

2.(等温過程と自由エネルギー)

温度一定の場合、Helmholtz 自由エネルギーの微分形式は

$$dF = -SdT - pdV = -pdV$$

であるから、与えられた van der Waals の状態方程式から自由エネルギーの変化 ΔF は

$$\begin{aligned}\Delta F &= - \int pdV = - \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV \\ &= -RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b} + a \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)\end{aligned}$$

5.(Legendre 変換と Maxwell の関係式)

訂正：問題文中の (3) 式が間違っていましたので、解答例のように訂正してください。

熱力学第一法則、第二法則の微分形 $dU = TdS - pdV$ より

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \\ \therefore T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S\end{aligned}$$

一般の熱力学の系で、相転移点以外では2階微分可能であるため、

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

が成り立つので

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

以下同様の手順を踏む。

Legendre 変換 $F = U - TS$ より

$$\begin{aligned}dF &= dU - d(TS) = -pdV - SdT = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \\ \therefore -p &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T\end{aligned}$$

Legendre 変換 $H = U + pV$ より

$$\begin{aligned}dH &= dU + d(pV) = TdS + Vdp = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \\ \therefore T &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S\end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

Legendre 変換 $G = H - TS$ より

$$dG = dH - d(TS) = -SdT + Vdp = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\therefore -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$\therefore \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

次に、 $U = TS + F$ の関係式の両辺を V で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

ここで 2 番目の等号にかけて Maxwell の関係式を用いた。

各熱力学関数の引数が何であるのかに注意して以下同様に行う。

$H = U + pV$ の関係式の両辺を p で偏微分すると

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

$G = H - TS$ の関係式の両辺を p で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_S = -S \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_S + V = -S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p + V$$

12. (Clapeyron-Clausius の公式の液相・気相平衡への応用)

液体の比体積を v_A 、気体の比体積を v_B とすると考える関係式は、

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

気体の粒子数を N 、アヴォガドロ数を N_A とすると理想気体の状態方程式は

$$pV = \frac{N}{N_A} RT$$

気化に伴い発生する潜熱の最大値が気化熱 $l = -l_{AB}N_A$ であり $v_B = V/N$ として

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-(l_{AB}N_A)p}{RT^2} = \frac{lp}{RT^2}$$

(液相から気相への変化では吸熱が起こるので潜熱は $l_{AB} < 0$ であることに注意)

次にこの式を水の沸点の変化の計算に応用する。

$$\frac{dp}{p} = \frac{l dT}{RT^2}$$

と変形して、積分すると

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{l}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$p_2 = 0.7$, T_2 : 求める変化後の値

$p_1 = 1.0$, $T_1 = 373$

1cal = 4.19J と 1mol の水は 18g であることを用いて次元をあわせて計算すると、

$$T_2 = \frac{T_1 l}{l - T_1 R \ln(p_2/p_1)} = 363[\text{K}]$$

従って気圧が 0.3 気圧下降した場合、水の沸点は 10[K] 低くなる。

計算するにあたり次のことに注意すること。

テーラー展開	$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots + (-1)^{n-1} \frac{x^n}{n} + \dots$	$(-1 < x \leq 1)$
--------	---	-------------------

を用いて展開した場合、 x (この問題では $p_1 - p_2$) が微小でない限り x の 2 次以上の項も考慮に入れなければならない。

15.(熱輻射と Stefan-Boltzmann 則)

粒子数が $N = 0$ であることから Gibbs-Duhem の関係式は $SdT - Vdp = 0$ となる。

ここで $s = S/V$ 、 $u = U/V$ なので問題文中 (5) 式とあわせて

$$dp = sdT$$

$$u = Ts - p$$

$p(T) = u(T)/3$ の関係から $\frac{4u}{3} = Ts$ であるので

$$\frac{du}{u} = \frac{4dT}{T} \quad \therefore u = \sigma T^4$$

またエントロピー密度は

$$s = \frac{dp}{dT} = \frac{1}{3} \frac{du}{dT} = \frac{4}{3} \sigma T^3$$