

11.16/2015 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

1. 自分で参考書として購入した本の例題で、(i)与えられた  $P-T$  の平衡曲線の式から相図を描く問題で、自分の描いた図と解答が一致しない。何処が間違っているのか教えてほしい。(ii)比熱  $C_p - C_v$  を熱膨張係数と圧縮率を用いて表わせ ( $P, T, V$  の関係式で表わせ) という問題で、解答ではエントロピーの式から始めているが、一般的にどの熱力学関数を用いて式の変形・誘導をしていけばよいかわからない。
2. 授業で今習っているところで、二つの物質が混じり合う、混じり合わない、の説明に *Gibbs* の自由エネルギー変化を表わす式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  が用いられ、よく混じる場合の説明は理解できたが、混じり合わない場合の説明が自分ではまだ理解できていないので、教えてほしい。

回答内容

1. (i)の解答の相図は縦軸に  $T$ 、横軸に  $P$  をとって描かれていた (普通はその逆が多い)。解答の図では、複数の平衡曲線のうちの一本は、外挿すると明らかに両軸の交点より下で  $T$ -軸と交差する (負の温度) ように描かれていたが、学生は何度検討してもその曲線は原点より上で  $T$ -軸と交差する (正の温度)、という。負の温度というのは考えられないので、解答が間違っているのかもしれないと思いつながら、学生の描いた図をよく見ると、学生は軸の交点を  $(0, 0)$  にとって描いていたのに対して、解答では  $(0, \approx 60\text{K})$  を座標原点にして描いてあった。したがって相図としては学生の描いた図は正しかった。

曲線を描く上で *Mathematica* が便利で、私もよく使っていることなど、少し話しておいた。

(ii) 初めて学修相談に来た学生であったので、8つの熱力学関数とそれを記述する2つの変数との関係について、内部エネルギー  $U(S, V)$  を例に、それを  $U(T, V)$ 、 $U(T, P)$  などと表わす意味を説明した上で、偏微分係数の関係 (オイラーの連鎖式、*Maxwell* の関係式)、経路を指定した偏微分の意味と使い方など、覚えておけば便利なことをいくつか簡単に話した。

問題に解答するには、 $C_p$ 、 $C_v$  を熱力学変数を用いてどのように表わすかで、式の変形の仕方は変わってくる。例題の解答ではエントロピーを用いて  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$  と表わして、そこから式の変形を行っている。勿論、より一般的な定義  $C_p = (\partial H/\partial T)_p$  から始めてもよい、スタートの式が決まれば、それを  $P, T, V$

で表わす工夫をするが、オイラーの連鎖式、*Maxwell* の関係式、および  $P$ ,  $T$ ,  $V$  で定義される物性値を用いれば、大抵うまくいく、と回答。

2. 自然に起こる現象は  $\Delta G < 0$  の方向に進むが、それは簡単に言うと、2つの因子  $\Delta H$  と  $\Delta S$  の大きさに支配されている。2種の物質が混じり合う場合にはエントロピーは増大するので、 $\Delta G$  の正負は  $\Delta H$  の大きさに決まってくる。2つの物質を  $A$ ,  $B$  で表わすと、 $A-A$ ,  $B-B$  間の相互作用と比べて、 $A-B$  間の相互作用がより強く引力的であると、 $A$ ,  $B$  はよく混じり合い、より反発的であると混じり合わずに相分離すると考えてよい、と回答した。

(以上)