

【単位換算表】

	SI単位系	cgs単位系	比(SI/cgs)
長さ	m	cm	10^2 $1 \text{ m} = 10^2 \text{ cm}$
質量	kg	g	10^3
エネルギー	J	erg	10^7
力	N	dyn	10^5

【圧力】

$1 \text{ Pa} (= \text{N}/\text{m}^2)$	9.8692×10^{-6} 気圧	10^{-2} mbar
1気圧	$1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$	1.01325×10^3 mbar

【熱】

熱の仕事当量	$4.186 \text{ J}/\text{cal} = 4.186 \times 10^7 \text{ erg}/\text{cal}$	
気体定数R	$8.3144 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	$8.3144 \times 10^7 \text{ erg}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

$$pV = nRT$$

左辺:

$$[\text{Pa}][\text{m}^3] = [\text{N}/\text{m}^2][\text{m}^3] = [\text{Nm}] = [\text{J}]$$

$$\text{右辺: } [\text{mol}][\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})][\text{K}] = [\text{J}]$$

19. 相律

**相: 明確な物理的境界により他と区別される物質系の均一な部分
— 気相, 液相, 固相 —**

相律:

(131)

●例1. 化学的に一種類の一樣な流体から成る系



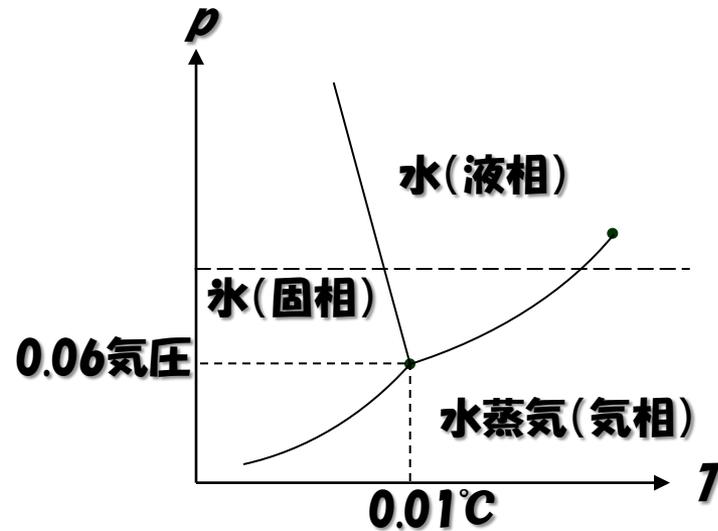
●例2. 化学的に二種類の気体から成る一樣な系



●例3. 水と飽和水蒸気の平衡



●例4. 一種類の化合物から成る系で、この化合物が三つの相
—固体・液体・気体—にある場合



ある系を考える

個の相

個の独立成分

i 相に存在する k 成分の質量

成分の各相への分配を記述するには以下の配列を考えると便利

(126)

与えられた温度と圧力では、系の平衡条件は熱力学ポテンシャル Φ が最小

(127)

(128)

の関数とみれば、 Φ_i は一次同次関数

組成は同一

T, p 以外の i 相の変数:

系の変数の個数:

Φ が最小の条件から

k 成分が δm だけ i 相から j 相へ移り、他の成分および相には影響を与えない場合

(129)

同様な式がどの成分、どの二つの相に対しても成り立たなくてはならないので、

(130)

これらの式は各相の化学組成にのみ依存し、相に存在する物質の総量には依存しない

関係式の個数:

変数の個数:

系の自由度

(131)

ギブスの相律

20. 可逆電池の熱力学

可逆電解電池: 流れる電流の向きを逆にすると、中で起こる化学反応が反対向きに進むような電池。電流を逆向きにすることによって、電池を始めの状態に戻すことが常に可能である。

起電力 v の電池を電荷 e が流れるときの仕事量 L は、

$$(132)$$

- ・可逆電池なので、ジュール熱は無視
- ・電池の体積は不変(等積電池)
- ・電池の内部エネルギーは温度のみの関数 $U(T)$

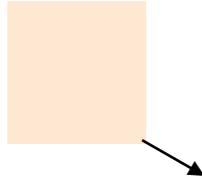
電池を電荷 e が流れる前後のエネルギーを $U(T)$ 、 $U(T,e)$ とすると、

$$(133)$$

: 単位電氣量が電池を流れたときのエネルギーの減少

ファント=ホッフの等積式

$$L_{\max} - T \frac{dL_{\max}}{dT} = -\Delta U$$



(134)

ヘルムホルツの式

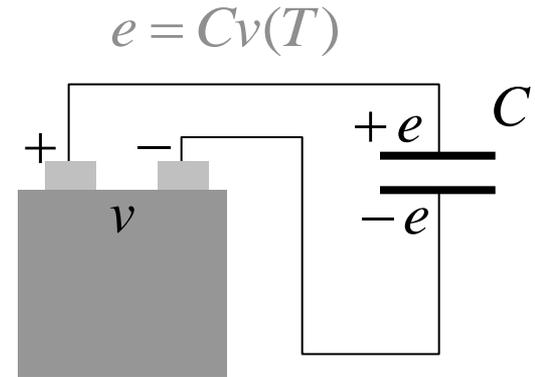
断熱過程のとき,



●ヘルムホルツの式の別の求め方

この系の状態変数を T, C とすると,

コンデンサーの電極板の距離をずらして容量を dC だけ変えると, このとき必要な仕事は,



← コンデンサーに蓄えられるエネルギー

電池のエネルギー:

コンデンサーのエネルギー: $\frac{1}{2}Cv^2$

$$d'Q = dU + dL = d\left[U(T) - Cv(T)u(T) + \frac{1}{2}Cv^2(T) \right] + \frac{1}{2}dCv^2(T)$$

$$\frac{\partial}{\partial C} \left[\frac{\frac{dU}{dT} - C_v \frac{du}{dT} - C_u \frac{dv}{dT} + C_v \frac{dv}{dT}}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial T} \frac{v^2 - uv}{T}$$

(134) **ヘルムホルツの式**