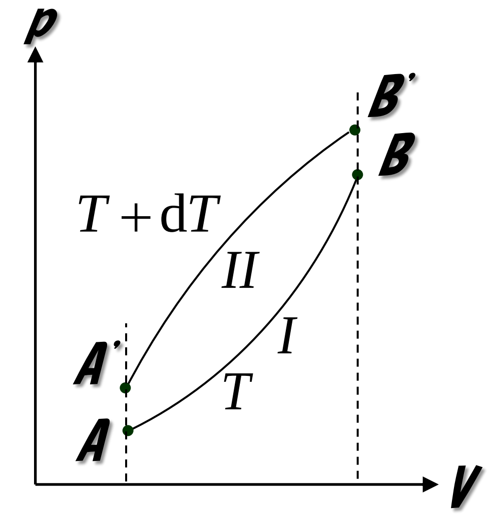
●ファント=ホッフの等積式

等温過程 I： T　$A \to B$

等温過程 II： $T + \mathrm{d}T$ $A' \to B'$

無限小過程（等積過程）： $A \to A'$, $B \to B'$

$$L = 0$$



（112）より　$L \le F(A) - F(B)$

$$L_{\max} = F(A) - F(B) \qquad (114)$$

$$L_{\max} + \mathrm{d}' L_{\max} = F(A') - F(B')$$

➡ $$\mathrm{d}' L_{\max} = F(A') - F(A) - \{F(B') - F(B)\}$$

$$\frac{\mathrm{d}' L_{\max}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}F(A)}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}F(B)}{\mathrm{d}T} \qquad (115)$$

一方

$$F(A)=U(A)-TS(A)$$

両辺の微分をとると

$$\mathrm{d}F(A)=\mathrm{d}U(A)-T\mathrm{d}S(A)-\mathrm{d}TS(A) \qquad (116)$$

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

$$\mathrm{d}'Q_A=\mathrm{d}U(A)$$

$$\mathrm{d}S(A)=\frac{\mathrm{d}'Q_A}{T}=\frac{\mathrm{d}U(A)}{T}$$

← **(72) より** $\mathrm{d}S=\dfrac{\mathrm{d}'Q}{T}$

↓

$$\mathrm{d}F(A)=\mathrm{d}U(A)-\mathrm{d}U(A)-\mathrm{d}TS(A)=-\mathrm{d}TS(A)$$

$$\frac{\mathrm{d}F(A)}{\mathrm{d}T}=-S(A)=\frac{F(A)}{T}-\frac{U(A)}{T}$$

同様に $\dfrac{\mathrm{d}F(B)}{\mathrm{d}T}=-S(B)=\dfrac{F(B)}{T}-\dfrac{U(B)}{T}$

（115）から

$$\frac{\mathrm{d}' L_{\max}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}F(A)}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}F(B)}{\mathrm{d}T}$$

$$= \frac{F(A)}{T} - \frac{U(A)}{T} - \left\{ \frac{F(B)}{T} - \frac{U(B)}{T} \right\}$$

$$T \frac{\mathrm{d}' L_{\max}}{\mathrm{d}T} = F(A) - F(B) - U(A) + U(B)$$

↓

$$L_{\max} - T \frac{\mathrm{d}' L_{\max}}{\mathrm{d}T} = -\Delta U \qquad (117)$$

ファント=ホッフの等積式

●無限小・等温・可逆過程：$V \to V + dV$

$$\mathrm{d}'L = p\mathrm{d}V \qquad \Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$$

$$p\mathrm{d}V = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \quad \leftarrow \quad L = -\Delta F$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \qquad (118)$$

●1モルの理想気体の自由エネルギー

（111），（29），（86），（87）より

$$F = U - TS$$
$$U = C_V T + W$$
$$S = C_V \log T + R \log V + a$$
$$S = C_p \log T - R \log p + a + R \log R$$

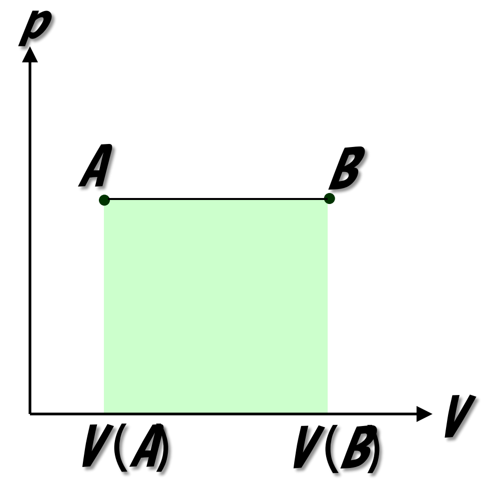
$$F = C_V T + W - T(C_V \log T + R \log V + a) \qquad (119)$$

$$F = C_V T + W - T(C_p \log T + R \log p + a + R \log R) \qquad (120)$$

１８．定圧熱力学ポテンシャル

●等温等圧過程

$$L = p\left[V(B) - V(A)\right]$$



(112) より

$$pV(B) - pV(A) \le F(A) - F(B)$$

$$F(B) + pV(B) \le F(A) + pV(A)$$

$$\Phi = F + pV = U - TS + pV \qquad (121)$$

定圧熱力学ポテンシャル（ギブスの自由エネルギー）

$$\Phi(B) \le \Phi(A) \qquad (122)$$

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**

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

$$=\left(\frac{\partial(U-TS+pV)}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial(U-TS+pV)}{\partial p}\right)_T dp$$

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

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

$$\Downarrow$$

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

一方， $d'Q=TdS=dU+pdV \quad \Rightarrow \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

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

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

$$\downarrow$$

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

同様に $\mathrm{d}\Phi(T, p)$ **より**

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

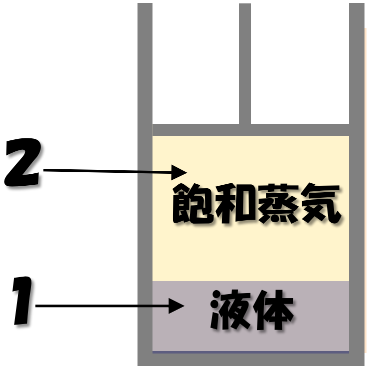
$$\mathrm{d}'Q = T\mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V \quad \rightarrow \quad T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\downarrow$$

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

●クラペイロンの式の導出

等温等圧の場合



U_1, S_1, V_1, Φ_1：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

U_2, S_2, V_2, Φ_2：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

u_1, s_1, v_1, φ_1：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

u_2, s_2, v_2, φ_2：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

m_1, m_2：液体と蒸気の質量

$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

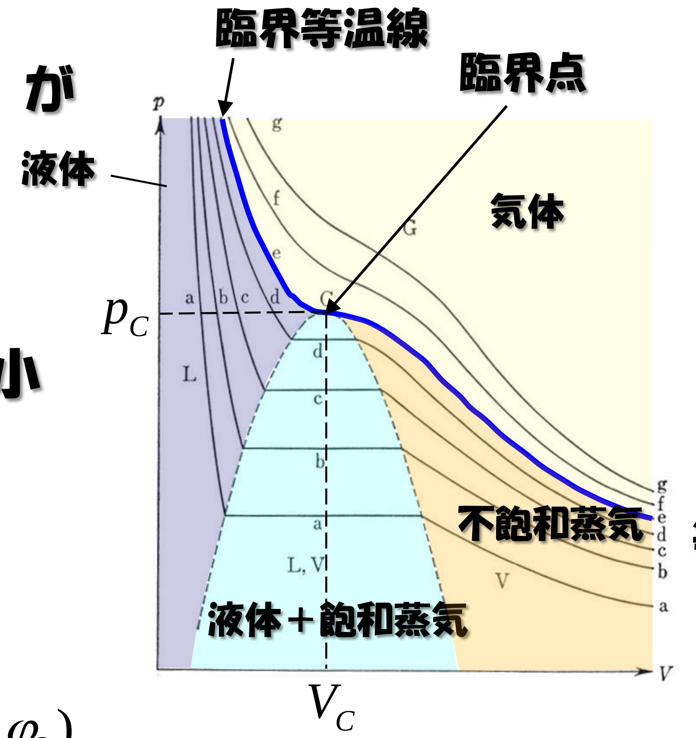
$$V = V_1 + V_2$$

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$$

$$\Phi_1 = m_1\varphi_1$$

$$\Phi_2 = m_2\varphi_2$$

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



$$\Phi = m_1\varphi_1(T) + m_2\varphi_2(T)$$

最初の状態： m_1, m_2, Φ **平衡状態なので，Φ は最小**

最後の状態： $m_1 + \mathrm{d}m_1, m_2 - \mathrm{d}m_2, \Phi'$

$$m_1 + m_2 = m = const \rightarrow \mathrm{d}m_1 = \mathrm{d}m_2$$

$$\downarrow$$

$$\Phi' = (m_1 + \mathrm{d}m_1)\varphi_1 + (m_2 - \mathrm{d}m_2)\varphi_2 = \Phi + \mathrm{d}m_1(\varphi_1 - \varphi_2)$$

(122) より， $\varphi_1 = \varphi_2$

$$(u_2 - u_1) - T(s_2 - s_1) + p(v_2 - v_1) = 0$$

T で微分すると

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

一方 $T\frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}T} + p\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}T}$ $\leftarrow$ $T\mathrm{d}s = \mathrm{d}u + p\mathrm{d}v$

$$-(s_2-s_1)+\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}(v_2-v_1)=0$$

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

$$(s_2-s_1)=\frac{\lambda}{T}$$

λ ：気化熱

ゆえに

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\lambda}{T(v_2-v_1)}$$

クラペイロンの式

(121)，(120)，(33) より

$$\Phi=C_pT+W-T(C_p\log T-R\log p+a+R\log R) \qquad (125)$$