

(問題6の続き)

問2 ギブスの自由エネルギーは $G = U + pV - TS$ と定義される。以下の設問(a)~(c)に答えよ。

- (a) 熱力学の恒等式 ($dU = TdS - pdV$) と、 G の全微分を組み合わせることによって、閉鎖系におけるギブスの自由エネルギーの微小変量 (dG) が以下の式で表わされることを示せ。

$$dG = Vdp - SdT$$

- (b) ギブスの自由エネルギーを温度と圧力の関数とし、マクスウェルの関係式を導け。

- (c) 吸収する熱量 $d'Q$ とそれに伴うエントロピーの変化量 dS 、そのときの温度 T の間には $\frac{d'Q}{T} \leq dS$ の関係が成り立つ。等号は可逆変化、不等号は不可逆変化のときに成り立つ。これを用いて、等温定圧の系での不可逆変化ではギブスの自由エネルギーが必ず減少することを説明せよ。

問3 エンタルピーは $H = U + pV$ と定義される。 H はギブスの自由エネルギー G を用いて以下のように表現されることを示せ。

$$H = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p$$