

$dG = -SdT + VdP$ から $du = -S_m dT + V_m dP$ ($\because$ キラズ・テュエの式)
相1と相2が平衡なので

$$V_{m1} dP - S_{m1} dT = V_{m2} dP - S_{m2} dT$$

$$\therefore \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m2} - S_{m1}}{V_{m2} - V_{m1}} \dots (18)$$

ここで $G = H - TS$

$$u = H_m - TS_m \quad (\leftarrow 1 \text{ mol あたりで直した})$$

これが相1と相2で等しい。

$$H_{m1} - TS_{m1} = H_{m2} - TS_{m2}$$

$$\therefore S_{m1} - S_{m2} = \frac{H_{m2} - H_{m1}}{T} = \frac{\Delta H_m}{T}$$

(18)式から

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T(V_{m2} - V_{m1})} \dots \text{「クラウジウス・クラペイロンの式」}$$

(共存曲線の傾きを与える式)

ΔH_m ... 1 mol あたりの気化エンタルピー変化 (モル気化熱)

1 mol あたりの融解エンタルピー変化 (モル融解熱)

↑ (気化熱・融解熱も
求められる)

「臨界点」... 相を区別するような不連続な変化がおこらなくなる。

・ 飽和蒸気圧を近似的に求める式

蒸気に対して理想気体の近似が成り立つとして、かつ

$V_{m,l} \ll V_{m,g}$ (l : liquid, g : gas), $V_{m,g} = \frac{RT}{P}$ が成り立ち、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T(V_{m,g} - V_{m,l})} \approx \frac{\Delta H_m}{TV_{m,g}} = \frac{P \Delta H_m}{RT^2} \quad (\text{近似})$$

$$\text{変形して } \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

ΔH_m が温度によらず一定とすると、積分して

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + C$$

$P^\ominus$ は $T^\ominus$ における蒸気圧として C を求める。

$$C = \ln P^\ominus + \frac{\Delta H_m}{RT^\ominus}$$