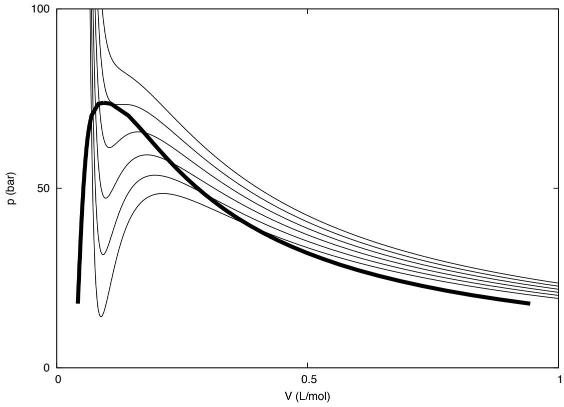
   No. The critical point is a special case of the vapor-liquid coexistence, so the number of the degree of freedom is 0.

2. 水の通常沸点 373 K における dT/dp を求めよ．沸点での蒸発熱は $\Delta H = 41$ kJ/mol, 沸点での水の密度は 1 g cm^{-3}, 水蒸気のモル体積は $V = RT/p$ で計算すればよい．$R = 8.3$ J/(K mol), $p = 10^5$ Pa.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\overline{V_g}}{\Delta\overline{H}} = \frac{RT^2}{p\Delta\overline{H}} = 28 \text{ K/bar.}$$

3. p-V 平面での二酸化炭素の等温線を再現するようなパラメータ a, b を用いて，ファン・デル・ワールス状態方程式をグラフにすると以下のようになる．等温線の温度は，328, 308, 298, 278, 258 K である．マクスウェルの等面積則を用い（目分量でよい），各温度での蒸気圧を見積もり，水平線を引き，グラフ上にドーム型の相図を描け．臨界点を示すこと．





4. Gibbs-Duhem 式 $d\mu = \bar{V}dp - \bar{S}dT$ から，マクスウェルの等面積則を導け．

   From $d\mu = \overline{V}dp$, $\int_1^2 d\mu = \int_1^2 V dp$. Let 1 and 2 be the liquid and the vapor phases at equilibrium. Then the left-hand side is $\int_1^2 d\mu = \mu_2 - \mu_1 = 0$, because $\mu_1 = \mu_2$ at phase equilibrium. The right-hand side will be after integration by parts

$$\int_1^2 V dp = [pV]_1^2 - \int_1^2 pdV = [V_2 - V_1]p^{\mathrm{eq}} - \int_1^2 pdV.$$

   (p^{eq} is the equilibrium pressure $p_1 = p_2 = \mu^{\mathrm{eq}}$.) Thus,

$$\int_1^2 pdV = [V_2 - V_1]p^{\mathrm{eq}}.$$

   This is the Maxwell equal-area rule.

5. 臨界点では等温圧縮率が発散する．

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \to \infty$$

   このことを臨界点周りでの p のテイラー展開

$$p(V,T) = p_c + a(T - T_c) + b(T - T_c)^2 + c(T - T_c)(V - V_c) + d(V - V_c)^3 + \cdots$$

を用いて示せ.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = c(T - T_c) + 3d(V - V_c)^2 + \cdots$$

When $V = V_c$,

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{c(T - T_c)}$$

Thus as $T \to T_c$, κ diverges as $1/(T - T_c)$. This is a result of the mean-field theory.