

問題5 熱力学 (100点)

以下の問い (問1, 問2) に答えよ。

問1 ある仮想的な1成分物質の気化を考える。飽和蒸気圧曲線は、図1のようになる。この物質1モルの気相の状態方程式は、理想気体の状態方程式

$$PV_G = RT$$

に従う。ここで、 P は圧力、 V_G は気相のモル体積、 R は気体定数、 T は温度である。液相の状態方程式は、

$$PV_L = AT$$

に従う。ここで、 V_L は液相のモル体積である。 A は定数で、 $0 < A < R$ である。以下の設問(1)~(5)に答えよ。

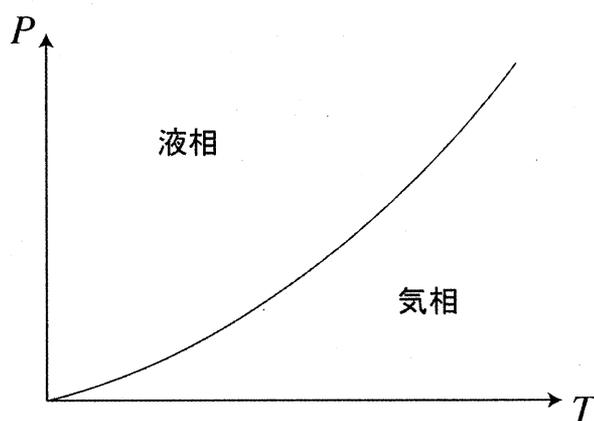


図1

- (1) 一般に、飽和蒸気圧曲線上では、温度と圧力は次の Clausius-Clapeyron の式に従う。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_G - S_L}{V_G - V_L}$$

ここで、 S_G は気相のモルエントロピー、 S_L は液相のモルエントロピーである。Clausius-Clapeyron の式を導出せよ。

- (2) Clausius-Clapeyron の式に基づき、 $P - T$ 空間で飽和蒸気圧曲線の傾きが正であることの理由を説明せよ。
- (3) この物質では、臨界点が存在しないことを示せ。
- (4) $P - T$ 空間で飽和蒸気圧曲線が図1のように下に凸となる条件を導け。ただし、 $S_G - S_L$ は温度と圧力に依らず一定とする。
- (5) この物質の分子量が18 g、気化熱が100℃で約540 cal/gと仮定したとき、これらの数値を用いて、設問(4)で導いた条件が満たされることを示せ。ただし、熱の仕事当量を4.2 J/calとする。

(次ページに続く)