

表 1-1 種々の気体のファン・デル・ワールス定数

気体	a ($l^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$b \times 10^2$ ($l \cdot \text{mol}^{-1}$)
He	0.0341	2.37
H ₂	0.244	2.66
N ₂	1.39	3.91
CO	1.49	3.99
O ₂	1.36	3.18
C ₂ H ₄	4.47	5.71
CO ₂	3.59	4.27
NH ₃	4.17	3.71
H ₂ O	5.46	3.05
Hg	8.09	1.70

データは文献[2]より.

表 2-1 図 2-2 の経路に伴う、理想気体の内部エネルギー変化、仕事、および熱

	ΔU	W	Q
A→B	$cP_1(V_2-V_1)$	$-P_1(V_2-V_1)$	$(c+1)P_1(V_2-V_1)$
B→C	$cV_2(P_2-P_1)$	0	$cV_2(P_2-P_1)$
A→D	$cV_1(P_2-P_1)$	0	$cV_1(P_2-P_1)$
D→C	$cP_2(V_2-V_1)$	$-P_2(V_2-V_1)$	$(c+1)P_2(V_2-V_1)$

表 5-1 内部エネルギーから派生するポテンシャル関数

名前	定義	自然な変数	微分形式
内部エネルギー、 U		S, V, N	$dU=TdS-PdV+\mu dN$
ヘルムホルツポテンシャル、 F	$F=U-TS$	T, V, N	$dF=-SdT-PdV+\mu dN$
エンタルピー、 H	$H=U+PV$	$S, -P, N$	$dH=TdS+VdP+\mu dN$
ギブスポテンシャル、 G	$G=U-TS+PV$	$T, -P, N$	$dG=-SdT+VdP+\mu dN$
A_1	$A_1=U-\mu N$	S, V, μ	$dA_1=TdS-PdV-Nd\mu$
A_2	$A_2=U-TS-\mu N$	T, V, μ	$dA_2=-SdT-PdV-Nd\mu$
A_3	$A_3=U+PV-\mu N$	$S, -P, \mu$	$dA_3=TdS+VdP-Nd\mu$

表 5-2 マックスウェルの関係式

関数	関係式
U	$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}, \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V}$
F	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}, -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V}$
H	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,N}, \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P,N}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,P}$
G	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N}, -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}, \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P}$
A_1	$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu}, \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{V,\mu}, \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{S,V}$
A_2	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V}$
A_3	$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P,\mu} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S,\mu}, \left(\frac{\partial T}{\partial \mu}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial N}{\partial S}\right)_{P,\mu}, -\left(\frac{\partial N}{\partial P}\right)_{S,\mu} = \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{S,P}$

表 6-1 熱力学的不等式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \geq \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P,N} \geq 0 \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \geq -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \geq \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \geq \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,\mu} \geq 0 \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \geq -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,\mu} \geq 0 \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \geq \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,P} \geq 0$$

表 8-1 二酸化炭素の臨界点とファン・デル・ワールスの状態方程式に基づいた計算値との比較

	実験値	計算値
T_c (K)	304.2	303.6
v_c (l)	0.0957	0.128
P_c (atm)	73.0	72.92

実験値は参考文献[1]より.

表 11-1 酸化物の標準生成ギブスエネルギー(Δ_{fg}°), 標準生成エンタルピー(Δ_{fh}°), 標準生成エントロピー(Δ_{fs}°)

酸化物	Δ_{fg}° (kJ)	Δ_{fh}° (kJ)	Δ_{fs}° (J)
Al ₂ O ₃ [#]	-1582.31	-1675.7	-313.23
CO	-137.152	-110.525	89.3074
CO ₂	-394.359	-393.509	2.85091
CoO	-214.22	-237.94	-79.557
CaO	-604.05	-635.09	-104.11
CuO	-129.5	-157.3	-93.24
Cu ₂ O	-146	-168.6	-75.80
Fe ₂ O ₃	-742.2	-824.2	-275.0
Fe ₃ O ₄	-1015.5	-1118.4	-345.13
H ₂ O(l) [%]	-237.18	-285.83	-163.1
H ₂ O(g) ^{&}	-228.59	-241.82	-44.37
La ₂ O ₃	-1705.8	-1793.7	-294.82
TiO ₂ ^s	-889.5	-944.7	-185.1

$T=298.15$ K, $P=1$ atm を標準状態とした値. 参考文献[2]

(Δ_{fg}° 及び Δ_{fh}° のデータは参考文献[1]) より.

Δ_{fs}° は $\Delta_{fs}^\circ = (\Delta_{fh}^\circ - \Delta_{fg}^\circ) / 298.15$ による計算値.

[#]コランダム型、[%]液体、[&]気体、^sルチル型.