

[注意事項] よく読んだ上で解答を始めること

1. 学生証を机に提示のこと. 鉛筆 (シャープペンシル), 消しゴム, 時計のみ使用可で, 筆箱, 関数電卓, 定規は使用不可. 携帯電話は電源をオフにして鞆の底にしまうこと. 鞆はチャックをしめて, 椅子ではなく床におくこと. 不正行為には罰則が課される.
2. 解答時間は 12:15 まで. 11:25 から途中退室を認める. 11:25 以降はトイレ等の一時退室を認めない.
3. 答案用紙 4 枚全てに記名のこと. 答案用紙が足りなければ挙手のこと. 未使用答案用紙も提出のこと. 用紙右上に 1/4, 2/4, ... のように計何枚中何枚目かを明記のこと.
4. ある問題の解答において導いた数式や証明済事項は, 他の問題の解答において, 証明を繰り返すことなく自由に用いてよいが, 必ず式番号などを引用のこと. 独立採点とするので, 問題文中の数式も用いてよいが, 数式引用の際は, 問題文中の式番号と答案中の式番号を区別のこと.
5. 「どの公式をどこでどのように用いたのか」など, 考え方の筋道や式変形の根拠を, 論理的かつ正確に略さず記述のこと. 日本語での説明中に数式を挿入する形で解答のこと. おかれている仮定 (題意) に注意しながら計算のこと. 記号の誤用からは減点する.
6. 下添え字の変数は, 偏微分の演算において, その変数を固定することを意味する.
7. 以下の問題で, U は内部エネルギー, F は自由エネルギー, H はエンタルピー, G は自由エンタルピー, T は絶対温度, p は圧力, V は容積 (体積), S は可逆過程におけるエントロピー, n はモル数 (物質質量), μ は化学ポテンシャルである.
これら以外の記号を用いる場合は, 説明を省かないこと.

問 1. [計 46 点] 開いた系の準静的な可逆過程を記述する数式を整理したい.

- (1) [7 点] モル数が一定の系 (閉じた系) ならば, 次式 (A) が成立する (既知 (導出不要)).

$$dG = -SdT + Vdp \quad (A)$$

このとき, 化学ポテンシャルの定義式と上式 (A) を用いて, 次式 (B) を導け.

$$nd\mu = -SdT + Vdp \quad (B)$$

- (2) [3 点] 次式を導け. ただし, 上式 (B) が開いた系においても成立するとしてよい.

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad (C)$$

- (3) [21 点] 次式をそれぞれ導け.

(注意) F, H, G の定義式は既知としてよい. Legendre 変換を使う必要はない.

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (D)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad (E)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (F)$$

(4) [7点] 次式を導け. (注意) 根拠を丁寧に正確に述べよ.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} \quad (\text{G})$$

(5) [8点] 次式を導け. (注意) 添え字.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,n} \quad (\text{H})$$

問2. [計 24点] 開いた系の準静的な不可逆過程が進む方向を突き詰めたい.

(1) [3点, 答えのみでよい] 外界から系への微小な入熱を $d'Q$ とする. ここで, 熱力学第二法則, すなわち, $d'Q$ と TdS の大小関係を表現する不等式を書き下せ.

(2) [8点] 次式を導け. (ヒント) 問1.

$$dU \leq TdS - pdV + \mu dn \quad (\text{I})$$

(3) [13点, 全問答えのみでよい] $dU = dV = dn = 0$ が成立する場合を考える.

(a) 上式 (I) は

$$TdS \geq 0 \quad (\text{J})$$

となるが, 「ある理由」によって, エントロピー増大則

$$dS \geq 0 \quad (\text{K})$$

が導かれる. 「ある理由」とは何かを, 10文字程度で簡潔に述べよ.

(b) 2次元平面の縦軸に S を, 横軸に何らかの状態変数をそれぞれとり, 第一象限に上式 (K) すなわち S のふるまいを図示せよ. (注意1) 状態変数は具体的に指定しなくともよい. (注意2) 精密な図でなくとも, 重要な特徴が示されていればよい.

(c) (b) で描いたグラフ中に, (i) 過程の進行方向を示す矢印を“複数個”記入し, (ii) 熱力学的平衡状態, すなわち, どこで過程が終了したのかを記入せよ.

問3. [計 30点] 全体系 C が, 透熱剛体壁 (境界) で囲まれており, 外界から隔離されている. C は, ある熱力学的平衡状態にある部分系 A と, 別の熱力学的平衡状態にある部分系 B からなる. A と B の境界に可動透熱膜を置くと, 過程が始まる. やがて, C は熱力学的平衡状態に至り, 過程が終わる. 絶対温度は至るところで (外界, 境界, 系 A , B , C のいずれも), 等しい定数であるとする. 下添え字 A, B, C は, それぞれ, 系 A , 系 B , 系 C を意味する.

(1) [3点, 答えのみでよい] 系 C が熱力学的平衡状態に至ったならば, F_C はどのような値を取るか. 5文字程度で簡潔に述べよ.

(2) [3点, 答えのみでよい] F_C を F_A と F_B を用いて表せ.

(3) [3点, 答えのみでよい] F_A と F_B それぞれの自然な独立変数を選べ.

(4) [6点] F_C が V_A と n_A だけに依存すること, すなわち, 次式を示せ.

$$F_C = F_C(V_A, n_A) \quad (\text{L})$$

(5) [15点] 以上を道具にして, 次式を導け. (注意) 添え字. (ヒント) 問1.

$$p_A = p_B \quad (\text{M})$$

以上