

(問題5の続き)

問2 等方的で一様な物質が物質を変えずに準静的な変化をするとき、内部エネルギー U の変化は $dU = T dS - P dV$ で表される。以下の設問(1)~(3)に答えよ。

- (1) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ と $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ をそれぞれ T, P のうち適切なものを使い表せ。
- (2) $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ と $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ をそれぞれ C_V, T, P のうち適切なものを使い表せ。 C_V は定積熱容量とする。
- (3) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を T, P, V のうち適切なものを使い表せ。(ヒント: 導出にはマックスウェルの関係式の一つを用いる)

問3 図2は蒸気圧曲線を示す。圧力 P_c 、温度 T_c において、すべてが液相となった状態を C_L 、すべてが気相となった状態を C_G とする。以下の設問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 物質質量、温度を変えずに準静的に状態 **A** から状態 **B** に移行すると液相から気相への相転移が起こる。このとき横軸に体積 V をとると、圧力 P 、ヘルムホルツの自由エネルギー F 、ギブスの自由エネルギー G は、それぞれどのようなグラフとして表されるか。3つのグラフのおおよその形状を描け。相転移直前の体積 (V_L とする) と相転移が終了した直後の体積 (V_G とする) が異なることに注意して描くこと。 $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ がどのような熱力学量で表されるか考えて描くと良い。

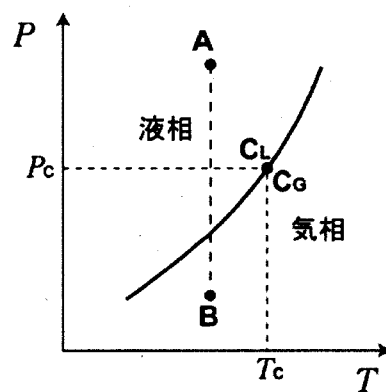


図2

- (2) C_L における内部エネルギー、エンタルピーをそれぞれ U_L, H_L とし、 C_G における内部エネルギー、エンタルピーをそれぞれ U_G, H_G とする。 $U_G - U_L$ と $H_G - H_L$ の大きさを比較せよ。両者に差があるとしたら何によるものか簡潔に述べよ。
- (3) C_G と C_L のエントロピーの差 $\Delta S = S_G - S_L$ を、 $U_L, U_G, H_L, H_G, P_c, T_c$ のうち適切なものを使い表せ。
- (4) 圧力 P_c 、温度 T_c における蒸気圧曲線の傾き $\frac{dP}{dT}$ を $P_c, T_c, \Delta V = V_G - V_L, \Delta U = U_G - U_L, \Delta H = H_G - H_L$ のうち適切なものを使い表せ。導出過程も書くこと。