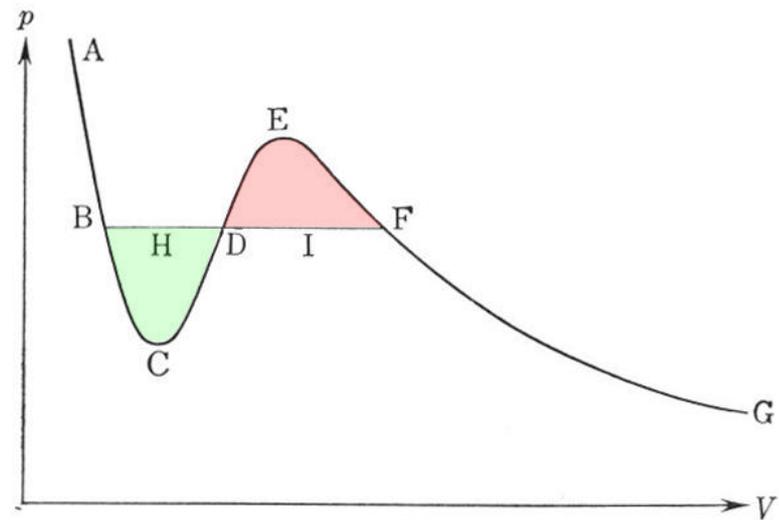


# ■マクスウェルの規則

ファン=デル=ワールス方程式は一様な状態を記述する

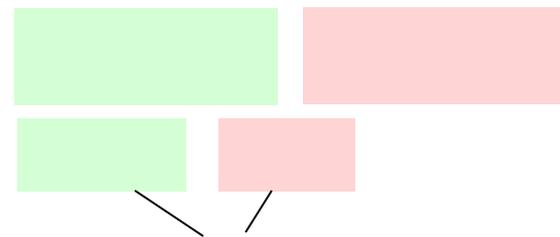


蒸気 (GF) から液体 (BA) へ連続的に移行  
ただし、FEDCBは不安定な状態 →



## ●可逆等温サイクル過程での仕事

## ●可逆等温サイクルBCDEFIDHB



一方、可逆サイクルでは



マクスウェルの規則

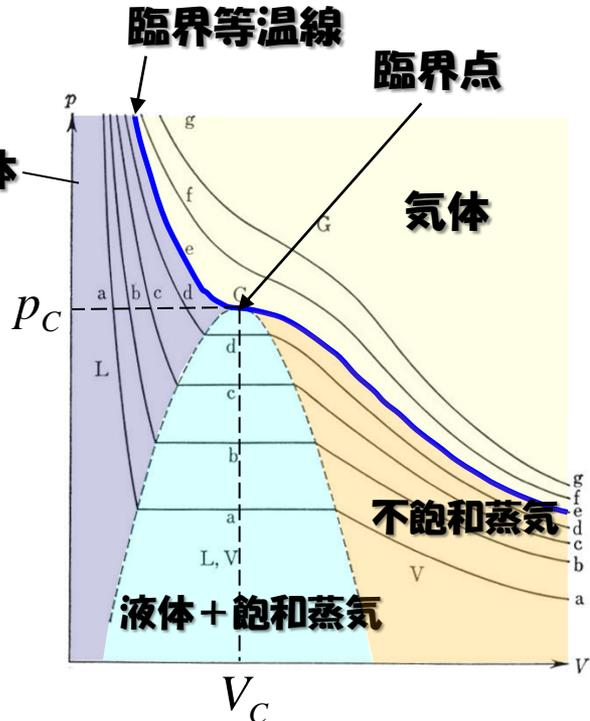
# ■臨界状態と対応状態方程式

臨界点は等温線の変曲点 (1モルの場合)

$$p_c V_c^3 - (p_c b + RT_c) V_c^2 + a V_c - ab = 0$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{p_c}; \quad 3V_c^2 = \frac{a}{p_c}; \quad 3V_c = \frac{p_c b + RT_c}{p_c}$$

(100)



$T_c$  : 臨界温度  
 $p_c$  : 臨界圧力  
 $V_c$  : 臨界体積



(101)

ファン=デル=ワールスの対応状態方程式

# ■ファン=テル=ワールス方程式に従う気体のエントロピー

1モルの気体

(102)

(88) より



(103)

定積モル比熱が一定と仮定

(104)

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T}(dU + pdV)$$

(105)

● 断熱過程（等エントロピー過程）

(106)

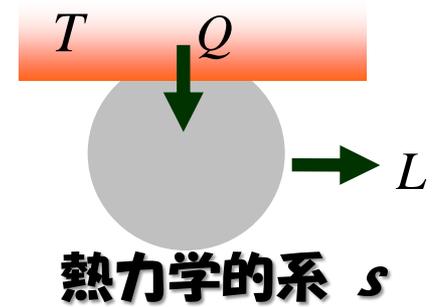
	ファン=デル=ワールズ方程式 に従う気体	理想気体
状態方程式	$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$	$pV = RT$
エントロピー		
断熱過程の式		

# 第V章 熱力学ポテンシャル

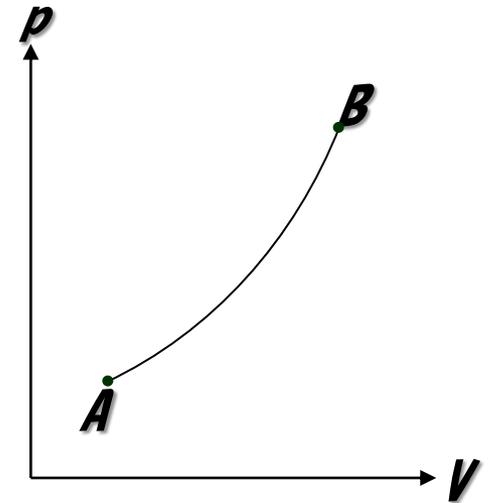
## 17. 自由エネルギー (ヘルムホルツの自由エネルギー)

(108)

式 (73) より



(109)

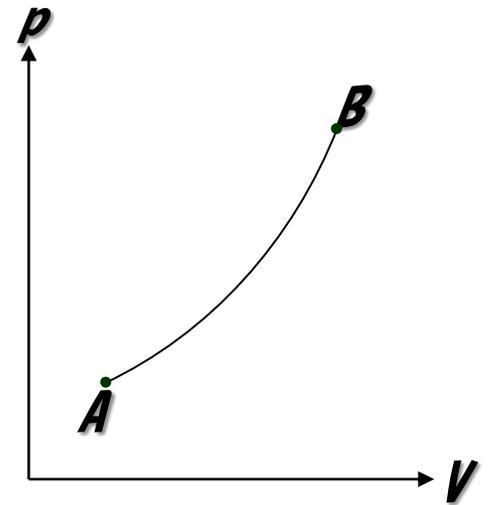


$$L \leq -\Delta U + T\{S(B) - S(A)\}$$

(112)

$$F = U - TS$$

(111)



**A→Bが可逆過程：**

**A→Bが不可逆過程：**

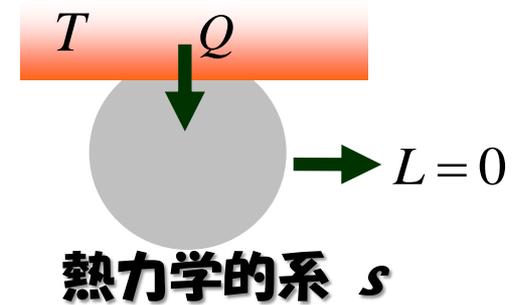
**力学的な系：**

**(107)**

**熱力学的な系：**

**(112)**

●仕事  $L=0$  の場合（等積の場合）



(113)

系が温度 $T$ の外界と熱的接触をもち、また力学的には孤立していて、外部に仕事をする事がないとすれば、



自由エネルギーが最小値をとっていれば、

定積であれば  $L=0$  なので、

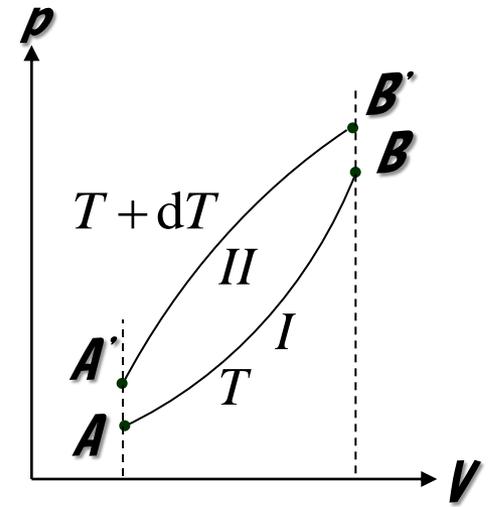


# ●ファント=ホッフの等積式

等温過程 I :  $T \quad A \rightarrow B$

等温過程 II :  $T + dT \quad A' \rightarrow B'$

無限小過程 (等積過程) :  $A \rightarrow A', \quad B \rightarrow B'$



(112) より

(114)



(115)

**一方**

**両辺の微分をとると**

**(116)**

**$A \rightarrow A'$  の無限小過程では  $d'L=0$  なので**

$$d'Q_A = dU(A)$$

**← (72) より**



**同様に**

**(115) から**



**(117)**

**ファント=ホッフの等積式**

●無限小・等温・可逆過程： $V \rightarrow V + dV$

$$d' L = p dV$$



(118)

●1モルの理想気体の自由エネルギー  
(111), (29), (86), (87) より

$$F = U - TS$$

$$U = C_V T + W$$

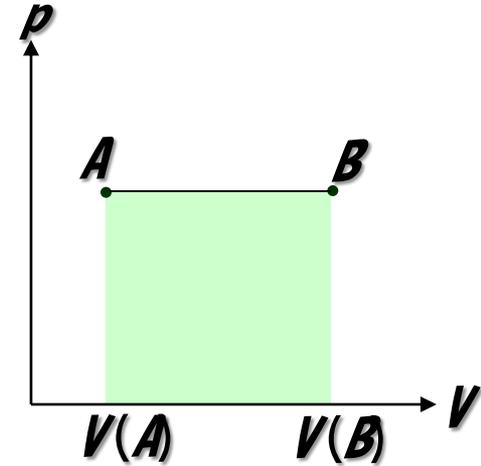
(119)

(120)

# 18. 定圧熱力学ポテンシャル

## ●等温等圧過程

(112) より



(121)

定圧熱力学ポテンシャル

(122)

等温等圧過程では、定圧熱力学ポテンシャルが最小になる状態が系の安定平衡の状態である

$\Phi(T, p)$  とみて

$$d\Phi(T, p) = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_T dp$$



一方,



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



$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial p}\right)_T = V \quad (123)$$

同様に  $d\Phi(T, p)$  より



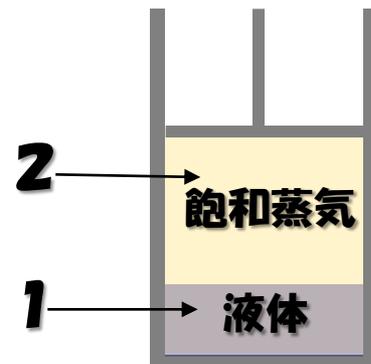
$$\left(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\right)_p = -S \quad (124)$$



# ●クラペイロンの式の導出

## 等温等圧の場合

- : 液体のエネルギー, エントロピー, 体積,  
ギブスの自由エネルギー
- : 蒸気のエネルギー, エントロピー, 体積,  
ギブスの自由エネルギー
- : 液体の単位質量当たりのエネルギー,  
エントロピー, 体積, ギブスの自由エネルギー
- : 蒸気の単位質量当たりのエネルギー,  
エントロピー, 体積, ギブスの自由エネルギー
- : 液体と蒸気の質量



飽和蒸気の一般的な性質より,  $u, s, v$ , および  $p$  が  
 温度のみの関数であるとする

最初の状態 :                      平衡状態なので,  $\Phi$  は最小  
 最後の状態 :

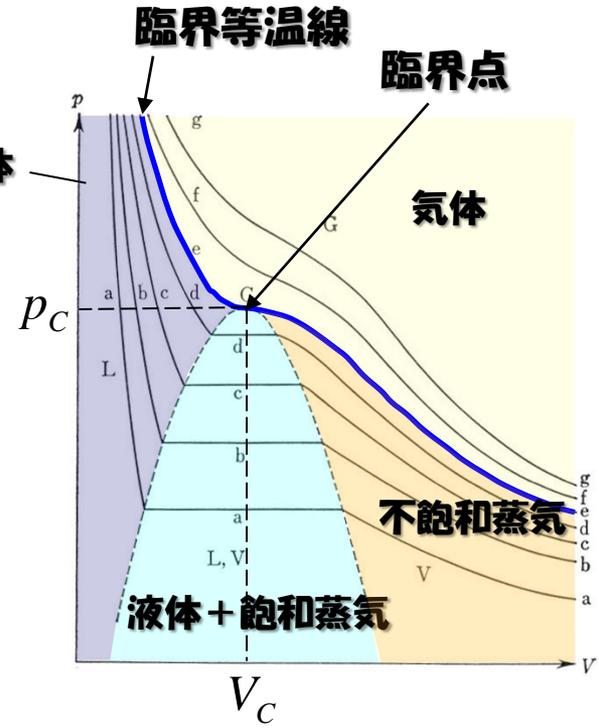


(122) より,

$T$  で微分すると

$$\frac{d}{dT}(u_2 - u_1) - T \frac{d}{dT}(s_2 - s_1) - (s_2 - s_1) + \frac{dp}{dT}(v_2 - v_1) + p \frac{d}{dT}(v_2 - v_1) = 0$$

一方





ここで、 $(s_2 - s_1)$  は単位質量の液体が一定温度で蒸発するときのエントロピー変化である



$\lambda$  : 気化熱

ゆえに

クラペイロンの式

(121), (120), (33) より

(125)