

## 問題5 熱力学 (100点)

以下の問い (問1, 問2) に答えよ。

問1 ギブズの自由エネルギー, エンタルピー, エントロピー, 温度, 圧力, 体積をそれぞれ  $G, H, S, T, P, V$  とする。以下の設問 (1) ~ (5) に答えよ。

(1) ギブズの自由エネルギー  $G = H - TS$  を温度と圧力の関数として, その全微分を  $S, T, P, V$  を用いて表せ。

(2) ギブズの自由エネルギーからマックスウェルの関係式を1つ求めよ。

(3) エンタルピーはギブズの自由エネルギーを用いて以下のように表せることを示せ。

$$H = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right]_P$$

(4) ある物質に対して圧力一定の条件下で温度を増加させたところ, ある温度で A 相から B 相へ1次の相転移がおきた。A相とB相のどちらのエントロピーが大きいか。また, その理由を横軸  $T$ , 縦軸  $G$  の図を書いて説明せよ。

(5) 2次の相転移で定圧熱容量が不連続になる場合を考える。 $P - T$ 面上での相境界線の勾配は, 定圧熱容量の変化量  $\Delta C_p$  と熱膨張率の変化量  $\Delta \alpha$  を用いて以下の式で表せることを示せ。相境界上では二相のエントロピーが等しくなることを用いよ。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV \Delta \alpha}$$

(次ページに続く)