

(問題 5 の続き)

- (6) 実際の気体では状態方程式が理想気体と少しずれる。実在気体のモデル方程式の一つである Redlich-Kwong の状態方程式

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{T^{1/2} V(V + nb)}$$

と定積熱容量

$$C_V = 3n \left[R + \frac{a}{4bT^{3/2}} \ln \left(1 + \frac{nb}{V} \right) \right]$$

は関係式 (iv) を満たしている。ここで、 a, b は定数である。このような状態方程式と定積熱容量を持つ気体のエントロピー $S(T, V)$ を求めよ。ただし、温度 T_0 、体積 V_0 におけるエントロピーを S_0 とせよ。

問 2 ある固体の純物質をある圧力において加熱したところ、最初の温度 T_1 では相 A で、温度 T_K において相 A から相 B に相転移し、最後の温度 T_2 においては相 B だった。このときのギブズの自由エネルギーは、温度の関数として図 1 のようになっている。2 つの線は相 A もしくは相 B のギブズの自由エネルギーを表している。このとき以下の設問 (1) ~ (4) に答えよ。

- (1) 図の実線と破線のうちどちらが相 A のギブズの自由エネルギー G_A でどちらが相 B のギブズの自由エネルギー G_B か答えよ。また、そう判断した理由も述べよ。
- (2) ギブズの自由エネルギーの温度に対する傾き $(\partial G / \partial T)_P$ は何の物理量に対応するか答えよ。
- (3) 相 A から相 B への転移は発熱変化か、それとも吸熱変化か答えよ。また、そう判断した理由も述べよ。
- (4) $(\partial^2 G / \partial T^2)_P < 0$ となることから、ギブズの自由エネルギーを表す曲線は温度に対して上に凸になっている。 $(\partial^2 G / \partial T^2)_P$ は何の物理量の組み合わせに対応するか答えよ。また、 $(\partial^2 G / \partial T^2)_P < 0$ となることはどのような議論から導かれるか、議論のあらすじを答えよ。一文程度の短いあらすじでかまわないが、長めに書いてもよい。

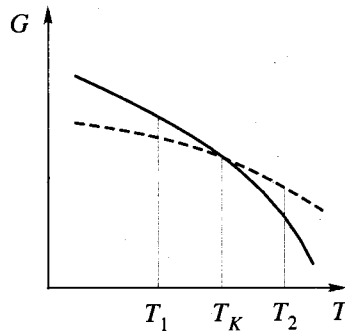


図 1 定圧条件で相転移点 T_K 付近のギブズの自由エネルギーの温度依存性。実線と破線のいずれか一方が相 A の、他方が相 B のギブズの自由エネルギーを表す。