

1. (理想混合気体と混合のエントロピー) 温度 T 、圧力 p 、体積 V_1 の n_1 モルの理想気体と、同じ圧力、温度で、体積 V_2 の n_2 モルの別種類の理想気体を断熱的に混ぜ合わせ、体積 $V = V_1 + V_2$ の混合気体にしたときのエントロピーの増加を求めなさい。
2. (Helmholtz の自由エネルギーと平衡条件) 容積 V のシリンダーを壁で 2 つに仕切り、それぞれに n_1 モル、 n_2 モルの気体を入れる。この容器を温度 T の熱浴に浸し、壁の位置が自由に動くようにした時の平衡条件を求めよ。
3. (等温過程と自由エネルギー) シリンダーの中に van der Waals の状態方程式 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ に従う 1 モルの非理想気体を閉じ込め、温度 T の熱浴に接しながら等温的に体積を V_1 から V_2 にゆっくり膨張させる。この時、シリンダーの中の van der Waals 気体の Helmholtz 自由エネルギー ($F = U - TS$) の変化を計算しなさい。[ヒント: $dF = -SdT - pdV$]
4. (Legendre 変換) 1 変数関数 $f(x) = x^2 + x + 1$ の Legendre 変換 $\psi(v) = f(x) - vx$ を求めなさい。ここで v は曲線 $y = f(x)$ の接線の傾き $v = f'(x)$ 、 $\psi(v)$ はその y 切片を表す。また、求めた関数 $\psi(v)$ を逆 Legendre 変換すると元の関数 $f(x)$ が再構成されることを示せ。
5. (Legendre 変換と Maxwell の関係式) 熱力学第 1 法則、第 2 法則の微分形、 $dU = TdS - pdV$ とその Legendre 変換 $F = U - TS$ 、 $G = H - TS$ 、 $H = U + pV$ によって、4 つの Maxwell の関係式を導きなさい。また、その Maxwell の関係式を用いて、次の関係式を導きなさい。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (1)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (2)$$

6. (無限小サイクルを用いた Maxwell の関係式の導出) pV 図と TS 図に 2 つの定積線と 2 つの等温線からなる無限小スターリング・サイクルを描き、それぞれの図でサイクルで囲まれた領域の面積が等しいことを使って、Maxwell の関係式の 1 つ、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3)$$

を導出しなさい。

7. (化学ポテンシャルと Gibbs 自由エネルギー) Gibbs の自由エネルギー G を温度 T 、圧力 p 、と粒子数 N の関数としてみたとき、 G と N が示量変数、 T と p は示強変数であることから $G(T, p, \lambda N) = \lambda G(T, p, N)$ という関係が成り立つ。このスケール則と化学ポテンシャルの G を使った定義 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$ から $G = \mu N$ という関係があることを示せ。
8. (Gibbs-Duhem の関係式) G と U の関係より、

$$U = TS - pV + \mu N \quad (4)$$

となることを示し、この式と $dU = TdS - pdV + \mu dN$ より次の Gibbs-Duhem の関係式が成り立つことを示せ。

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0. \quad (5)$$

9. (化学ポテンシャルの微分) Gibbs-Duhem の関係式 (5) を用いて、化学ポテンシャル μ を (T, p) の関数としてその偏微分は

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S/N, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V/N, \quad (7)$$

となることを示しなさい。

10. (Helmholtz 自由エネルギーと化学ポテンシャル) 一粒子あたりの Helmholtz 自由エネルギーを $f = F/N$ は化学ポテンシャルのルジャンドル変換 $f = \mu - pv$ になっており

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = -p, \quad (8)$$

と表わされることを示しなさい。ここで、 $v = V/N$ は一粒子当たりの体積 (比容) を表わす。

11. (2 相平衡条件と Clapeyron-Clausius の公式) 同じ物質の 2 つの異なる相 (A 相と B 相) が平衡にあるときの条件は

$$\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)$$

で与えられる。この条件を保ちながら、温度を微小変化させた時の圧力変化率が

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{AB}}{T(v_A - v_B)} \quad (9)$$

で与えられることを Gibbs-Duhem の関係式 (5) を用いて示せ。ここで l_{AB} は相変化 $A \rightarrow B$ に伴って発生する 1 粒子当たりの潜熱、 v_A 、 v_B はそれぞれの相での粒子 1 個当たりの体積 (比容) を表す。

12. (Clapeyron-Clausius の公式の液相・気相平衡への応用) 上問で求めた 2 相平衡の Clapeyron-Clausius の公式を液相・気相平衡に用いる時、気体の比体積 (一粒子の占める体積) が液体のそれに比較して非常に大きいことから、後者を無視する近似が良く成り立つ。この近似の下で、気体の状態方程式を用いると、温度の微小変化に対し

$$\frac{dp}{dT} = \frac{lp}{RT^2} \quad (10)$$

が成り立つことを示せ。但し、ここで l は 1 モル当たりの気化熱である。この式を用いて、気圧が大気圧から 0.2 気圧下降した時の水の沸点の変化を計算しなさい。但し、1 気圧での水の沸点 100 での気化熱 540cal/g が一定だとして計算しなさい。

13. (van der Waals の状態方程式と Maxwell の等面積則) van der Waals の状態方程式 $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ は、低温においては圧力の減少にともなって密度が増大する不安定領域が存在するが、このとき系は気相と液相の 2 相に分離することによって平衡となると考えることができる。このときの 2 相平衡の条件は、 pV 図でこの状態方程式が描く等温曲線と直線 $p = p_{\text{eq}}$ によって囲まれた 2 つの領域の面積が等しくなるという幾何学的条件によって表される事を示せ。

14. (熱輻射と Stefan-Boltzmann 則) 物質粒子を取り除いた空洞は $N = 0$ であにかかわらず、壁から放出 (吸収) される電磁波 (熱輻射) によって満たされており、有限のエネルギー密度、圧力を持ち、壁と熱平衡にある。輻射 (電磁波) の法則より熱輻射の圧力とそのエネルギー密度 $u = U/V$ の間には $p = u/3$ という関係がある。 p も u も温度 T だけの関数でなければならないことから、この関係と Gibbs-Duhem の関係式 (5) を用いると Stefan-Boltzmann 則

$$u = \sigma T^4$$

が導かれることを示しなさい。ここで、 σ はある正の定数を表す。また、この結果と Gibbs-Duhem の関係式 (5) から熱輻射のエントロピー密度 $s = S/V$ が

$$s = \frac{4}{3}\sigma T^3$$

で与えられることを示しなさい。

15. (総合問題) カルノー・サイクルを逆運転して得られる最大効率の理想的なヒート・ポンプを考える。このヒート・ポンプを冷房機として使用し、おなじ電力を熱に変える電熱器を同時に使用したとき部屋の温度は上がるか下がるか? ただし部屋は断熱壁によっておおわれ、熱の出入りはヒート・ポンプと電熱器による意外にないとする。もし、答えが条件によって異なる場合はその条件を示しなさい。[ヒント: 答えは、部屋の温度と外気の温度の比の値に依存する。]