

問題 C-III

互いに接触しあいながら、相互に平衡を保って同時に存在することのできる物質の状態を、物質の種々の相という。相の数が 2 つ ($i = 1, 2$) の場合について、以下の問に答えよ。

- (1) Gibbs の自由エネルギー G の全微分式を熱力学変数の温度 T 、圧力 P 、粒子数 N_i を用いて表しなさい。ただし、ある相における化学ポテンシャルを $\mu_i(T, P)$ とする。
- (2) Gibbs の自由エネルギーは示量性変数としては粒子数を含むだけである。このことを考慮して、 $G = \sum \mu_i(T, P)N_i$ であることを示せ。
- (3) いま、ある温度 T と圧力 P のもとで、一種類の物質の液相と固相が平衡状態にあるとする。液相の粒子数を N_l 、固相の粒子数を N_s とし、系の粒子の総数 $N = N_l + N_s$ は一定である。平衡状態にあるとき、液相、固相の化学ポテンシャル、 $\mu_l(T, P)$ と $\mu_s(T, P)$ の関係を導け。
- (4) 1 つの相から他の相へ移るには、熱量の発生・吸収 (転移の潜熱) や体積の変化を伴う場合がある。相平衡の曲線に沿って温度とともに圧力がどのように変化するかを決定する関係式 (クラペイロン・クラジウスの式) を求めよ。
- (5) 0°C 、1 気圧のもとで氷の融解熱は 80cal/g である。また、水と氷の容積比は 1:1.091 である。融点の圧力変化の割合 (deg/Pa) を求めよ。(ただし、 $1\text{cal}=4.18\times 10^7\text{erg}$ 、 $1\text{dyn/cm}^2=0.1\text{N/m}^2=0.1\text{Pa(Pascal)}$ である、)

また、一つの相からある種の秩序が出来て他の相に転移する相転移が存在する。常磁性から強磁性への磁気転移はその一つの例である。相転移のおこる温度を転移点 (温度) と言う。強磁性体は転移点 T_c 以上の常磁性領域において磁化率 χ は Curie-Weiss の法則、

$$\chi = c/(T - T_c), (c \text{ は定数}) \quad (1)$$

に従うことが知られている。また、転移点付近では単位体積当たりの自由エネルギー $F(M, T)$ が磁化 M の関数として、

$$F(M, T) = F(0, T) - MH + \alpha(T)M^2/2! + \beta(T)M^4/4! + \dots \quad (2)$$

と展開できる。ただし、 H は弱い外部磁場である。以下の問に答えよ。

- (6) 常磁性 ($T > T_c$) では $M = \chi H$ である。また M^4 の項は無視できるとして、磁場 H が付加されている場合の平衡条件から $\alpha(T)$ を求めよ。
- (7) 転移点付近では $\alpha(T)$ は問 6 で求めた関係式が成り立つとする。また、 $\beta(T)$ は T_c 近傍では正の定数 $\beta(T_c)$ としてよい。このときの $F(M, T)$ の M に関する変化の様子を T_c の上下においてそれぞれ図示せよ。
- (8) $H = 0$ のとき、転移点 T_c 以下での自発磁化 M_s を求めよ。また、転移点付近の磁化 M_s の温度変化の様子を図示せよ。
- (9) $H = 0$ のとき、転移点付近でのエントロピー S と比熱 C をそれぞれ求め、その特徴を論ぜよ。