１４．状態が(V，p)図に表わされる系のエントロピー

(79)

(80)

(81)

(82)

完全微分

(83)

全微分

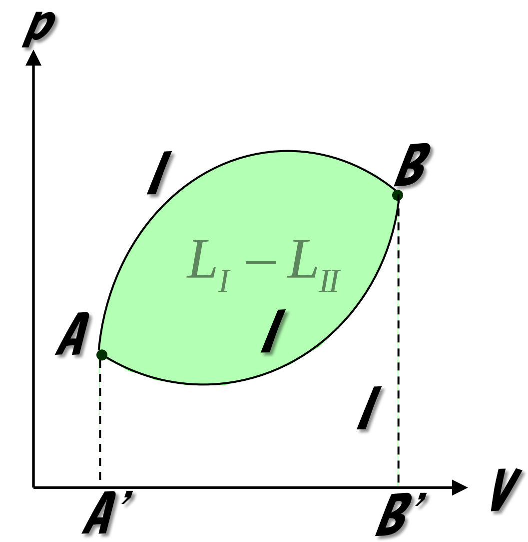
一般に$z(x,\ y)$がある領域で微分可能なとき，その全微分は，

$$\mathrm{d}z(x, y) = \frac{\partial z}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial z}{\partial y}\mathrm{d}y$$

- ■　ある領域において，$\dfrac{\partial z}{\partial x}, \dfrac{\partial z}{\partial y}$ が存在してかつ連続ならば，zはその領域に
　おいて微分可能である．
- ■　ある領域において，$\dfrac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \dfrac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$ が連続ならばその領域で $\dfrac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \dfrac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$

$$\oint \mathrm{d}z = 0$$

■　エントロピーと熱量の積分経路依存性



経路によって積分値が異なる

■ $\mathrm{d}'Q$, $\mathrm{d}S$ の表式

● 1モルの理想気体

$$\mathrm{d}'Q = C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$$

(84)

→ 完全微分ではない

(85)

→ 完全微分

(86)

(87)

● 一般の場合

(80)

(83) より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (88)$$

の場合

理想気体のエネルギーは温度のみの関数で，体積によらない

● **变数变换：** $(T,V)\to(T,p)$

$$\mathrm{d}'Q=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}S=\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}T+\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]\mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=-p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (89)$$

● **变数变换：** $(T,V)\to(p,V)$

$$d'Q = dU + p dV$$

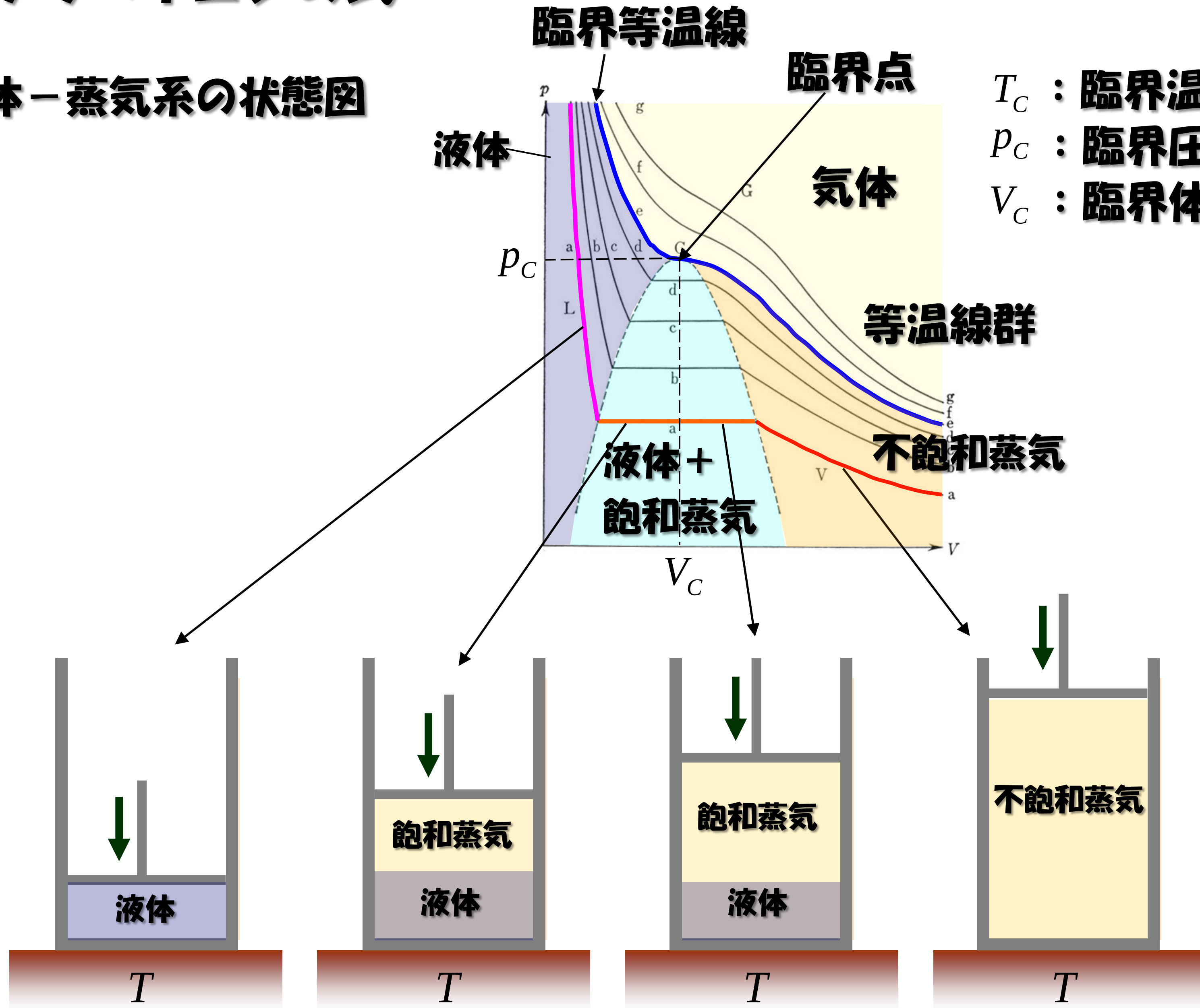
$$\frac{-1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V+\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial p}=\frac{-1}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial p\partial V}+\frac{1}{T}-\frac{p}{T^2}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

$$T=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V-\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \qquad (90)$$

15. クラペイロンの式

■　液体−蒸気系の状態図

T_C ：臨界温度
p_C ：臨界圧力
V_C ：臨界体積

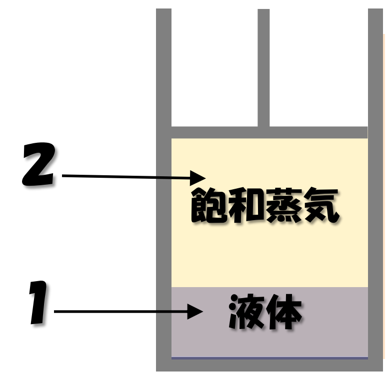


■ クラペイロンの式

m_1, m_2 ：液体と蒸気の質量

u_1, u_2 ：液体と蒸気の単位質量当たりのエネル

v_1, v_2 ：液体と蒸気の単位質量当たりの体積



	前			後		
	質量	体積	エネルギー	質量	体積	エネルギー
液体	m_1	$m_1 v_1$	$m_1 u_1$	$m_1 - \mathrm{d}m$	$(m_1 - \mathrm{d}m)v_1$	$(m_1 - \mathrm{d}m)u_1$
蒸気	m_2	$m_2 v_2$	$m_2 u_2$	$m_2 + \mathrm{d}m$	$(m_2 + \mathrm{d}m)v_2$	$(m_2 + \mathrm{d}m)u_2$
液体 ＋ 蒸気						

(91)

(92)

(93)

λ ：単位質量の液体を温度一定で蒸発させるのに必要な熱量

－蒸発の潜熱－

(91)，(92) より (93)

(88) より

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} \qquad (94)$$

クラペイロンの式

λ ：蒸発の潜熱

■ クラペイロンの式の応用－沸点での水蒸気の $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ －

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}$$

$$\lambda = 540\ cal/g = 2260 \times 10^7\ erg/g$$

$$v_2 = 1677\ cc/g,\ v_1 = 1.043\ cc/g$$

$$T = 373.1\ K$$

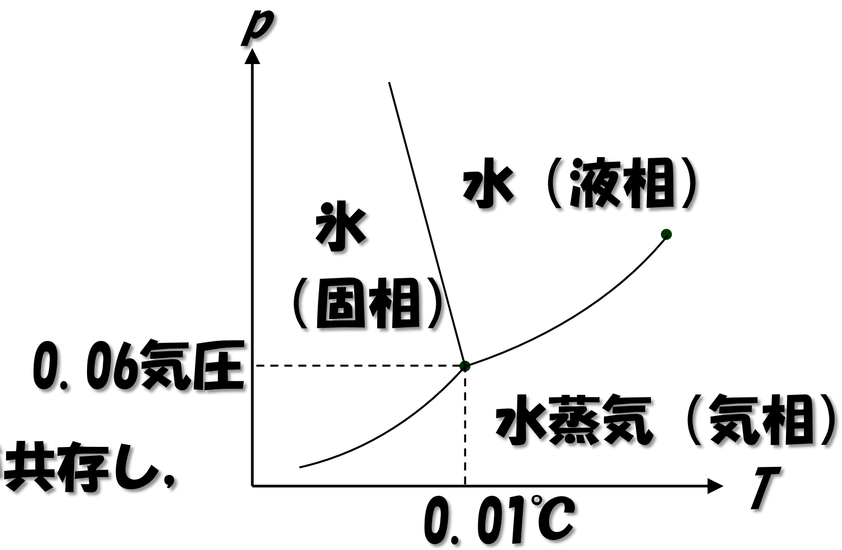
● 近似

1グラムの蒸気 **(95)**

(96)

(97) ➡

(98)



● 固体の融解－固体－液体系－
固体が融解するとき，固体と液体が共存し，
クラペイロンの式が成り立つ

氷-水の系

$$\lambda = 80\ cal/g = 335\times10^{7}\ erg/g \qquad T = 273.1\ K$$

$$v_1 = 1.0907\ cc/g,\ v_2 = 1.00013\ cc/g$$

圧力が134気圧増すと氷の融点は1℃下がる
圧力が増加すると氷の融点は下がる！