p.151, 問題の修正

7.9（7-7 節）物質量 N の純物質を用意し、

$$(T';V_0',N) \xrightarrow{\text{iq}} (T';V_1',N) \xrightarrow{\text{aq}} (T;V_1,N) \xrightarrow{\text{iq}} (T;V_0,N) \xrightarrow{\text{aq}} (T';V_0',N) \tag{7.70}$$

という Carnot サイクルを考える。サイクルのあいだ系はつねに気体と液体が相共存した状態にある。考えやすいよう $V_0' < V_1' < V_1 > V_0 > V_0'$ および $T' > T$ としよう。このサイクルに Carnot の定理を適用することで Clapeyron の関係を示せ。$\Delta T = T' - T$ が微小としてエンタルピーの変化に着目するとよい。

p.151, 解答の修正

7.9 サイクル (7.70) に現れる状態に順に A, B, C, D と名前をつける。気液が共存しているので、圧力は、C と D の間でつねに $p_{\mathrm{v}}(T)$、A と B の間でつねに $p_{\mathrm{v}}(T+\Delta T) = p_{\mathrm{v}}(T) + \Delta p$ である。一般に、微小な断熱準静操作 $(T;V,N) \xrightarrow{\text{aq}} (T+\Delta T; V+\Delta V, N)$ でのエンタルピー $H = U + pV$ の変化は（エネルギー保存則 $\Delta U + p\Delta V = 0$ より）$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p = V\Delta p$ である。よって $H(B) - H(C) = V_1\Delta p,\ H(A) - H(D) = V_0\Delta p$ がわかる。等温準静操作での発熱量はエンタルピーの差で書けるので、D から C に移る際に気化する物質の量を N' とすると、$Q(D \to C) = H(C) - H(D) = H_{\mathrm{vap}}(T;N')$ である。一方、上の考察から $Q(A \to B) = H(B) - H(A) = Q(D \to C) + (V_1 - V_0)\Delta p$ である。$Q(A \to B)/Q(D \to C) = 1 + (\Delta T/T)$ に得られた表式を代入し、$(V_1 - V_0)/N' = v_{\mathrm{G}}(T) - v_{\mathrm{L}}(T)$ に注意すれば Clapeyron の関係が得られる。