

10. 相平衡の熱力学

10-1 相

定義 物質系の一様な部分を相と呼ぶ.

代表例：一様な気体, 液体, 固体.

注：各相は複数の成分からなってもよい(混合気体, 溶液, 固溶体)

相平衡 異なる相が熱的, 機械的に接しており, かつ質量の交換も許されている条件下で平衡状態にあるとき, これらの相は相平衡にあるという.

相平衡の例

- 水と水蒸気あるいは氷
- 食塩とその飽和水溶液
- 混ざり合わない2種の液体
- 複数種の鉱物からなる岩石
- …

相転移 物質が異なる相に変化すること.

10-2 相平衡の条件

機械的平衡の条件 圧力が等しい.

さもないと自発的に仕事が生じてしまう.

熱的平衡の条件 温度が等しい.

さもないと自発的に熱移動が生じてしまう.

質量的平衡の条件 化学ポテンシャルが等しい.

系の温度 T , P が与えられているとき, 系の安定平衡状態 = ギブス自由エネルギー最小の状態. 相1, 2がそれぞれ c 種の独立成分からできているとして,

- 相1に含まれる成分 i のモル数を $n_{i,1}$ ($i = 1, \dots, c$)
- 相2に含まれる成分 i のモル数を $n_{i,2}$ ($i = 1, \dots, c$)

と書くことにする.

両相の全ギブス自由エネルギー G はそれぞれの相のギブス自由エネルギーの和に等しく

$$G = G_1 + G_2.$$

G_1, G_2 は T, P および含まれている各成分のモル数の関数.

相 2 から 1 へ成分 i が微小量 δn_i モル移動し他の成分は影響を受けない過程を考えると,

$$\delta G = \delta G_1 + \delta G_2 = \frac{\partial G_1}{\partial n_{i,1}} \delta n_i + \frac{\partial G_2}{\partial n_{i,2}} (-\delta n_i).$$

相平衡状態では G は最小値をとるので

$$\delta G = 0$$

よって

$$\frac{\partial G_1}{\partial n_{i,1}} = \frac{\partial G_2}{\partial n_{i,2}} \quad (i = 1, \dots, c).$$

これが質量的平衡の条件. G_j の $n_{i,j}$ 偏微分を成分 i の相 j における化学ポテンシャルと呼ぶ.

10-3 化学ポテンシャル

定義 c 種の成分 (各成分のモル数 n_i) からなる相のギブス自由エネルギーを

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_c)$$

とする.

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)}$$

を成分 i の化学ポテンシャルとよぶ.

公式 成分 i の化学ポテンシャルは成分 i の単位モル数当たりのギブス自由エネルギーとみなせる. 実際公式

$$G = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i$$

が成立.

証明 G は示量性変数なので

$$G(T, P, kn_1, \dots, kn_c) = kG(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

両辺 k で微分すると

$$\frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_1} \frac{\partial kn_1}{\partial k} + \dots + \frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_c} \frac{\partial kn_c}{\partial k} = G(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

変形して

$$\frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_1} n_1 + \dots + \frac{\partial G(T, P, kn_1, \dots, kn_c)}{\partial kn_c} n_c = G(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

この式は任意の k について成立. $k = 1$ とおけば

$$\sum_{i=1}^c n_i \mu_i = G(T, P, n_1, \dots, n_c).$$

問 $f = f(y_1, \dots, y_c)$, $y_i = y_i(x)$ ($i = 1, \dots, c$) のとき,

$$\frac{df}{dx} = \sum_{i=1}^c \frac{\partial f}{\partial y_i} \frac{dy_i}{dx}$$

を証明しなさい.

10-4 クラウジウス・クラペイロンの式

単成分の二相平衡 水と水蒸気, 水と氷の相平衡はそれぞれ単成分の二相平衡の例.

相 1, 2 の 1mol あたりの内部エネルギー, エントロピー, 体積¹をそれぞれ $u_1, u_2, s_1, s_2, v_1, v_2$.

平衡条件 = 各相での化学ポテンシャル (1mol あたりのギブス自由エネルギー) が等しい

$$u_1 + Pv_1 - Ts_1 = u_2 + Pv_2 - Ts_2.$$

変形して

$$(u_2 - u_1) + P(v_2 - v_1) - T(s_2 - s_1) = 0. \quad (1)$$

これは相平衡が成立するときの温度と圧力の関係 (相 1, 2 の共存曲線) を表す. この式は 1mol の物質が等温等圧条件下で相 1 → 2 に変化するとき成立する熱力学第一法則から導くこともできる.

共存曲線の勾配を与える公式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h_2 - h_1}{T(v_2 - v_1)} = \frac{1\text{mol あたりの転移熱}}{T \times \text{体積変化}}.$$

この式を **クラウジウス・クラペイロンの式**, あるいは単に **クラペイロンの式** と呼ぶ. ここで h_i は比エンタルピー (熱関数) で $h_i \equiv u_i + Pv_i$.

¹それぞれ (モル) 比内部エネルギー, (モル) 比エントロピー, (モル) 比体積と呼ぶ

導出 相平衡の条件式を温度微分

$$\frac{d}{dT}(u_2 - u_1) + \frac{dP}{dT}(v_2 - v_1) + P \frac{d}{dT}(v_2 - v_1) - (s_2 - s_1) - T \frac{d}{dT}(s_2 - s_1) = 0.$$

ここで第一法則から

$$T \frac{ds}{dT} - P \frac{dv}{dT} = \frac{du}{dT}.$$

結局

$$\frac{dP}{dT}(v_2 - v_1) - (s_2 - s_1) = 0$$

変形して

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{1\text{molあたりの相転移にともなうエントロピー変化}}{\text{体積変化}}.$$

式(1)より

$$u_2 - u_1 = -P(v_2 - v_1) + T(s_2 - s_1).$$

ゆえに

$$s_2 - s_1 = \frac{u_2 + Pv_2 - (u_1 + Pv_1)}{T} = \frac{h_2 - h_1}{T}.$$

問 相1として氷, 相2として水あるいは水蒸気を考えたとき, 共存曲線の dP/dT の符号の正負と, 加圧したときに氷の融点は上がるか下るか調べなさい.