

(参考6) ファン・デル・ワールズ状態方程式: 実在流体のモデル

(文献) David C. Johnston: "Thermodynamic Properties of the van der Waals Fluid"

<https://arxiv.org/abs/1402.1205>

この状態方程式は、分子間相互作用のある実在流体を対象とし、総称して流体と呼ばれる気体-液体間の不連続な1次相転移と、その区別がなくなる臨界点の振る舞いを表現できる。

A. 圧力 p を決めるヘルムホルツ自由エネルギー F を、剛体球の項 F_{HS} と分子間力による項 Δf に分ける。

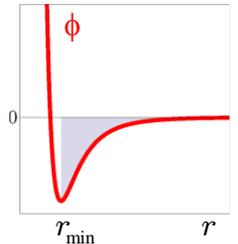
$$p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \quad f = \frac{F}{N} = \frac{F_{\text{HS}} + \Delta F}{N} = f_{\text{HS}} + \Delta f \quad v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{N} (= \frac{V}{nN_A})$$

まず F_{HS} について、剛体球(HS)を有限の排除体積をもつ理想気体とし、1分子当たりの排除体積を $v_0 = 1/\rho_0$ として、以下のような自由体積近似をする。

$$p_{\text{HS}}(v - v_0) = k_B T$$

一方、分子間力による項については、1個の分子と他分子との分子間引力による総エネルギー低下分 Δf を以下のように評価する。

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \int_{r_{\min}}^{\infty} \phi(r) dr \quad \text{として、} \quad \Delta f = -\varepsilon \frac{\rho}{\rho_0} \quad \therefore \frac{\partial \Delta f}{\partial v} = \frac{\varepsilon}{\rho_0} \rho^2$$



ただし、 $\phi(r)$ は分子間相互作用エネルギーであり、2分子を無限遠方から互いに近づけたときの低下分の半分が1分子当たりの低下分となる。分子が密に充填された最大密度 $\rho = \rho_0$ のとき最小値 $\Delta f = -\varepsilon$ となることを前提とする。以上より、以下の状態方程式を得る。

$$p = -\frac{\partial}{\partial v}(f_{\text{HS}} + \Delta f) = p_{\text{HS}} - \frac{\partial \Delta f}{\partial v} = \frac{k_B T}{v - b_0} - \frac{a_0}{v^2} \quad \text{ただし、} \quad a_0 = \varepsilon v_0 \quad b_0 = v_0$$

B. n モル分子の場合: $V = nN_A v$ となるので、状態方程式は以下のように表される。

$$\begin{cases} p = \frac{nRT}{V - bn} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \\ [p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2](V - bn) = nRT \end{cases} \quad \text{ただし、} \quad a = a_0 N_A^2 > 0, \quad b = b_0 N_A > 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - bn} = \frac{1}{T} [p + a\left(\frac{n}{V}\right)^2] \quad \therefore \text{熱力学的状態方程式} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{T}{V - bn} \left[1 - \frac{2an^2(V - bn)^2}{V^3 nRT}\right] \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{(V - bn)^2} \left[1 - \frac{2an^2(V - bn)^2}{V^3 nRT}\right]$$

熱力学的に不安定な $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ となりうる。

(補) この状態方程式は、 $V \gg bn$ であれば $p = nRT/V - a(n/V)^2$ となり、さらに $nRT/V \gg a(n/V)^2$ すなわち $V/n \gg a/RT$ であれば $p = nRT/V$ となり、理想気体と一致する。

C. 熱容量

上記補のように、体積が十分大きく(密度が十分小さく) $V/n \gg b, a/RT$ であれば、状態方程式は理想気体と一致し、定積熱容量 C_V も理想気体の C_V^{id} と等しくなる。さらには $(\partial^2 p / \partial T^2)_V = 0$ なので、次式のように C_V は体積に依存せず、温度のみに依存する理想気体の定積熱容量 C_V^{id} と一致する。

$$0 = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{C_V}{T}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$$

単原子気体のように分子内振動の寄与がない場合, C_V^{id} は温度にも依らず一定なので, この場合の C_V は状態によらず $C_V = C_V^{id}$ (一定)となる。

また, 熱力学的状態方程式(本文7章)から, C_p は次式のように体積にも依存する。

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR \left[1 - \frac{2an^2(V-bn)^2}{V^3 nRT} \right]^{-1}$$

以下では, C_V 一定を前提とする。

D. U と S

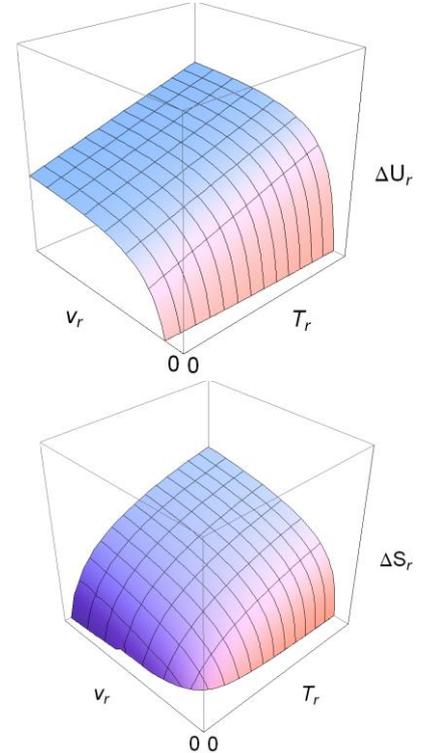
$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 dV \\ dS = \frac{q}{T} = \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{V-bn} dV \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right)_V = 0, \quad \left(\frac{\partial}{\partial V} \frac{C_V}{T} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nR}{V-bn} \right)_V = 0 \text{ なので,}$$

dU と dS は確かに全微分となり,

$$\begin{cases} \Delta U = \int_{T_A}^{T_B} C_V dT + \int_{V_A}^{V_B} a \left(\frac{n}{V} \right)^2 dV = C_V (T_B - T_A) - an^2 \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) \\ \Delta S = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_A}^{V_B} \frac{nR}{V-bn} dV = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B - bn}{V_A - bn} \end{cases}$$

そこで右図のように, U, S は (T, V) 平面で一意的に決まる状態量となる。



E. 断熱可逆変化: S 一定, すなわち上記Dの $\Delta S = 0$ から,

$$1 = \left(\frac{T_B}{T_A} \right)^{C_V} \left(\frac{V_B - bn}{V_A - bn} \right)^{nR} \Rightarrow T_B (V_B - bn)^{\gamma-1} = T_A (V_A - bn)^{\gamma-1} = \text{一定} \quad \gamma \equiv \frac{nR}{C_V} + 1 > 1$$

$$[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2] (V - bn)^\gamma = \text{一定}$$

$$[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2]^{1-\gamma} T^\gamma = \text{一定}$$

F. ファン・デル・ワールス気体による可逆カルノーサイクル

等温過程では, 上記Dの ΔU から,

$$Q_2 = \Delta U + \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \left[a \left(\frac{n}{V} \right)^2 + p \right] dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_2}{V-bn} dV = nRT_2 \ln \frac{V_B - bn}{V_A - bn}$$

$$Q_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_D - bn}{V_C - bn} = nRT_1 \ln \frac{V_C - bn}{V_D - bn}$$

2つの断熱過程では, 上記Eから,

$$T_2 (V_B - bn)^{\gamma-1} = T_1 (V_C - bn)^{\gamma-1} \quad T_1 (V_D - bn)^{\gamma-1} = T_2 (V_A - bn)^{\gamma-1} \therefore \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/(\gamma-1)} = \frac{V_B - bn}{V_C - bn} = \frac{V_A - bn}{V_D - bn}$$

以上より, $\frac{V_B - bn}{V_A - bn} = \frac{V_C - bn}{V_D - bn}$ なので, $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ が成立する。すなわち, 可逆カルノーサイクルで一般に

成り立つ $\eta_r = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ の関係が確認できる。

G. 対応状態: 変数変換により係数 a, b, n によらない状態方程式が得られる。

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad V_c = 3bn$$

ただし、 p_c, T_c, V_c は臨界点(下図青丸)での値であり、下記I以降および下図の通り、 $T_r < 1$ となる臨界温度 T_c 以下では気体と液体間の相転移が生じる。

なお上記Dより、 $C_v = (3/2)nR$ となる単原子気体では臨界点を基準として以下のように表される。

$$\Delta U = U - U_c = p_c V_c \left(4T_r - \frac{3}{V_r} - 1 \right)$$

$$\Delta S = S - S_c = nR \ln \left[\frac{1}{2} T_r^{3/2} (3V_r - 1) \right]$$

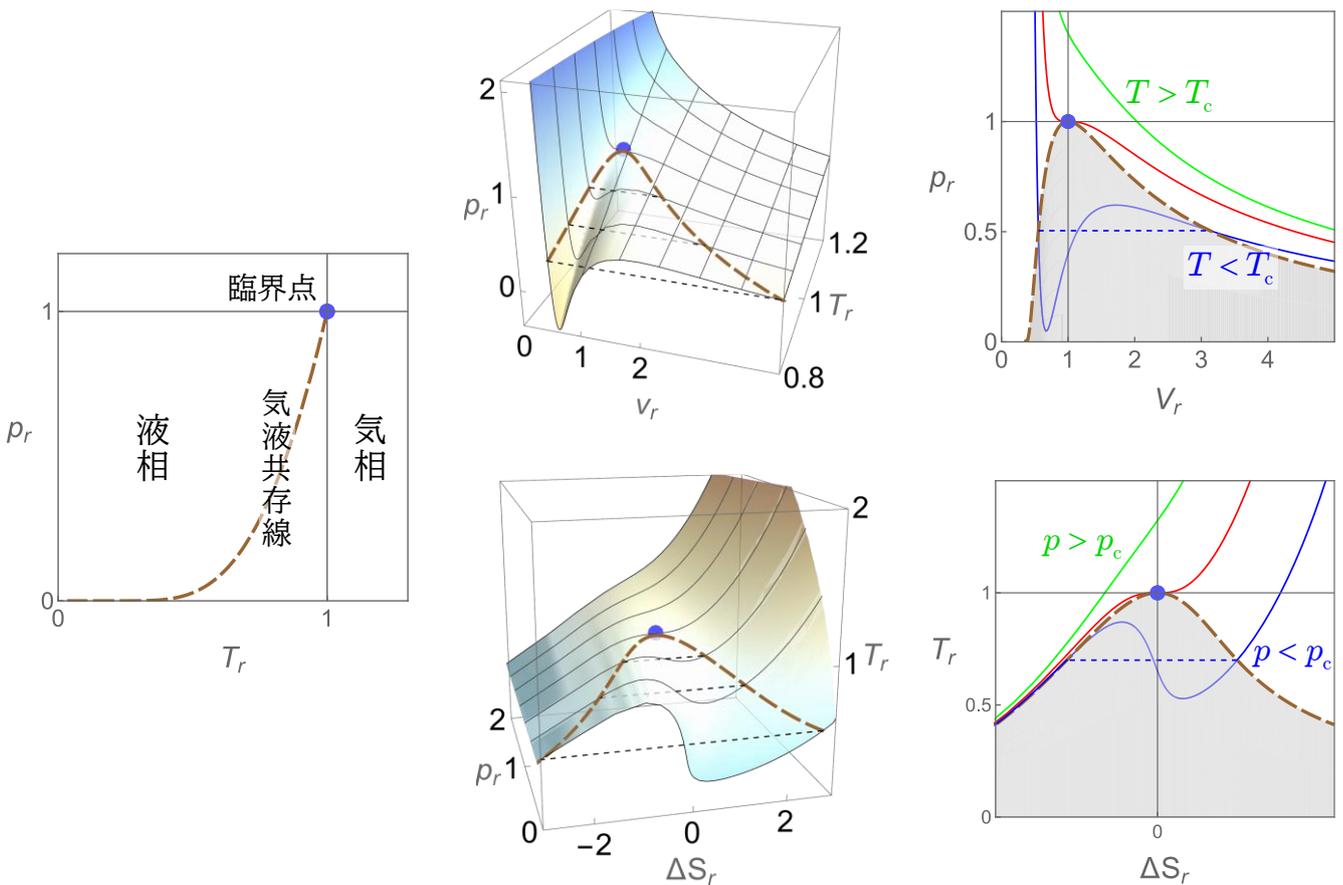
$$\Delta H = U + pV - H_c = p_c V_c \left(4T_r \frac{5V_r - 1}{3V_r - 1} - \frac{6}{V_r} - 2 \right)$$

加えて上記文献の統計力学の結果を用いれば、 x_c を定数として、

$$\frac{F}{p_c V_c} = -\frac{8}{3} T_r \{ \ln [x_c T_r^{3/2} (3V_r - 1)] + 1 \} - \frac{3}{V_r}$$

$$\frac{G}{p_c V_c} = \frac{F + pV}{p_c V_c} = \frac{F}{p_c V_c} + p_r V_r$$

対応状態での気液相図



H. ジュール=トムソン効果

エンタルピー H を一定に保ったまま断熱下で減圧することで温度変化する現象はジュール=トムソン効果と呼ばれ、エンタルピー H に関する熱力学的状態方程式(本文7章補6)により、その係数 μ_{JT} は以下のように表される(参考1)。

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p [T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V] = -\frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1\right]$$

この現象は断熱下でエントロピー変化が生じる不可逆過程となり、減圧過程のみが可能となる。

$\mu_{JT} > 0$ のとき減圧により降温するので、気体の冷却にも利用され、液化も引き起こされ得る。

$C_V = (3/2)nR$ となる単原子気体では、上記Gの対応状態におけるエンタルピー差 $\Delta H(V_r, T_r)$ の表式から、 $T_r(V_r, \Delta H)$ に関する以下の表式が得られる。

$$T_r = \frac{3V_r - 1}{4(5V_r - 1)} \left(\frac{6}{V_r} + \frac{\Delta H}{p_c V_c} + 2 \right)$$

この T_r を改めて $p_r(V_r, T_r)$ に代入することで $p_r(V_r, \Delta H)$ も決まり、 V_r をパラメータとして H 固定下の (p_r, T_r) の作図が可能となる。

下図の色付きの曲線が、このようにして得られた H 一定下の (p_r, T_r) のプロットである。

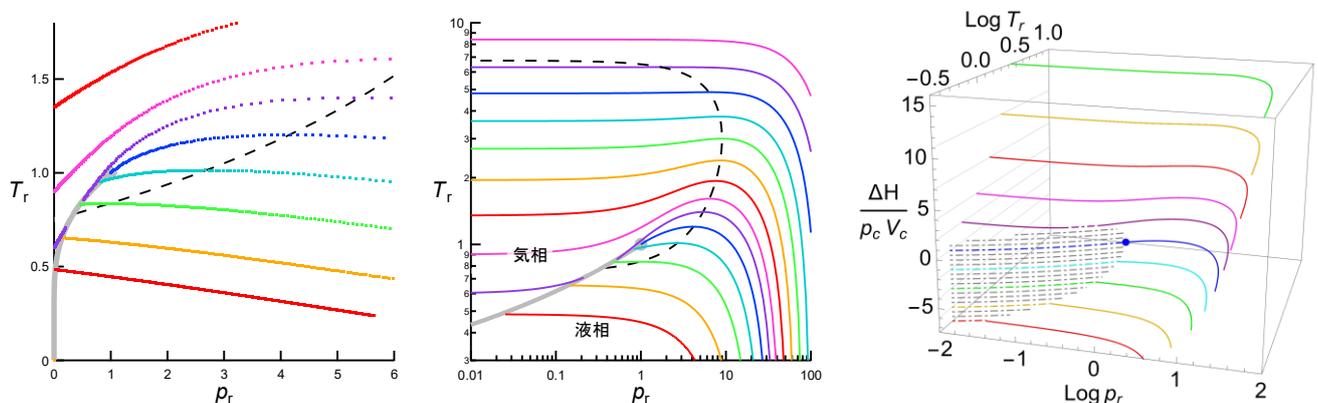
図の一番下の赤線から、それぞれ $\Delta H/(p_c V_c) = -7.5, -6, -4, -2, 0, 2, 4, 7, 11, 16, 22, 30, 40, 54$

また、下左・中図の黒破線は次式で表される $\mu_{JT} = 0$ となる点を結んだ曲線 $p_{r0}(T_r)$ である。

$$p_{r0} = -9 \left[2 \left(\frac{T_r}{3} \right)^{1/2} - 3 \right] \left[2 \left(\frac{T_r}{3} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

色付きの各曲線に沿って高圧側($p_r > 9$)から減圧していくとき、破線と交差する p_{r0} で μ_{JT} の符号が負から正へと変わる。そこで図のように、破線を超えた低圧下では減圧により降温する。

下図中 $p_r < 1, T_r < 1$ 内の灰色太線は気-液共存線(灰色丸は臨界点)を表し、 $p_r < 1, T_r < 1$ 内の各曲線は安定領域のみが示されており、黒破線も共存線との交差で途切れる。液相が低温・高圧(右下)側、気相が高温・低圧(左上)側となる。下右図の立体図では、 H 一定の各曲線は H の等高線に相当するので、図の一番下の赤線を底にした登り坂となり、一点鎖線で示す共存線のつくる面は(液相を底、気相を頂として、潜熱を高低差とする)垂直な崖に相当する。そこで、 H 一定の曲線が超臨界状態(青線 $\Delta H/(p_c V_c) = 0$)あるいは気相側(紫線 $\Delta H/(p_c V_c) = 2$)からの減圧により降温して気-液共存線と交差するとき、固定された H を内分点として部分的な液化が生じ、(紫線のように、気相の安定領域に再び入らない限り)共存線(各一点鎖線)に沿った減圧により降温が進むことになる。



I. 対応状態での等温過程:

$dF = -pdV$ から

$$F(T, V) - F(T, V_c) = -\int_{V_c}^V \left(\frac{nRT}{V-bn} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \right) dv = -nRT \ln \frac{V-bn}{V_c-bn} - an^2 \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_c} \right)$$

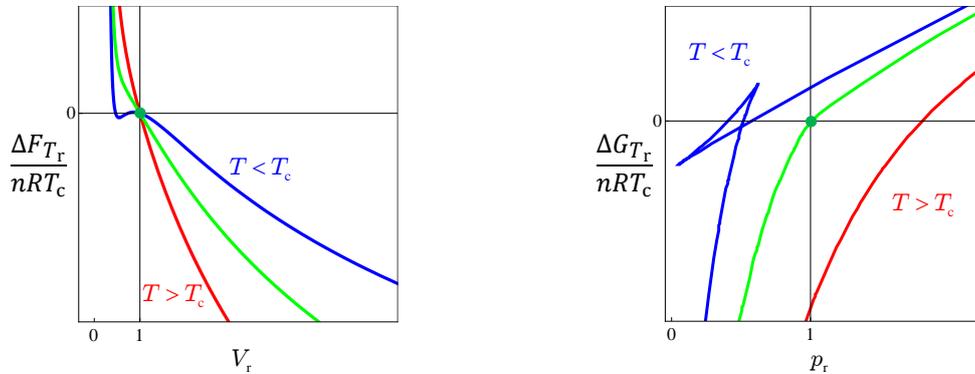
$$\frac{\Delta F_{T_r}(V_r)}{nRT_c} = \frac{F(T, V) - F(T, V_c)}{nRT_c} = -T_r \ln \frac{3V_r-1}{2} - \frac{9}{8} \left(\frac{1}{V_r} - 1 \right)$$

$$G = F + pV \quad G(T, V_c) = F(T, V_c) + p(T, V_c)V_c = F(T, V_c) + (p_c V_c)p_r(T_r, 1)$$

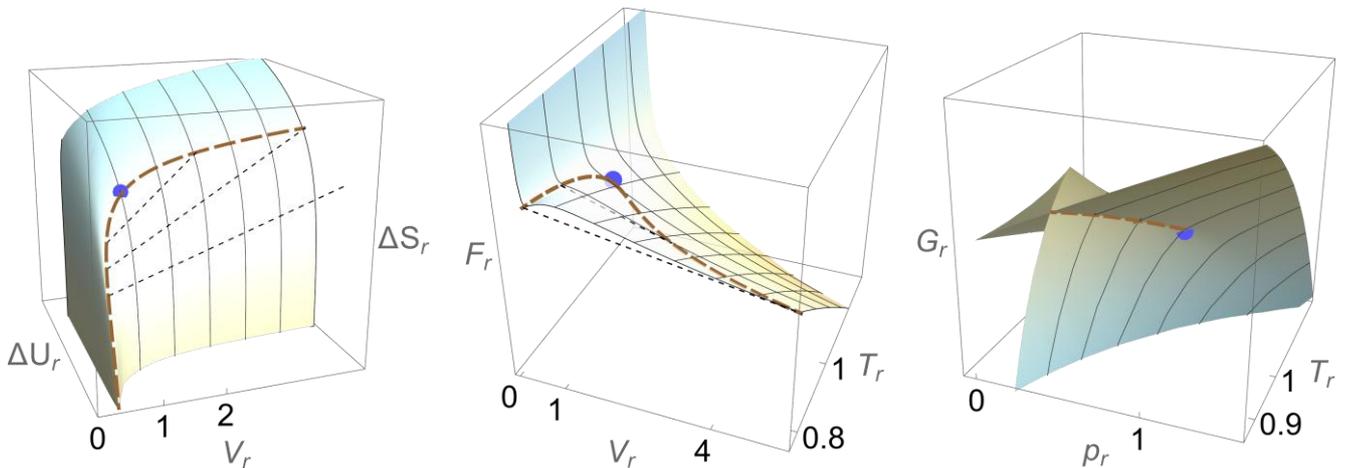
$$\frac{\Delta G_{T_r}(p_r)}{nRT_c} = \frac{G(T, V) - G(T, V_c)}{nRT_c} = \frac{\Delta F_{T_r}}{nRT_c} + \frac{3}{8} [p_r V_r - (4T_r - 3)]$$

・対応状態での $\Delta F_{T_r}(V_r)$, $\Delta G_{T_r}(p_r)$ の等温線(T_r 一定)

ただし, $\Delta G_{T_r}(p_r)$ の曲線は, V_r をパラメータとして $\Delta G_{T_r}(T_r, p_r(T_r, V_r))$ のプロットとして作成した。



・対応状態での $\Delta S_r(V_r, \Delta U_r)$, $F_r(V_r, T_r)$, $G_r(p_r, T_r)$ 曲面(上記Gより)



ファン・デル・ワールス状態方程式では, 密度のみが異なり臨界点のある気相と液相が, 上の3つの立体図のように1枚の曲面で表されている。

- ・一定の(V_r, U_r)下では S_r 最大, (V_r, T_r)下では F_r 最小, (p_r, T_r)下では G_r 最小の状態が最安定となる。
- ・左・中図では, 破線上にあり点線で結ばれた2点の気相と液相が共存し, 左図では接平面が共通, 中図では等温下の接線が共通となる。また右図では, 共存する気相と液相の G_r が破線で交差する。
- ・臨界点(青丸)を超えると, 気相と液相の区別がなくなる。

J. $T < T_c$ の等温曲線上でのマクスウェルの等面積則

$T < T_c$ での等温曲線には、右上図のようにギブズ自由エネルギー G に交差が生じ、平衡状態としての G 最小の状態が p_{tr} で不連続的に変化する。この相転移圧力 p_{tr} では、密度 n/V が高い高圧相A(液相)と、密度の低い低圧相B(気相)が共存する。

共存条件は、 $\mu_A = \mu_B$ ($G_A = G_B$) で表され、書き下すと、

$$U_A - TS_A + p_{tr}V_A = U_B - TS_B + p_{tr}V_B$$

$$p_{tr}(V_B - V_A) = T(S_B - S_A) - (U_B - U_A)$$

ここで、 U, S は、前述Dの通り、 (T, V) 平面上で一意的に決まる状態量であり、等温 ($T_A = T_B$) 曲線上で以下の関係が成り立つ。

$$p_{tr}(V_B - V_A) = T\Delta S - \Delta U = nRT \ln \frac{V_B - bn}{V_A - bn} - an^2 \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_B} \right)$$

右中図は、 $p = p(T, V)$ の等温曲線を示したものである(立体図は上記G)。この曲線には、 p_{tr} を与える V_A, V_B で挟まれた区間に $(\frac{\partial p}{\partial V})_T > 0$ となる不安定領域(緑色)が生じる。この領域は以下の関係により、上図・下図中の不安定領域に対応している。

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \quad \text{下に凸} \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad \text{上に凸}$$

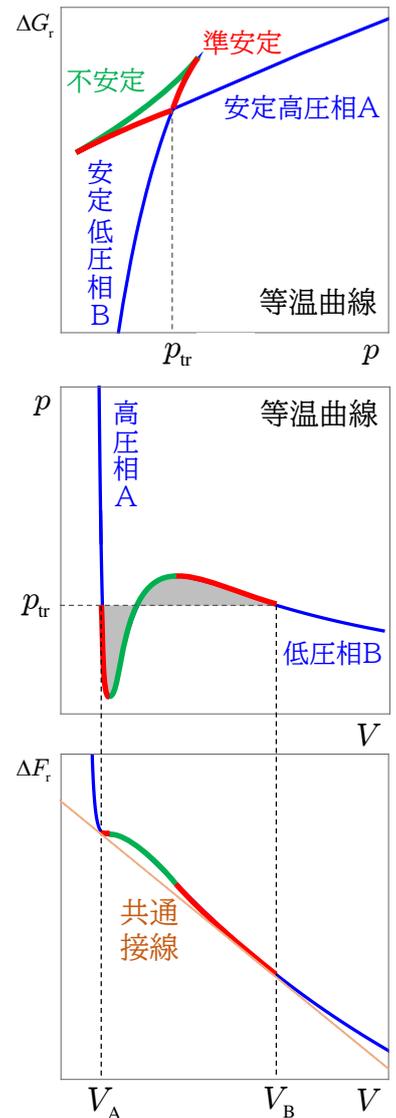
一方、図中の準安定領域(赤色)は、熱力学的に不安定な状態ではないが、右上図のように最安定な平衡状態でもない。

A相, B相の共存条件は、右下図の $F(T, V)$ の共通接線として表される。実際、確かに共存条件となる $p_A = p_B = p_{tr}$, $\mu_A = \mu_B$ が満たされている。

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial V} \right)_T = -p_A = \left(\frac{\partial F_B}{\partial V} \right)_T = -p_B = \frac{F_A - F_B}{V_A - V_B} = -p_{tr}$$

$$\mu_A - \mu_B = (f_A + p_A v_A) - (f_B + p_B v_B) = (f_A - f_B) + p_{tr}(v_A - v_B) = 0$$

$T < T_c$ の等温下で低圧相Bを圧縮する(体積を縮める)と圧力が上昇し、相転移圧力 p_{tr} (体積 V_B) に達すると、高圧相Aへの相転移が始まる。圧縮を更に進めると、圧力 p_{tr} が保たれたまま高密度相Aの分率が増し、体積 V_A で相転移が完了すると高圧相Aとして圧力が上昇していく。2相共存領域 $V_A < V < V_B$ でのA相, B相の分率 x_A, x_B ($x_A + x_B = 1$) は、テコの原理 $x_A(V - V_A) = x_B(V_B - V)$ で決まる。このときの $F = x_A F_A + x_B F_B$ は、共通接線上での値となり、1相状態よりも低く安定となる。すなわち、状態方程式の不安定領域と準安定領域が安定な平衡状態として現れることはない。



準安定・不安定領域における $p = p(T, V)$ 曲線の形式的な積分から、

$$\int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \left[\frac{nRT}{V-bn} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] dV = nRT \ln \frac{V_B - bn}{V_A - bn} + an^2 \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) = T\Delta S - \Delta U$$

$$\therefore p_{tr}(V_B - V_A) = \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

この関係式から相転移圧力 p_{tr} が決められる。上中図で、影の2つの部分が等面積となるときの p_{tr} であり、マクスウェルの等面積則とよばれる。(なお、この関係は負圧 ($p < 0$) になる場合にも成り立つ。)

一般の状態方程式の場合でも、 $dU = TdS - pdV$ の関係から、 U, S, p が (T, V) 平面上で一意的に決まる状態量であれば、熱力学的な安定性に関わらず、等温過程での等面積則の関係が満たされる。

$$\therefore \int_{V_A}^{V_B} p dV = T\Delta S - \Delta U = p_{tr}(V_B - V_A)$$

K. 飽和蒸気の可逆カルノーサイクル(右図中の黒太線)

気相、液相の2相共存域内での可逆サイクル。

等温・等圧下の2相の分率変化に伴う吸熱・膨張と発熱・収縮時の等温伝熱による力学的仕事を利用する。

1) A→B 等温 (T_2)・等圧過程

液相→気相転移(蒸発)に伴う吸熱と膨張: $Q_2 = T_2(S_B - S_A)$

2) B→C 断熱膨張に伴う降温 ($T_2 \rightarrow T_1$): $S_B = S_C$

3) C→D 等温 (T_1)・等圧過程

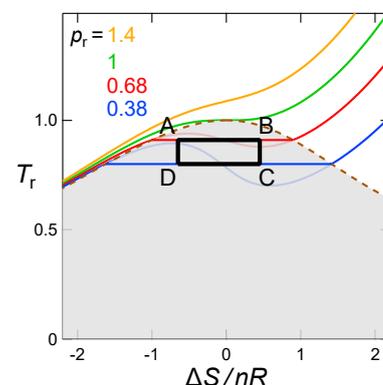
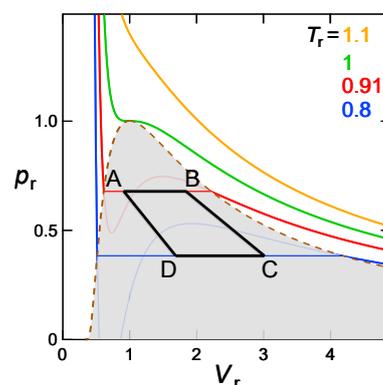
気相→液相転移(凝縮)に伴う発熱と収縮: $Q_1 = T_1(S_C - S_D)$

4) D→A 断熱収縮に伴う昇温 ($T_1 \rightarrow T_2$): $S_D = S_A$

そこで可逆カルノーサイクルで一般に成り立つ関係が確認できる。

$$\eta_r = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1(S_C - S_D)}{T_2(S_B - S_A)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

なお、 $T_2 = T$ と $T_1 = T - dT$ の温度差 dT が無限小のとき、 $\frac{W}{Q_2} = \frac{dT}{T}$ 、 $W \cong dp\Delta V$ の関係から、 $p(T)$ 相図における気-液共存線の勾配 $\frac{dp}{dT}$ と、蒸発に要する潜熱 $L (= Q_2)$ および体積変化 ΔV との間で一般に成り立つクラペイロン=クラウジウスの関係式 $\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}$ が得られる。歴史的には、この関係式の種々の物質における確認が、可逆熱機関に関するカルノーの定理が作業物質に依らず成り立つことの実験的証明と捉えられ、重要視された(参考1A)。



L. 対応状態での臨界点：2次相転移

$$\text{状態方程式: } p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \rightarrow \left(\frac{\partial G_r}{\partial p_r}\right)_{T_r} = V_r(p_r)$$

$$\text{等温圧縮率: } \kappa_T p_c = -\frac{1}{V_r} \left(\frac{\partial V_r}{\partial p_r}\right)_{T_r} = \frac{1}{6V_r} \left[\frac{4T_r}{(3V_r - 1)^2} - \frac{1}{V_r^3}\right]^{-1}$$

・ $T_r < 1 (T < T_c)$ の等温下での圧力変化に伴う1次相転移では、右図のように、体積 V と等温圧縮率 κ_T の等温曲線に相転移圧力 p_{tr} で飛びが生じる。

・ $T_r > 1 (T > T_c)$ では相転移は起こらず、気体-液体の質的な変化は生じない。図のように κ_T の異常性(低いピーク)は残る。

・ 臨界点 ($(T_r, p_r) = (1, 1)$, $(T, p) = (T_c, p_c)$) では、1次の微分係数(体積 V , エントロピー S) に飛びは生じなくなるが、 V や S の微分係数 (G の2次の微分係数) である等温圧縮率 κ_T , 等圧熱容量 C_p が発散し、連続転移である2次相転移となる。

1) 等温線上での圧力変化(右図)によって臨界点に近づくとき、

$$T_r = 1, p_r \cong 1, V_r \cong 1 \text{ で,}$$

$$\rightarrow (V_r - 1)^3 \cong \frac{2}{3}(1 - p_r), \kappa_T p_c \cong \left[\frac{2}{81} \left(\frac{1}{p_r - 1}\right)^2\right]^{1/3}$$

2) 等圧線上での温度変化によって臨界点に近づくとき、

$$p_r = 1, T_r \cong 1, V_r \cong 1 \text{ で,}$$

$$\rightarrow (V_r - 1)^3 \cong \frac{8}{3}(T_r - 1), C_p - C_v \cong nR \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{T_r - 1}\right)^2\right]^{1/3}$$

3) $T_r > 1$ の等積線 ($V_r = 1$) に沿う降温により臨界点に近づくとき、

$$V_r = 1, T_r \cong 1 \text{ で, } \rightarrow p_r - 1 \cong 4(T_r - 1), \kappa_T p_c \cong \frac{1}{6(T_r - 1)}$$

4) $T_r < 1$ で共存線に沿う昇温により臨界点に近づくとき、気相(ないしは液相)について、

$$V_{rl} = 1 - v, V_{rg} = 1 + v (|v| \ll 1), T_r \cong 1 \text{ で, } \rightarrow 1 - p_r \cong 4(1 - T_r) \cong v^2, \kappa_T p_c \cong \frac{1}{12(1 - T_r)}$$

臨界点近くでの気相と液相の振る舞いは一致する。

