# １４．状態が(V， p)図に表わされる系のエントロピー

$$d'Q = dU + p dV \qquad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$d'Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \qquad (79)$$

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \qquad (80)$$

$$S = S(T, V) \qquad (81)$$

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \qquad (82)$$

完全微分

$$\frac{\partial M(x, y)}{\partial y} = \frac{\partial N(x, y)}{\partial x} \qquad (83)$$

## 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，

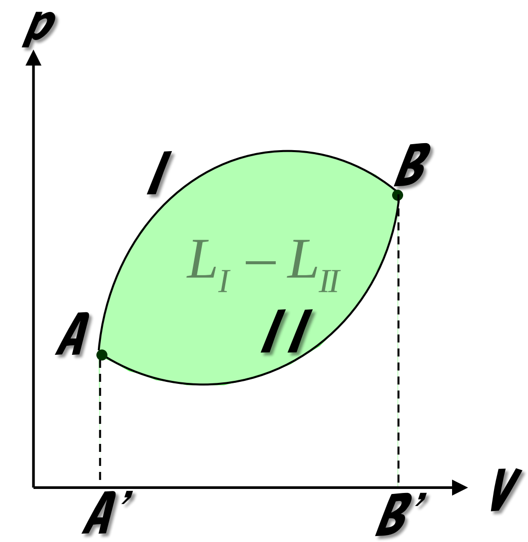
$$\mathrm{d}z(x,y)=\frac{\partial z}{\partial x}\mathrm{d}x+\frac{\partial z}{\partial y}\mathrm{d}y$$

■　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




$$\int_A^B \mathrm{d}S = S(B) - S(A)$$

$$\int_A^B \mathrm{d}'Q = \int_A^B (\mathrm{d}U + \mathrm{d}'L) = \int_A^B \mathrm{d}U + \int_A^B \mathrm{d}'L$$

$$= U(B) - U(A) + \int_A^B p\mathrm{d}V$$

$$Q_I = U(B) - U(A) + L_I$$

$$Q_{II} = U(B) - U(A) + L_{II}$$

$$Q_I - Q_{II} = L_I - L_{II} \neq 0$$

**経路によって積分値が異なる**

## ■ d'$Q$, d$S$ の表式

### ● 1モルの理想気体

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

$$\mathrm{d}'Q = C_V \mathrm{d}T + \frac{RT}{V}\mathrm{d}V \qquad (84)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{V} = \frac{R}{V}$$ ➡ 完全微分ではない

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \frac{R}{V}\mathrm{d}V \qquad (85)$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_V}{T} = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial T}\frac{R}{V} = 0$$ ➡ 完全微分

$$S = C_V \log T + R \log V + a \qquad (86)$$

$$S = C_p \log T - R \log p + a + R \log R \qquad (87)$$

## ● 一般の場合

$$dS = \frac{d'Q}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad \longleftarrow \quad (80)$$

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

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

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

$pV = RT$ の場合

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{V}\right)_V - \frac{RT}{V} = 0$$

**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**

# 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，高温・低圧においては実在気体の様子をかなりよく表している．しかし，気体が凝縮する近傍の温度・圧力では，理想気体の状態方程式から重大なずれが認められる．

●ファン＝デル＝ワールスは分子間の相互作用を近似的に考慮して理想気体の状態方程式を修正した．

$$pV = RT \quad \Rightarrow \quad \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{99}$$

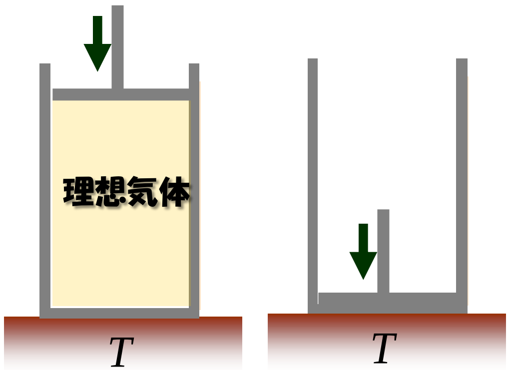
$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

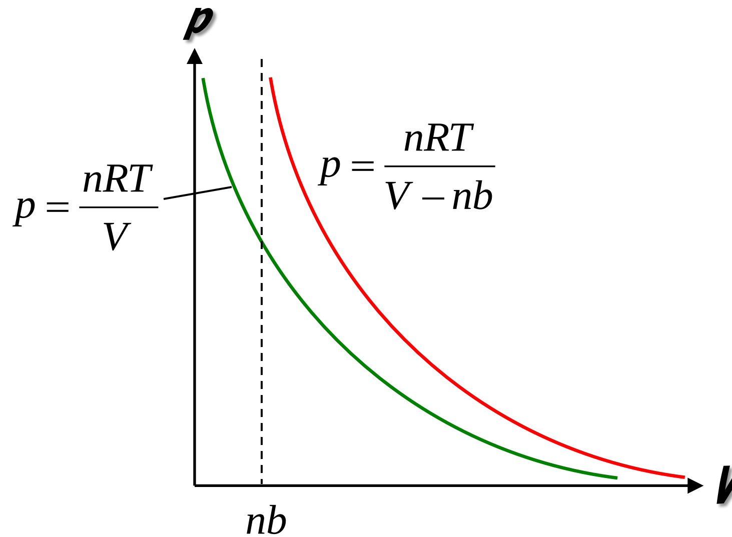
$a$：分子間の相互作用の長距離にわたる引力の強さを表す　→　凝集力

$b$：分子間の相互作用の短距離反発力を強さ表す　→　分子の体積

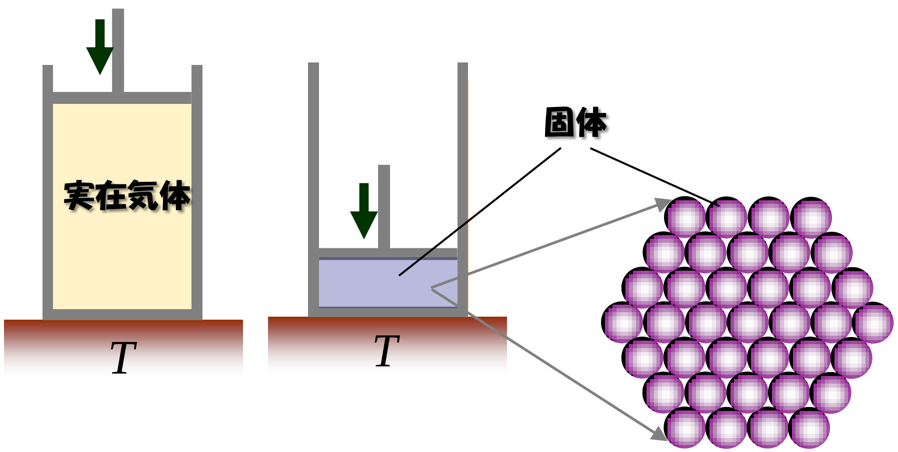
# ■分子の体積を考慮

## ●理想気体　$pV = nRT$




## ●実在気体




$b$　：1モル当たりの分子の体積

$nb$：固体の体積

$$pV = nRT \rightarrow \underline{p(V - nb) = nRT}$$

(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

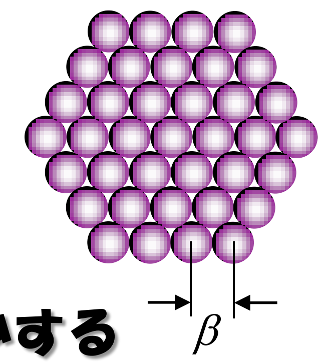
・体積$V$，$n$ モルのとき，$r=0$ の1個の分子に対する全相互作用のエネルギーは，

$$\int_{\beta}^{\infty}\varphi(r)\rho(r)\mathrm{d}V \qquad \rho(r)=\frac{nN_A}{V}$$

：濃度（全体積で一定）

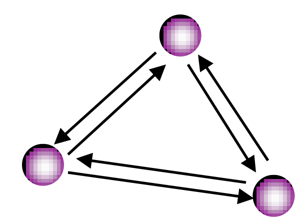
→　平均場近似

$$=\frac{nN_A}{V}\int_{\beta}^{\infty}\varphi(r)\mathrm{d}V=-\frac{2nN_A}{V}a'$$




・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

$$\Delta U=-\frac{1}{2}\left(\frac{2nN_A}{V}a'\right)nN_A=-\frac{n^2N_A^2}{V}a'$$



$$U=f(T)-\frac{n^2N_A^2}{V}a'=f(T)-\frac{n^2}{V}a \qquad (103)$$

凝集力のポテンシャルエネルギー

(88)式より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad \Leftarrow \quad U = f(T) - \frac{n^2}{V}a$$

$$\frac{n^2}{V^2}a = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p + \frac{n^2}{V^2}a \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}p}{p + \frac{n^2}{V^2}a} = \frac{\mathrm{d}T}{T} \quad \Rightarrow \quad \ln\left(p + \frac{n^2}{V^2}a\right) = \ln T + c(V)$$

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2}a\right) = c'(V)T$$

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2}a\right)C(V) = nRT \qquad \text{(b)}$$

式(a)，(b)より，

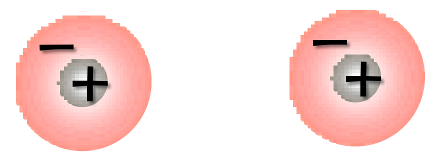
$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad (99)$$

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

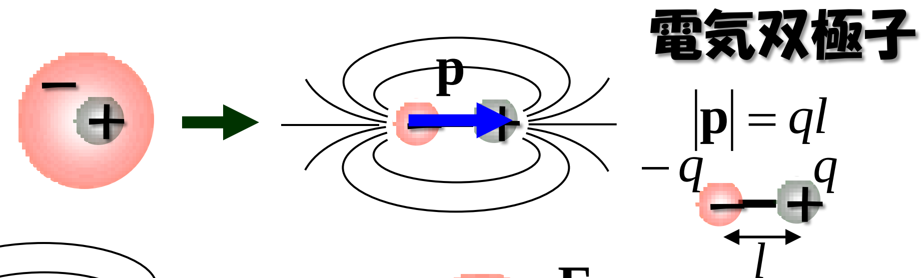
# ■凝集力の起源：ファン=デル=ワールス－ロンドン相互作用

●Ar，Neのような希ガス

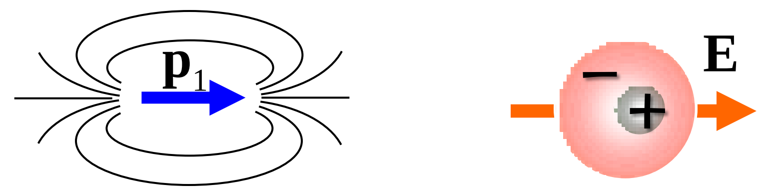
中性原子間には静電気力は働かない




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

# ■マクスウェルの規則

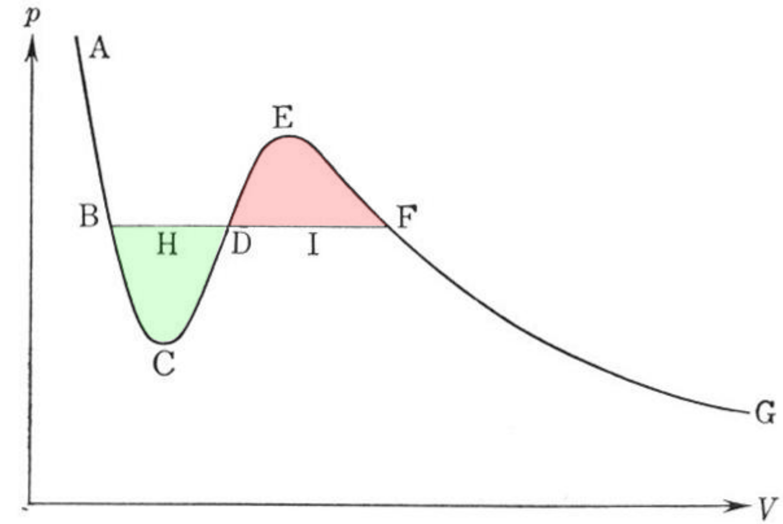
ファン＝デル＝ワールス方程式は一様な状態を記述する

↓

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　→

実際はFDB（蒸気＋液体）




●可逆等温サイクル過程での仕事

１サイクル後，系のエネルギーは同じなので，

$$Q = L$$

一方，可逆サイクルでは

$$\oint \frac{d'Q}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \oint d'Q = Q = 0$$

$$\therefore L = 0$$

●可逆等温サイクルBCDEFIDHB

$$\oint_{BCDEFIDHB} d'L = \oint_{BCDHB} p dV + \oint_{DEFID} p dV$$

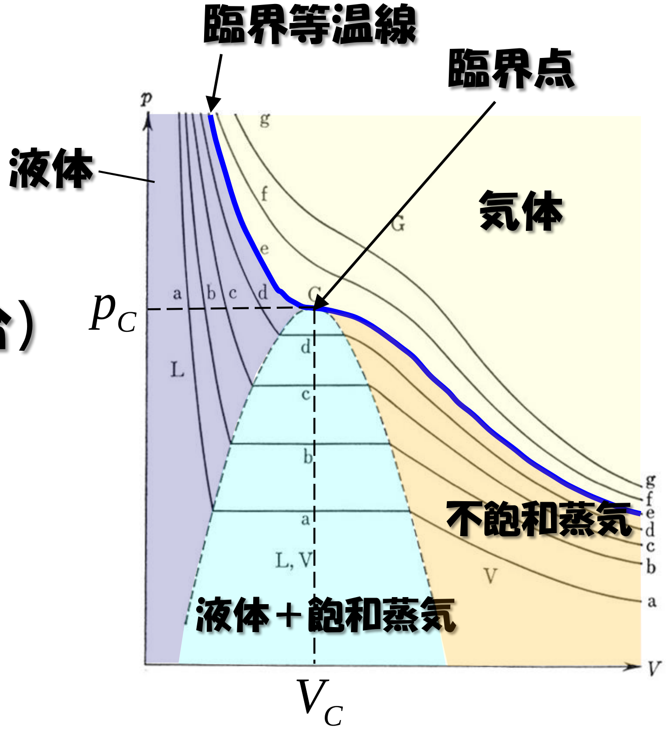
$$= \underbrace{-S_{BCDHB} + S_{DEFID}}_{面積} = 0$$

$$S_{BCDHB} = S_{DEFID}$$

マクスウェルの規則

# ■臨界状態と対応状態方程式

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad n=1$$




$T_C$ ：臨界温度

$p_C$ ：臨界圧力

$V_C$ ：臨界体積

## 臨界点は等温線の変曲点（1モルの場合）

$$p_cV^3-(p_cb+RT_c)V^2+aV-ab=0$$

$$p_c(V-V_C)^3=0$$

$$p_CV^3-3p_CV_CV^2+3p_CV_C^2V-p_CV_C^3=0$$

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

$$V_c=3b;\quad p_c=\frac{a}{27b^2};\quad T_c=\frac{8}{27}\frac{a}{Rb} \qquad \textbf{(100)}$$

$$\left(p+\frac{1}{V^2}3p_CV_C^2\right)\left(V-\frac{V_C}{3}\right)=\frac{8aT}{27bT_C}$$

$$\left(\frac{p}{p_C}+3\frac{V_C^2}{V^2}\right)\left(\frac{V}{V_C}-\frac{1}{3}\right)=\frac{24p_CV_C^2}{9p_CV_C^2}\frac{T}{T_C}=\frac{8}{3}\frac{T}{T_C}$$

$$p_N=\frac{p}{p_c};\quad V_N=\frac{V}{V_c};\quad T_N=\frac{T}{T_c}$$

$$\left(p_N+\frac{3}{V_N{}^2}\right)\left(V_N-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_N \qquad \textbf{(101)}$$

**ファン=デル=ワールスの対応状態方程式**

**全ての物質に対して同一の表式**

12月13日　宿題

77ページ問題1，2，3