

2. 構成物質と物理状態(続き)

2-2 状態

大気圏 上空へゆくにつれて

分子 原子 イオン + 電子

へと変化

2-3 状態を決める物理

熱平衡状態 孤立系において十分長時間経過したのちに実現される状態 平均量で記述 P, T, \dots

局所熱平衡 現実の系：物質的にもエネルギー的にも開放系．しかも不均一．
部分部分を熱平衡状態と近似(局所熱力学平衡)．近似の良さ 速度論．

地球惑星物質の状態を知るには 平衡状態の物理：

プラズマ(電離気体)

原子

分子

凝縮相(液体・固体)

解離平衡 電離，分子解離を記述

質量作用の法則(解離度の圧力依存性) AB ， A ， B はいずれも理想気体の法則に従うものとする．



P, T が与えられたときの反応の平衡条件は，系全体の原子数保存の条件下でギブス自由エネルギー最小の条件により決まる．

$$G(P, T, n_{AB}, n_A, n_B) = \min. \quad (2.1)$$

反応座標 ξ を導入．AB が n mol A+B に変化したら $\xi = n$ と定義．(注意：ここでは文字 n でモル数を表す)

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \quad (2.2)$$

ここで $\frac{\partial n_{AB}}{\partial \xi} = -1, \frac{\partial n_A}{\partial \xi} = 1, \frac{\partial n_B}{\partial \xi} = 1$ なので (2.2) は

$$-\frac{\partial G}{\partial n_{AB}} + \frac{\partial G}{\partial n_A} + \frac{\partial G}{\partial n_B} = 0 \quad (3.3)$$

ゆえに

$$-\mu_{AB} + \mu_A + \mu_B = 0 \quad (2.4)$$

理想気体の場合，化学ポテンシャルは $\mu_i = \mu_i^\circ(P_0, T) + RT \ln(P_i/P_0)$ と記述されるので

$$\begin{aligned} \frac{P_A P_B}{P_{AB}} &= P_0 \exp\left(\frac{\mu_{AB}^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ}{RT}\right) \\ &= K(T) \end{aligned} \quad (2.5)$$

右辺は T のみの関数．平衡定数と呼ばれる．

解離度 x を $P_A : P_{AB} = x : 1 - x$ と定義すると (3.5) 式は全圧 $P = P_{AB} + P_A + P_B$ を用いて

$$\frac{x}{1-x^2} P = K(T) \quad (2.6)$$

T 一定の場合， P が増せ (減れ) ば解離度は減少 (増加) することが分かる．温度依存性 統計力学の助けが必要．最も簡単な，しかし重要な例



で説明．

統計力学の最重要法則：「温度 T を持つ系があるエネルギー ε を持つ微視的状態にある確率は $e^{-\varepsilon/kT}$ に比例」

$\text{H}, \text{H}^+, \text{e}$ の数密度を $n_{\text{H}}, n_{\text{H}^+}, n_{\text{e}}$ とすると (注意：ここでは文字 n で数密度を表す)

$$\begin{aligned} n_{\text{H}} : n_{\text{e}} &= \text{電子が } \text{H}^+ \text{ に束縛される確率} : \text{自由空間に存在する確率} \\ &= \text{束縛状態数} : \sum \text{自由状態数} \times e^{-\text{束縛状態とのエネルギー差}/kT} \\ &= n_{\text{H}^+} : \sum \text{自由状態数} \times e^{-\text{エネルギー差}/kT} \end{aligned}$$

自由状態数の計算：系を一辺 L の立方体とする．電子の状態は位置と運動量で記述．不確定性原理から位置の不確定性 Δq と運動量の不確定性 Δp の積は $\Delta q \Delta p > h$ ．この不確定範囲内にある位置と運動量の組は 1 状態と見なす．

運動量 p を持つ状態のエネルギー差は $\varepsilon + p^2/(2m_e)$. ここで ε は解離エネルギー

$$\varepsilon = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{h^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

よって

$$\begin{aligned} \Sigma \text{自由状態数} \times e^{-\text{エネルギー差}/kT} &= \sum_{\text{全 } p, q \text{ 空間}} d^3 p d^3 q h^{-3} e^{-(\varepsilon + p^2/(2m_e))/kT} \\ &= \int \dots \int d^3 q d^3 p h^{-3} e^{-(\varepsilon + p^2/(2m_e))/kT} \end{aligned} \quad (2.7)$$

積分を実行すると

$$(2.7) \text{ 右辺} = L^3 h^{-3} (2\pi m_e kT)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} \quad (2.8)$$

単位体積あたりでは右辺を L^3 で割った値になる . よって

$$\frac{n_e n_{H^+}}{n_H} = (2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} e^{-\varepsilon/kT} \quad (2.9)$$

これを Saha の電離式という . 指数関数の前についた因子 $n_Q = (2\pi m kT/h^2)^{3/2}$ は量子濃度と呼ばれ , 熱運動による平均運動量をプランク定数で割ったものの 3 乗 , すなわち熱運動している質量 m の自由粒子が取る状態数密度という物理的意味を持つ .

分子の解離



の場合も類似の式が得られる (具体形は省略) .

教訓 : T が増加すると右辺も増加 . すなわち高温ほど解離しやすくなる .

解離エネルギー k で割って温度に換算 . 電離よりも分子解離の方がより低温で生じやすい .

換算式

$$1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{J} = 1.16 \times 10^4\text{K} \quad (2.10)$$

解離 (電離) エネルギー

反応式	eV	相当温度 (10^4 K)
$H \rightleftharpoons H^+ + e$	13.595	15.8
$N(\text{基底状態}) \rightleftharpoons N^+ + e$	14.53	16.9
$O(\text{基底状態}) \rightleftharpoons O^+ + e$	13.614	15.8
$H_2 \rightleftharpoons 2H$	4.477	5.19
$N_2 \rightleftharpoons 2N$	9.765	11.32
$O_2 \rightleftharpoons 2O$	5.115	5.93

蒸気圧平衡 気液，固気平衡．

反応式



を考える．平衡条件は

$$\mu_{A(g)} = \mu_{A(c)} \quad (2.11)$$

蒸気圧曲線はこの式を満たす P, T として記述される．

このままでは少々不便．式 (2.9) を満たす曲線の傾きを計算．

$$\frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial P} \delta P + \frac{\partial \mu_{A(g)}}{\partial T} \delta T = \frac{\partial \mu_{A(c)}}{\partial P} \delta P + \frac{\partial \mu_{A(c)}}{\partial T} \delta T \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = v, \frac{\partial \mu}{\partial T} = -s \text{ から}$$

$$v_g \delta P - s_g \delta T = v_c \delta P - s_c \delta T$$

整理して

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (2.13)$$

$T \Delta s = \Delta h$ から

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \quad (2.14)$$

これをクラウジウス-クラペイロンの式という．

凝縮相の体積が無視でき，気相が理想気体の法則に従うときには $\Delta v \approx v_g = RT/P$ から

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta h}{RT^2} P \quad (2.15)$$

これを蒸気圧方程式と言う．ここで Δh は蒸発の潜熱 (気化熱) である．

Saha の電離式と同様の考察から，気相の数密度の近似式として次式が得られる．

$$n_{A_g} = (2\pi m_A kT/h^2)^{3/2} e^{-\varepsilon_c/kT} \quad (2.16)$$

ここで用いた仮定は i) ガスは単原子分子理想気体，ii) 凝縮相のエントロピーを無視．つまり分子は凝縮したときには 1 状態しか取り得ないとする，iii) 凝縮相への結合エネルギーは 1 分子当たり ε_c ．蒸気の数密度は気化熱が大きいほど小さい．

この近似式は現実物質をあまり正確には再現しない．気化熱がどのような物理量で決まっているのかを理解する上で重要．

問題

- 2.1 (1) 式 (2.7) から (2.8) を導きなさい . (2) 反応式 (R2.4) の平衡条件が (2.11) で書けることを示しなさい .
- 2.2 (1) 水の液体-蒸気の平衡に対して , $P=1 \text{ atm}$ における dP/dT の値を蒸気圧方程式から計算せよ . ただし $100 \text{ }^\circ\text{C}$ での気化熱は 2260 J g^{-1} である . (2) ある山の頂上で湯を湧かしたところ , $88 \text{ }^\circ\text{C}$ で沸騰した . 頂上の気圧を推定しなさい . (3) 気化熱が一定だとして , $0, 50, 150, 200, 250, 300, 350 \text{ }^\circ\text{C}$ での水蒸気圧を計算せよ . またこれを実際の値 (理科年表に数値がある) と比較し , 差が見られるとすればそれはどのような傾向をもつか , またその理由について考察せよ .
- 2.3 (1) 問題 2.2 の水の気化熱の値を水分子 1 個が気化するのに必要なエネルギーに換算し , eV 単位および相当温度で表せ . (2) 蒸気の数密度が (2.16) に従う場合 , 気化熱を ε_c , 温度 T , 気体定数 R , アボガドロ数 N_A を用いて表せ .

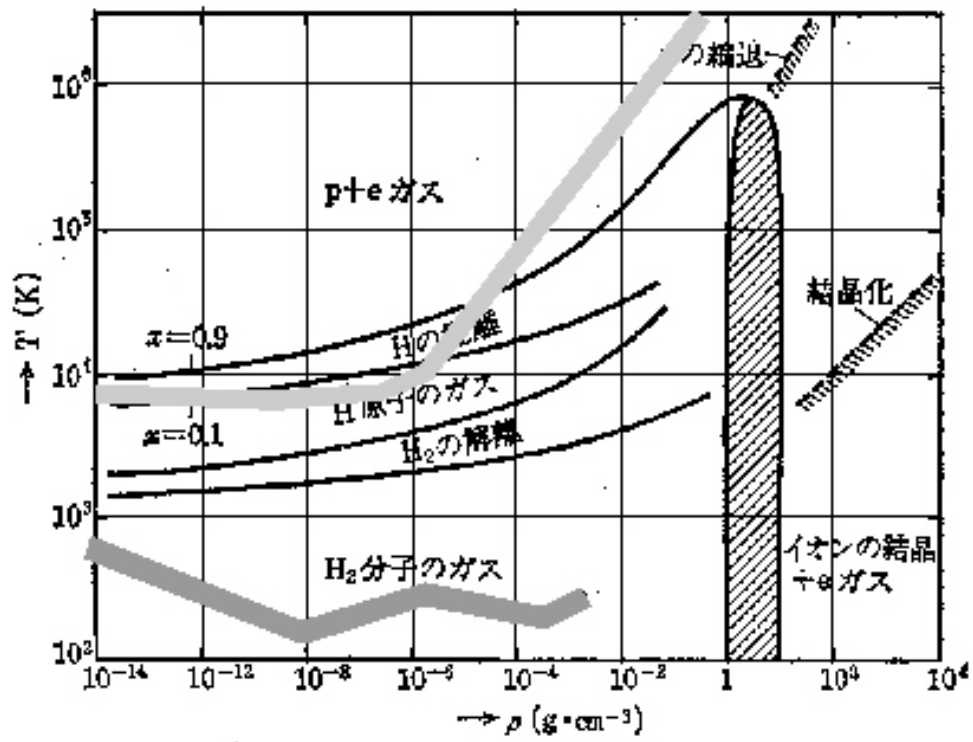


図2.5 水素の熱平衡状態