【単位換算表】

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

[圧力]

1 Pa(=N/m²)	9.8692×10^{-6} 気圧	10^{-2} mbar
1気圧	1.01325×10^5 Pa	1.01325×10^3 mbar

[熱]

熱の仕事当量　4.186 J/cal=4.186×10^7 erg/cal

気体定数R　8.3144 J/(mol·K)　8.3144×10^7 erg/(mol·K)

$$pV = nRT$$

左辺:

[Pa][m³]=[N/m²][m³]=[Nm]=[J]

右辺: [mol][J/(mol·K)][K]=[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：ギブスによって導入された，系を構成する相の数f，
　独立な成分の数n，系の自由度vとの間の関係

$$v = 2 + n - f \qquad (131)$$

●例1.　化学的に一種類の一様な流体から成る系

$f = 1$　一つの相
$n = 1$　一成分
→　$v = 2$　2変数 $T,\ p$

●例2.　化学的に二種類の気体から成る一様な系

$f = 1$　一つの相
$n = 2$　二つの独立な成分
→　$v = 3$　3変数 $T,\ p,$　二成分の比（混合物の組成）

●例3.　水と飽和水蒸気の平衡

$f=2$ 二つの相

$n=1$ 一つの独立な成分

→ $v=1$ 1変数 T

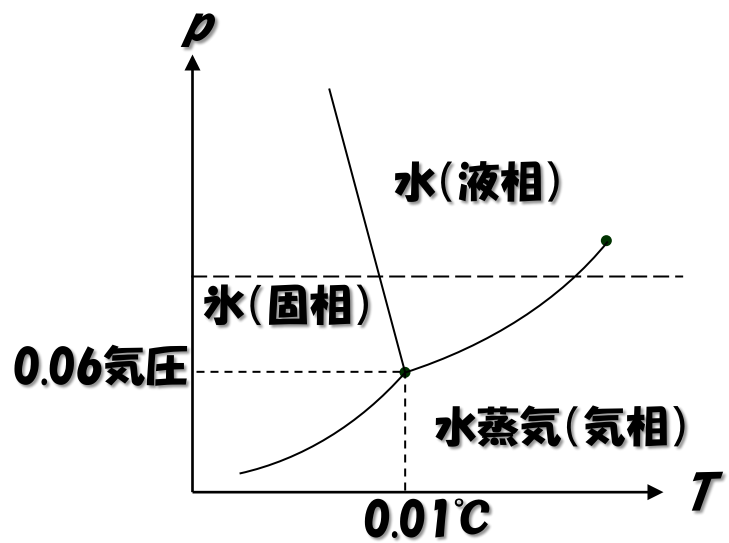
（圧力pは飽和蒸気圧）

●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
ー固体・液体・気体ーにある場合

$f=3$ 三つの相

$n=1$ 一つの独立な成分

→ $v=0$ 変数の選択の自由度はない



ある系を考える

f 個の相

n 個の独立成分

m_{ik} *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

$$
\begin{aligned}
&m_{11}, m_{21}, \cdots, m_{f1} \\
&m_{12}, m_{22}, \cdots, m_{f2} \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&m_{1n}, m_{2n}, \cdots, m_{fn}
\end{aligned}
\qquad (126)
$$

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

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots + \Phi_f \qquad (127)$$

$$\Phi_i = \Phi_i(T, p, m_{i1}, \cdots, m_{in}) \qquad (128)$$

$m_{i1}, \cdots, m_{in}$ の関数とみれば，Φ_i は一次同次関数

$$\lambda\Phi_i(m_{i1}, \cdots, m_{in}) = \Phi_i(\lambda m_{i1}, \cdots, \lambda m_{in})$$ 組成は同一

T，*p* 以外の *i* 相の変数： $n-1$

系の変数の個数： $2+(n-1)f$

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

$$m_{ik} \to m_{ik} - \delta m, \quad m_{jk} \to m_{jk} + \delta m$$

$$\delta\Phi = \delta\Phi_i + \delta\Phi_j = \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_{jk}} \delta m - \frac{\partial \Phi_i}{\partial m_{ik}} \delta m = 0$$

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial m_{ik}} = \frac{\partial \Phi_j}{\partial m_{jk}} \qquad (129)$$

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，

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial m_{11}} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial m_{21}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_f}{\partial m_{f1}}$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial m_{12}} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial m_{22}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_f}{\partial m_{f2}} \qquad (130)$$

....

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial m_{1n}} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial m_{2n}} = \cdots = \frac{\partial \Phi_f}{\partial m_{fn}}$$

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： $n(f-1)$

変数の個数： $2+(n-1)f$

系の自由度

$$v=(n-1)f+2-(f-1)n$$

$$v=2+n-f \qquad (131)$$

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，

$$L = ev \qquad (132)$$

・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，

$$U(T,e) = U(T) - eu(T) \qquad (133)$$

$u(T)$：単位電気量が電池を流れたときのエネルギーの減少

$$\Delta U = -eu(T)$$

ファント=ホッフの等積式　$L_{\max} - T\dfrac{\mathrm{d}L_{\max}}{\mathrm{d}T} = -\Delta U$

$$ev - T\frac{\mathrm{d}(ev)}{\mathrm{d}T} = -(-eu)$$

$$v - \boxed{T\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}} = u \qquad (134)$$

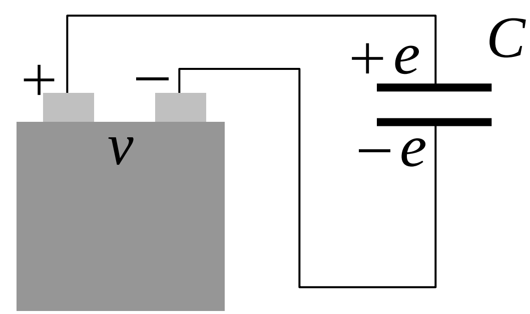
ヘルムホルツの式

電流が流れるときに電池が外界から吸収する熱の効果

断熱過程のとき， $\mathrm{d}U + \mathrm{d}L = 0 \;\Rightarrow\; v = u$

$$e = Cv(T)$$

●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 $\mathrm{d}C$ だけ変えると，このとき必要な仕事は，

$$\mathrm{d}L = \frac{1}{2}\mathrm{d}Cv^2(T) \;\Leftarrow\; \text{コンデンサーに蓄えられるエネルギー}\;\; \frac{1}{2}Cv^2$$

電池のエネルギー： $U(T)-eu(T)=U(T)-Cv(T)u(T)$

コンデンサーのエネルギー： $\frac{1}{2}Cv^2$

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

$$=\left[\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}-Cv\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}-Cu\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}+Cv\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right]\mathrm{d}T+\left(v^2-uv\right)\mathrm{d}C$$

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}'Q}{T}=\frac{1}{T}\left[\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}-Cv\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}-Cu\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}+Cv\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}\right]\mathrm{d}T+\frac{v^2-uv}{T}\mathrm{d}C$$

$$\frac{\partial}{\partial C}\left[\frac{\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}-Cv\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}-Cu\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}+Cv\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}}{T}\right]=\frac{\partial}{\partial T}\frac{v^2-uv}{T}$$

$$\frac{\partial}{\partial C}\left[\frac{\dfrac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}-Cv\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}-Cu\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}+Cv\dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}}{T}\right]=\frac{\partial}{\partial T}\frac{v^2-uv}{T}$$

$$-\frac{v}{T}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}-\frac{u}{T}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}+\frac{v}{T}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}=-\frac{v^2-uv}{T^2}+\frac{2v}{T}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}-\frac{u}{T}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}-\frac{v}{T}\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T}$$

$$\frac{v^2-uv}{T^2}=\frac{v}{T}\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}$$

$$v-T\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}=u \qquad (134)$$

ヘルムホルツの式