

問題6 熱力学 (100点)

孤立系が、ある状態変数の値のもとで安定平衡であるとき、エントロピーは極大値をとる。また、系が非平衡状態から安定平衡状態に移る際には、系のエントロピーは増加する。以下の問い(問1～問5)に答えよ。ただし、エントロピーを  $S$ 、体積を  $V$ 、分子数を  $N$ 、温度を  $T$ 、圧力を  $P$ 、化学ポテンシャルを  $\mu$  とする。

問1 一般に、1成分系の内部エネルギー  $E$  の微分形式は、

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (a)$$

と表される。以下の設問(1)および(2)に答えよ。

(1) 式(a)と同様に、Gibbsの自由エネルギー  $G$  を微分形式で示せ。

(2) 次の関係式が成り立つことを示せ。

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} \quad (b)$$

問2 下の図のように断熱壁に囲まれて外部との間で物質の出入りのない体積一定の箱の中に1成分の2つの相、相1と相2が接している系を考える。

相1	相2
$E_1 \quad S_1 \quad V_1 \quad N_1$	$E_2 \quad S_2 \quad V_2 \quad N_2$
$T_1 \quad P_1 \quad \mu_1$	$T_2 \quad P_2 \quad \mu_2$

断熱壁

この系が安定平衡である条件は

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (c)$$

である。以下の設問(1)～(3)に答えよ。

(1)  $S_1$  を  $E_1, V_1, N_1$  の関数と見なして、全微分形式で表せ。

(2) 系全体の体積が一定であることにより、体積  $V_1$  と  $V_2$  の微小な変化  $dV_1$  と  $dV_2$  の関係を表せ。

(3) 各相での内部エネルギー、体積、分子数の微小な変化に対して系のエントロピーが極値をとる条件は式(c)で与えられることを示せ。

(次ページに続く)