復習

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \ ; & T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ,\ p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S ,\ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ dF = -SdT - pdV \ ; & S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ dG = -SdT + Vdp \ ; & V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \ ; \ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ dH = TdS + Vdp \ ; & \end{cases}$$

ルジャンドル変換

化学ポテンシャル $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T.p} \Rightarrow \mu = g(T.p) = \frac{G}{N}$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$ "開かれた系"

$$G(T.p.N) = g(T.p)N$$

$\therefore$ $\boxed{G = \mu N}$

もともと $G = F + pV$

$= U - TS + pV$

$\rightarrow \underline{U = TS - pV + \mu N}$ (5.1.12)

$dU = TdS - pdV + \mu dN$

$U(S.V.N)$

物質の量を λ 倍すると

スケール則

$$\boxed{U(\lambda S.\lambda V.\lambda N) = \lambda U(S.V.N)}$$

両辺を λ で微分して、$\lambda = 1$ とおく。

$$(左辺) = \frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \cdot S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \cdot V + \frac{\partial U}{\partial(\lambda N)} \cdot N = U = (右辺)$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V.N} = T$. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S.N} = -p$. $\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S.V} = \mu$ なので

$(左辺) = TS - pV + \mu N$. $(右辺) = U$

(5.1.12)の式の微分より

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu$$
$$= dU + \underbrace{SdT - Vdp + Nd\mu}_{=0}$$

ギブス・デュエムの式

$$\boxed{SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \qquad (5.1.13)}$$

この式の意味は $\underline{d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp}$

$\mu = g(T.p) = \frac{G}{N}$ $\underline{\mu は T.p の関数}$

独立な示量変数は2

$\frac{S}{N} = s$: 1粒子あたりのエントロピー (specific entropy) : "特性エントロピー"

$\frac{V}{N} = v$: 1粒子あたりの体積 (specific volume) : "比容"

No. 44

Date 6.30.水

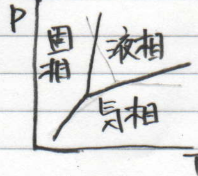
$$\boxed{d\mu = -s\,dT + v\,dp \qquad (15.1.14)}$$

$s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$ (15.1.14a), $v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$ (15.1.14b)

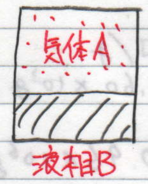
5-2 2相平衡とクラペイロン・クラウジウスの式

物質の相 (phase)

<例>



2つの相が平衡になる条件



2相平衡の条件

$T_A = T_B$

$p_A = p_B$

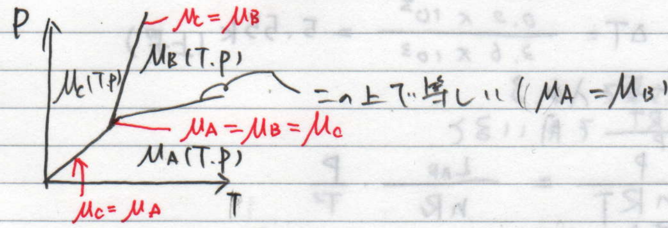
$\mu_A = \mu_B$

それぞれの相において、μ は (T, p) の関数として一意的に決まるから、

$$\boxed{\mu_A(T, p) = \mu_B(T, p)} \quad (5.2.1)$$

が、2相平衡の条件となる。

この関係式は (T, p) 面上に曲線を描く



2相平衡を保ちながら (T, p) を変化させる。

$$\mu_A(T+\Delta T, p+\Delta p) = \mu_B(T+\Delta T, p+\Delta p)$$

ΔT, Δp が小さいとして両辺を ΔT, Δp で展開。

$$\begin{aligned}(\text{左辺}) &= \mu_A(T+\Delta T, p+\Delta p) \\ &= \mu_A(T, p) + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p}\right)_T \Delta p \\ &= \mu_A(T, p) - s_A \Delta T + v_A \Delta p\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\text{右辺}) &= \mu_B(T+\Delta T, p+\Delta p) \\ &= \mu_B(T, p) - s_B \Delta T + v_B \Delta p\end{aligned}$$

等しい

従って (T, p) を $(\Delta T, \Delta p)$ 変化させても、2相平衡の条件が保たれるためには

$$-s_A \Delta T + v_A \Delta p = -s_B \Delta T + v_B \Delta p$$

すなわち、

$$(v_A - v_B)\Delta p = (s_A - s_B)\Delta T$$

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{s_A - s_B}{v_A - v_B} = \frac{(s_A - s_B)N}{(v_A - v_B)N} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{T(S_A - S_B)}{T(V_A - V_B)}$$

潜熱 (Latent heat)

A → B の相変化で放出される熱量のこと

$L_{AB} = T(S_A - S_B)$ と書ける。

クラペイロン・クラウジウスの式 Clapeyron Clausius

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{L_{AB}}{T(V_A - V_B)}$$

<例>

蒸気圧が1.2気圧上昇した時、水の沸点の温度変化を求めよ。

水1gあたりの粒子数をNとする。

$L_{AB} = l_{AB}N = 540\ \mathrm{cal/g} = 2.26\times10^3\ \mathrm{J/g}$

$V_A = v_A N = \frac{1}{\rho_A}$: $\rho_A = 0.60\ \mathrm{kg/m^3} = 0.60\times10^3\ \mathrm{g/m^3}$

100°Cの水蒸気の密度

$V_B = v_B N = \frac{1}{\rho_B}$: $\rho_B = 0.96\times10^3\ \mathrm{kg/m^3} = 0.96\times10^6\ \mathrm{g/m^3}$

100°Cの水の密度

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_{AB}}{T(V_A - V_B)} \simeq \frac{L_{AB}}{TV_A} = \frac{L_{AB}\rho_A}{T} = \frac{2.26\times10^3\times0.60\times10^3}{273+100} = 3.6\times10^3\ \mathrm{J/m^3\cdot K}$$

$$= 3.6\times10^3\ \mathrm{Pa/K}$$

$1気圧 \simeq 10^5\ \mathrm{Pa}$ 　 $\Delta P = 0.2\times10^5\ \mathrm{Pa}$ の時

$$\Delta T = \frac{0.2\times10^5}{3.6\times10^3} = 5.55\mathrm{K}\ (上昇)$$

V_Aが温度に依存する効果を入れる

$V_A - V_B = V_A = \frac{nRT}{P}$ を用いると

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{AB}}{T}\cdot\frac{P}{nRT} = \frac{L_{AB}}{nR}\cdot\frac{P}{T^2}$$

微分方程式を積分すると

$$\frac{1}{P}dP = \frac{L_{AB}}{nR}\cdot\frac{1}{T^2}dT$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{L_{AB}}{nR}\left(-\frac{1}{T}+\frac{1}{T_0}\right)$$

これより

$$P = P_0 e^{\frac{L_{AB}}{nR}\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)} = P_0' e^{-\frac{L_{AB}}{nRT}}$$