

復習

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

化学ポテンシャル変換

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} \Rightarrow \mu = g(T,P) = \frac{G}{N}$$

$$\begin{cases} dG = -SdT + Vdp + \mu dN & \text{"開いた系"} \\ G(T,P,N) = g(T,P)N \end{cases}$$

$$G = \mu N$$

$$G = F + pV$$

$$= U - TS + pV$$

$$\rightarrow U = TS - pV + \mu N \quad (5.1.12)$$

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

U(S, V, N)

物質の量をλ倍すると

スケール則

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

両辺をλで微分して、λ=1とみる。

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T, \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -P, \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \mu \quad \text{7行7.}$$

$$(両辺) = TS - pV + \mu N, (両辺) = U$$

(5.1.12)式の微分より

$$\begin{aligned} dU &= TdS + SdT - pdV - Vdp + \mu dN + Nd\mu \\ &= dU + \underline{SdT - Vdp + Nd\mu} \\ &= 0 \end{aligned}$$

ギブス・デュエムの式

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \quad (5.1.13)$$

この式の意味は

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp$$

$$\mu = g(T,P) = \frac{G}{N}$$

μ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"

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (5.1.14)$$

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

(5.1.14a) (5.1.14b)

$$\begin{aligned} Vbq - 2bT &= Ub \\ Vbq - Tb2 &= -Th \\ qbV + Tb2 &= -\partial h \\ qbV + qbT &= Hb \end{aligned}$$

$$\frac{P}{N} = (qT) s - \mu \leftarrow qT \left(\frac{\partial s}{\partial N}\right) = -\mu$$

"未平衡状態" $Vbq + qbV + Tb2 = -\partial h$
 $N(qT)s = -(N + T) \mu$

$$V\mu = -\partial$$

$$Vq + T = -\partial \quad \text{対して}$$

$$Vq + 2T - U =$$

$$(5.1.2) \quad V\mu + Vq - 2T = U$$

$$Vbq + Vbq - 2bT = Ub$$

(5.1.2) V と F の関係

$$N \mu = -\partial \quad (5.1.2)$$

$$(5.1.2) \quad U = N \frac{Ub}{(N)G} + V \frac{Uc}{(V)G} + 2 \cdot \frac{Ug}{(2)G} = (5.1.2)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_T = \frac{Ug}{N}$$

$$U = (5.1.2) \quad V\mu + Vq - 2T = (5.1.2)$$

$$qbN + Vbq + qbV - Vbq - Tb2 + 2bT = Ub$$

$$qbN + qbV - Tb2 + Ub = 0$$

$$(5.1.2) \quad 0 = qbN + qbV - Tb2$$

$$qb \frac{V}{N} + Tb \frac{b}{N} = -Ub$$

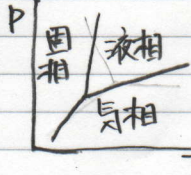
$$\frac{P}{N} = (qT)s - \mu$$

関係式 (5.1.2) と (5.1.14) から $s = \frac{2}{N}$
 $v = \frac{V}{N}$

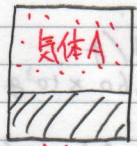
5-2 2相平衡とクラウジウス・クラウジウスの式

物質の相 (phase)

<例>



2つの相の平衡に与える条件



2相平衡の条件

$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

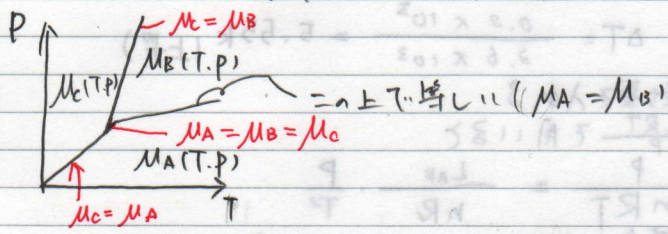
$$\mu_A = \mu_B$$

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、

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P) \quad (5.2.1)$$

が、2相平衡の条件となる。

この関係式は(T, P)面上に曲線で描く



2相平衡を保ちながら(T, P)を変化させる。

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

$\Delta T, \Delta P$ が小さいとして両辺を $\Delta T, \Delta P$ で展開。

$$\begin{aligned} \text{(左辺)} &= \mu_A(T + \Delta T, P + \Delta P) = \mu_A \\ &= \mu_A(T, P) + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial T}\right) \Delta T + \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial P}\right) \Delta P \\ &= \mu_A(T, P) - S_A \Delta T + V_A \Delta P \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(右辺)} &= \mu_B(T + \Delta T, P + \Delta P) \\ &= \mu_B(T, P) - S_B \Delta T + V_B \Delta P \end{aligned}$$

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、

$$-S_A \Delta T + V_A \Delta P = -S_B \Delta T + V_B \Delta P$$

$$\text{可成り} \quad (V_A - V_B) \Delta P = (S_A - S_B) \Delta T$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{(S_A - S_B)N}{(V_A - V_B)N} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{T(S_A - S_B)}{T(V_A - V_B)}$$

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4(13)

クラウジウス・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。

$L_{AB} = l_{AB}N = 540 \text{ cal/g} = 2.26 \times 10^3 \text{ J/g}$

$V_A = v_{AN} = \frac{1}{\rho_A} : \rho_A = 0.60 \text{ kg/m}^3 = 0.60 \times 10^3 \text{ g/m}^3$
100°Cの水蒸気の密度

$V_B = v_{BN} = \frac{1}{\rho_B} : \rho_B = 0.96 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 = 0.96 \times 10^6 \text{ g/m}^3$
100°Cの水の密度

$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{L_{AB}}{T(V_A - V_B)} \approx \frac{L_{AB}}{TV_A} = \frac{L_{AB} \rho_A}{T} = \frac{2.26 \times 10^3 \times 0.60 \times 10^3}{273 + 100} = 3.6 \times 10^3 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$
 $= 3.6 \times 10^3 \text{ Pa/K}$

1気圧 $\approx 10^5 \text{ Pa}$ $\Delta P = 0.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ の時

$\Delta T = \frac{0.2 \times 10^5}{3.6 \times 10^3} = 5.55 \text{ K}$ (上昇)

V_A は温度に依存する結果を入れる

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

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

微分方程式を積分する

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

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

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

Handwritten notes in a red box, including the Clausius-Clapeyron equation: $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{L_{AB}}{nR} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)$ and $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{L_{AB}}{nR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$.