$$-x_s = \frac{\Delta H^*(vap)}{nRT} - \frac{\Delta S^*(vap)}{nR} \quad \cdots ②$$

$x_s = 0 \longrightarrow x_s > 0$

$T_b^* \qquad\qquad T_b$

$$0 = \frac{\Delta H^*(vap)}{nRT_b^*} - \frac{\Delta S^*(vap)}{nR} \quad \cdots ③$$

②③より

$$x_s = \frac{\Delta H_m^*(vap)}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*}\right)$$

以下同様

$\underline{\Delta H_m^*(vap)\text{ の決定}}$

← Clausius − Clapeyron の式

純物質の相平衡（気−液，固−液など）

における P, T, ΔH の関係

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m} \quad \text{(Clapeyron の式)}$$

気-液 $$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_m(vap)}{RT^2} \quad \text{(C−C の式)}$$

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN$$

一方，$G = \mu N$ より $dG = \mu\,dN + N\,d\mu$

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

N=1モルとして、 $= -S_m\,dT + V_m\,dP$ とする …①

モルエントロピー　モル体積

例として 気-液平衡を考える

$$\mu(gas) = \mu(liq)$$

$$d\mu(gas) = d\mu(liq)$$

①より

$$-S_m(gas)\,dT + V_m(gas)\,dP = -S_m(liq)\,dT + V_m(liq)\,dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m(gas) - S_m(liq)}{V_m(gas) - V_m(liq)} = \frac{\Delta S_m(vap)}{\Delta V_m(vap)}$$

平衡なので $\Delta S_m(vap) = \Delta H_m(vap)/T$

$$\left(\because\ \Delta G_m \cancel{(vap)} = \Delta H_m - T\Delta S_m = 0 \right)$$

$$\therefore\ \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m(vap)}{T\Delta V_m(vap)}$$

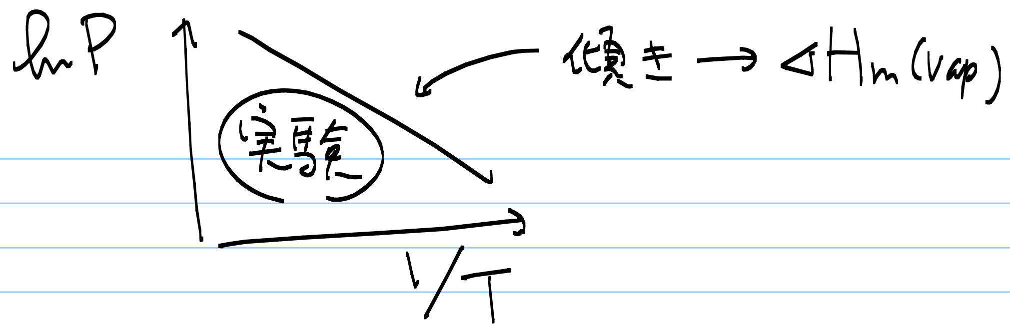
$V_m(gas) \gg V_m(liq)$ として、

理想気体 $PV_m(gas) = RT$

とすると

C−C'式

積分 $\ln P = -\dfrac{\Delta H_m(vap)}{RT} + C$



熱容量 (古くは 比熱)

定圧熱容量 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

H ⟷ 熱 $H = U + PV$

$$dH = dU + PdV + VdP$$
$$= đQ + VdP + \mu dN$$

定積熱容量 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ $dU = đQ - PdV + \mu dN$

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

$$\begin{cases} dG = -SdT + \sim \\ G = H - TS \end{cases}$$

より $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

$(\rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S)$

$C_p(T)$ を OK まで補外

$H(T) - H(0)$ 標準モルエンタルピー

$S(T) - S(0)$ 〜 エントロピー