

演習 3

1. ヘルムホルツ自由エネルギー A , ギブズ自由エネルギー G の定義を記せ. これらと同様に U, S の定義を記すことはできるか.

$A = U - TS, G = U - TS + pV$. U は第一法則, S (と T) は第二法則が定める状態関数であり, A, G よりも基本的な状態関数であり, A, G と同様の定義はない.

2. 3成分開放系 (例えば水+エタノールに二酸化炭素が溶解した液体) における dS, dA, dG を与える一般式を記せ. ただし, 3成分の分子数を N_1, N_2, N_3 とする.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu_1}{T}dN_1 - \frac{\mu_2}{T}dN_2 - \frac{\mu_3}{T}dN_3 \\ dA &= -SdT - pdV + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \mu_3dN_3 \\ dG &= -SdT + Vdp + \mu_1dN_1 + \mu_2dN_2 + \mu_3dN_3 \end{aligned}$$

3. 上の例で成分 1 の化学ポテンシャル μ_1 を U, A, G, S の偏微分を用いて 4 種類の方法で記せ. それぞれの場合でどの変数を固定するかを明示すること.

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S,V,N_2,N_3} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_1} \right)_{T,V,N_2,N_3} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T,p,N_2,N_3} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_1} \right)_{U,V,N_2,N_3}$$

4. 以下の条件で起こる自発変化について成立する熱力学の不等式を示せ.

- (a) T, V 一定の条件
 (b) T, p 一定の条件
 (c) 断熱条件 (体積は変化してもよい)

$$(a) \Delta A \leq 0 \quad (b) \Delta G \leq 0 \quad (c) \Delta S \geq 0$$

5. 3 mol のベンゼンが沸点 80.1°C で気化するときのエントロピー変化を求めよ. ベンゼンの蒸発熱は 30.8 kJ/mol .

$$\begin{aligned} \Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 \text{ at the boiling point. So } \Delta S &= \Delta H/T = 3 \text{ mol} \times (30.8 \text{ kJ/mol}) / (353.25 \text{ K}). \\ \Delta S &= 262 \text{ J/K}. \end{aligned}$$

6. 上の問題で液体のベンゼンの微視的状态数を W_1 , 気体のベンゼンの微視的状态数を W_2 とすると W_2 は W_1 の何倍か?

$$\begin{aligned} \Delta S = k \ln(W_2/W_1). \quad W_2/W_1 &= \exp(\Delta S/k) = \exp[(262 \text{ J/K}) / (1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K})] = \\ &= \exp(1.90 \times 10^{25}) = 10^{0.825 \times 10^{25}}. \end{aligned}$$