● 一般の場合

← (80)

(83) より

(88)

$pV = RT$ 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： $(T,V)\to(T,p)$

$$\mathrm{d}'Q=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V$$

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

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

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

(89)

- **变数变换：** $(T,V)\to(p,V)$

$$\mathrm{d}'Q=\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}'Q=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\mathrm{d}p+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]\mathrm{d}V$$

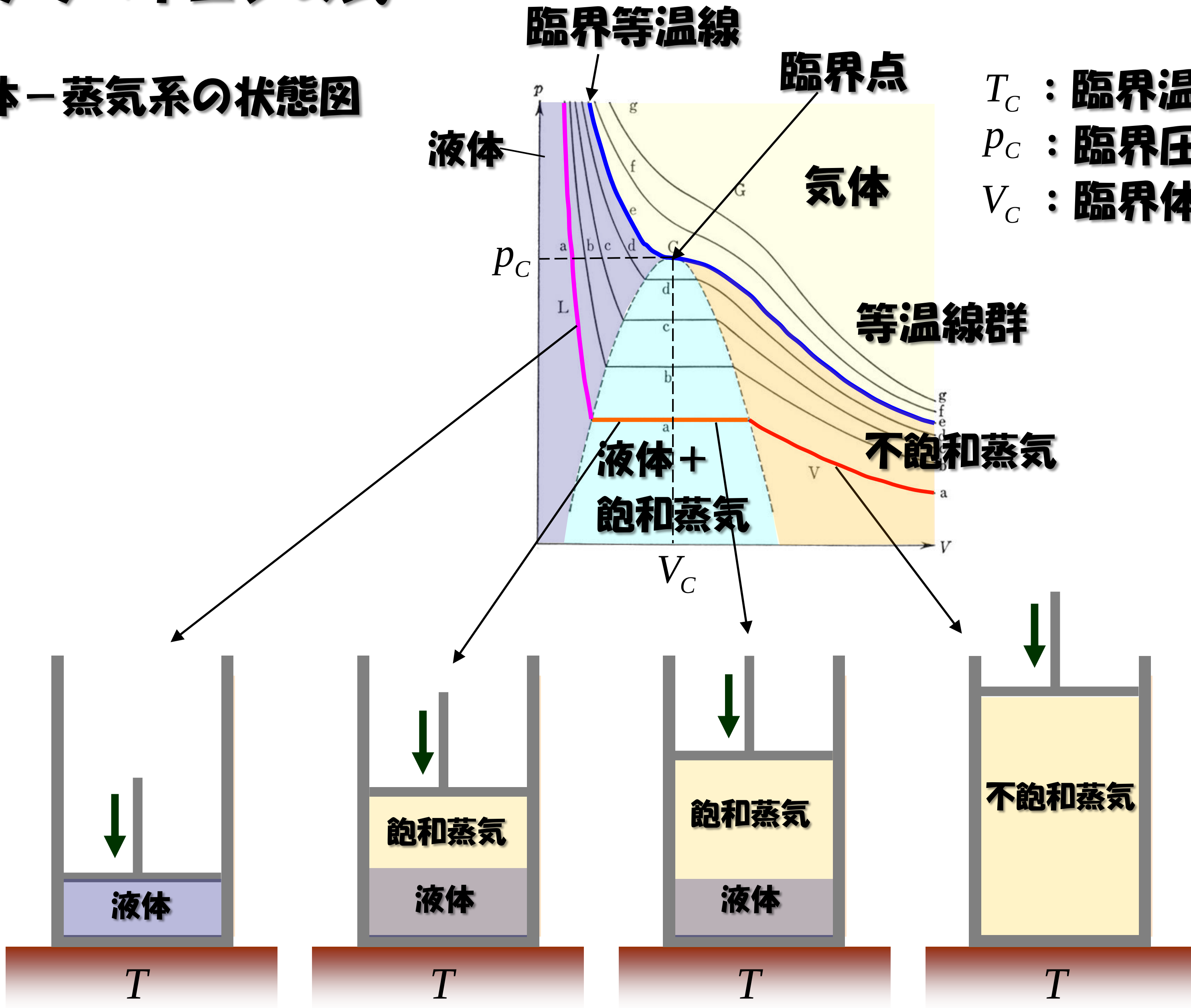
$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V\right]=\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p+p\right]\right]$$

(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

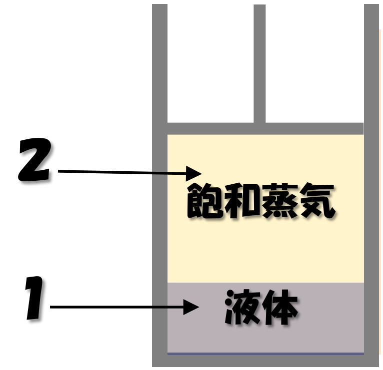


■　クラペイロンの式

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ギー

v_1, v_2 ：液体と蒸気の単位質量当たりの体積



dm を液体状態から蒸気状態へ移す等温過程を考える

－圧力一定－

	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						

$$\mathrm{d}V = \{v_2(T) - v_1(T)\}\mathrm{d}m \qquad (91)$$

$$\mathrm{d}U = \{u_2(T) - u_1(T)\}\mathrm{d}m \qquad (92)$$

(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

(91)，(92) より ← (93)

(88) より

(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 $\dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}$ －

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

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

$$T = 373.1\ K$$

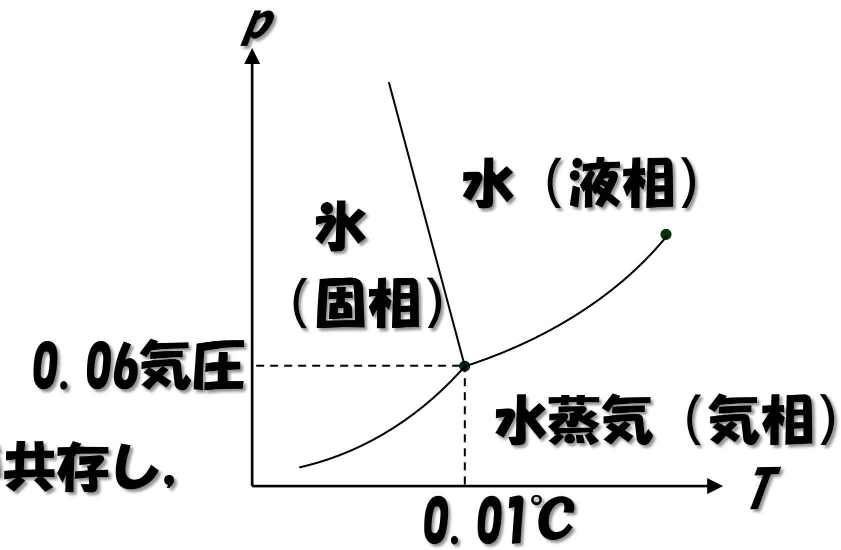
● 近似 $v_2 >> v_1 \rightarrow v_2 - v_1 \approx v_2$

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

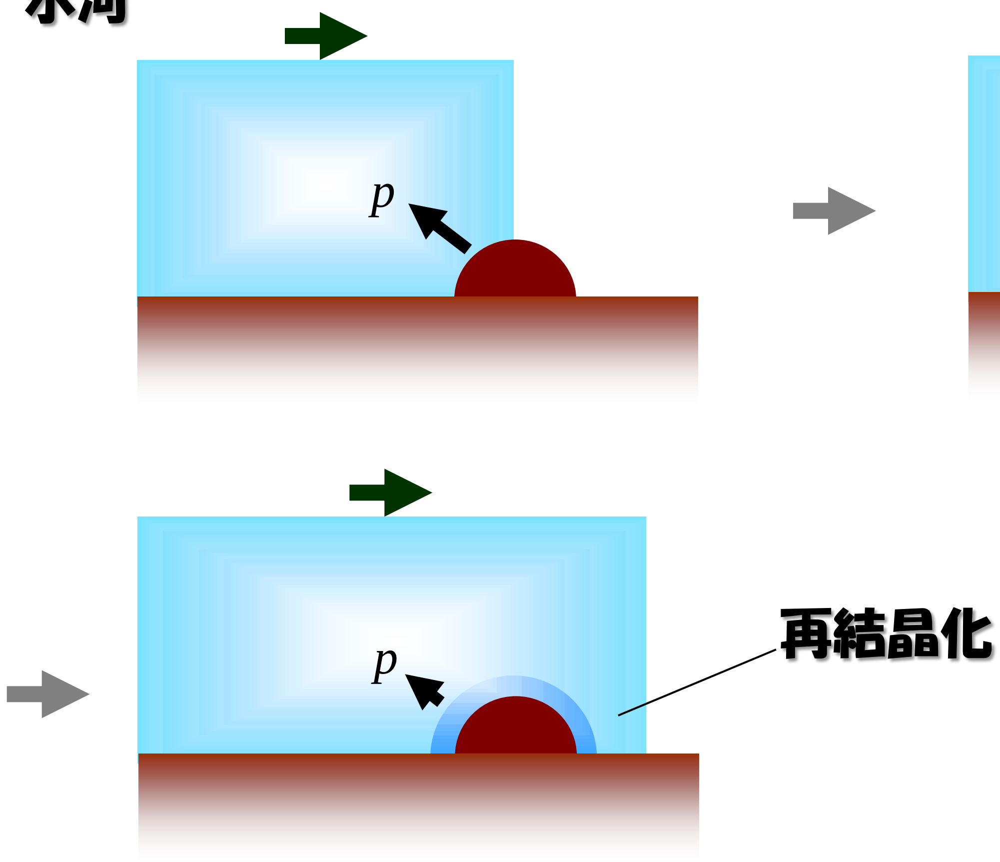
$$\lambda = 80\ cal/g = 335 \times 10^{7}\ erg/g \qquad T = 273.1\ K$$

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

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！

● 氷河



16. ファン=デル=ワールス方程式
(van der Waals equation of state)

●理想気体の状態方程式は，

●ファン=デル=ワールスは

$$pV = RT$$

$$pV = nRT$$

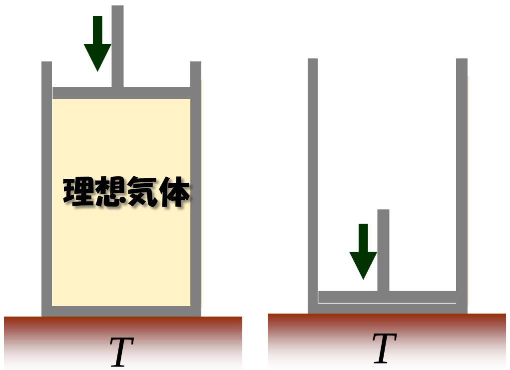
➡ (99)

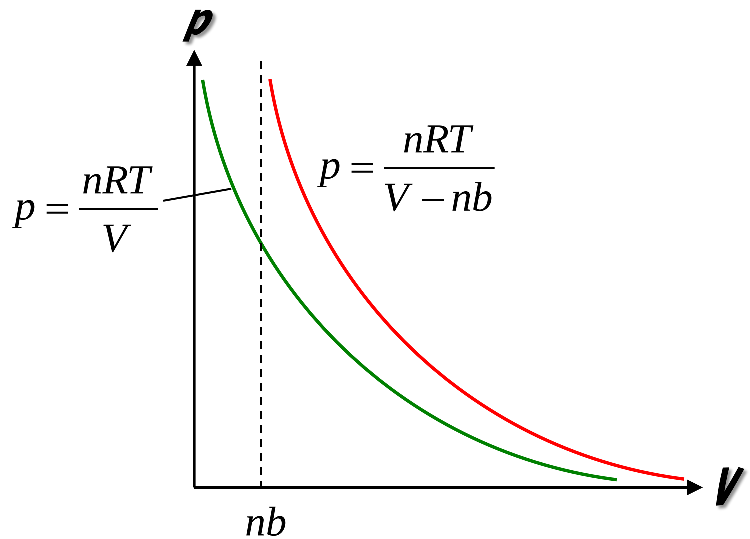
a :

b :

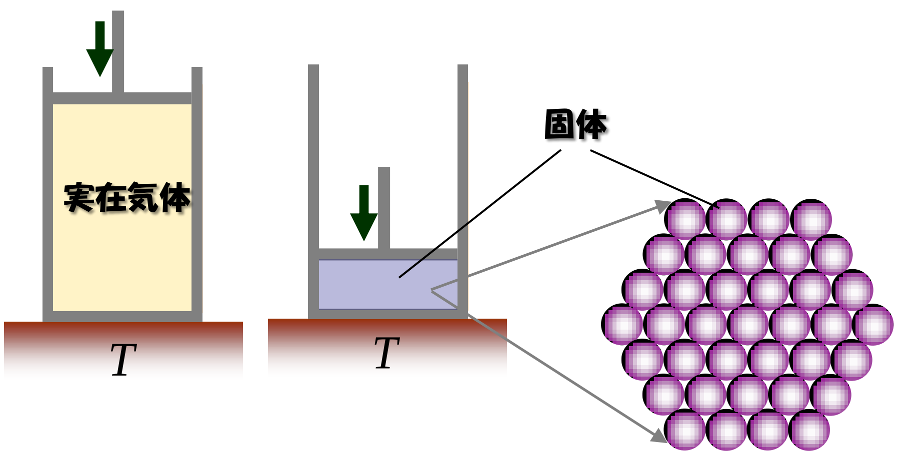
■　分子の体積を考慮

●理想気体





●実在気体



b :

nb :

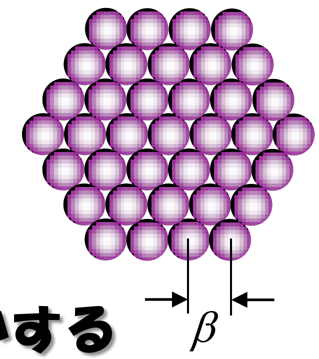
(a)

■分子の凝集力を考慮（気体→液体→固体）

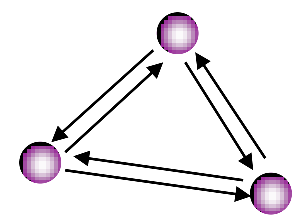
●平均場の方法

・2つの分子間に $\varphi(r)$ の相互作用のポテンシャルエネルギーが働くとする

・



・相互作用のないときと比べ気体のエネルギーは，次式だけ減少する



(103)

凝集力のポテンシャルエネルギー

(88)式より

$$U = f(T) - \frac{n^2}{V}a$$

(b)

式(a)，(b)より，

(99)

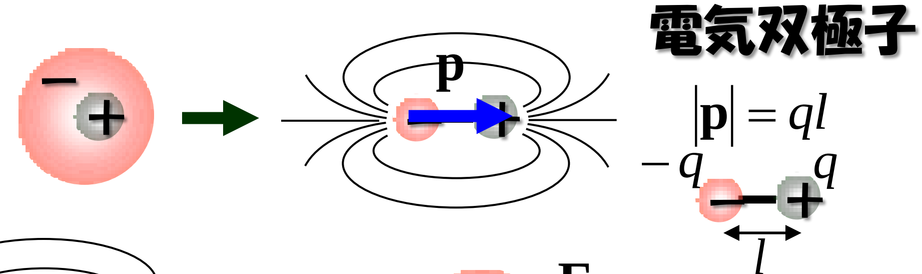
ファン＝デル＝ワールス方程式は気体，液体状態を記述する簡単な式

■凝集力の起源：ファン=デル=ワールス－ロンドン相互作用

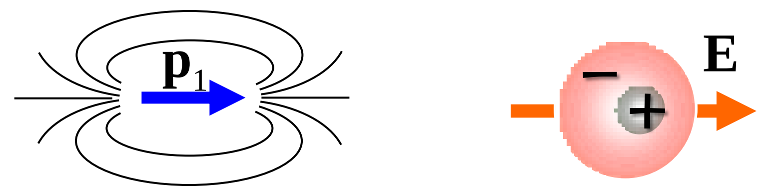
●Ar，Neのような希ガス

中性原子間には静電気力は働かない

極短い時間の範囲では電気な
ゆらぎが存在



電場が存在すると周りの
原子も分極



双極子間に引力が働く