

熱力学Ⅱ（金子）講義資料[6]改訂（2014/11/21）

◎熱力学Ⅱ後半講義内容（予定）

- ・化学ポテンシャル
- ・相変化と相平衡（Clausius-Clapeyron の式）
- ・相変化を伴うサイクル
- ・エクセルギーの基礎
- ・期末試験（12月26日）

◎授業の進め方と評価

前半と同様、授業始めにおよそ10分間の小テストを行う。小テストの内容は前回の講義内容の復習を予定している。本日に限り、授業の最後に小テストを実施する。後半の成績評価は小テストと期末試験の結果を用い、前半の評価と合わせて「熱力学Ⅱ」の成績とする予定である。

◎化学ポテンシャル（chemical potential）

これまでは物質の出入りのない、一定の物質量を含む（閉鎖・閉じた）系について取り扱っていた。
→後半は物質の出入りのある（開放・開いた）系を扱う。

例：・酸素を溶かした水（ H_2O と O , または O_2 により構成）

- ・硫酸水溶液（ H_2SO_4 と H_2O より構成、または H_2O と SO_3 から成ると考えても良い）
- ・食塩水
- ・蒸気と水が共存している状態（気相と液相から成る）

飽和蒸気圧曲線上において、運動エネルギーの大きい分子が液体表面から飛び出す（蒸発）。
蒸気側から液体側に分子が飛び込む（凝縮）。

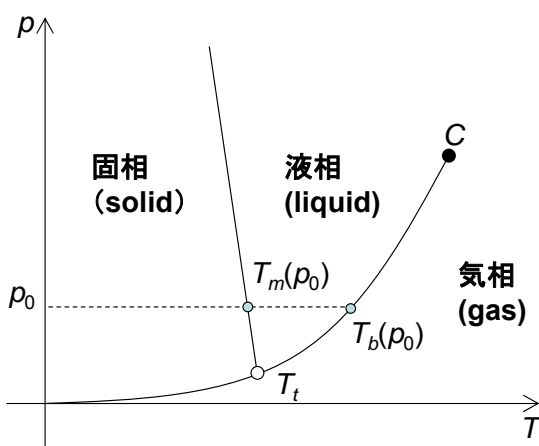


Fig.1 水の相図

$T_m(p_0)$: (圧力 p_0 における) 融点

$T_b(p_0)$: (圧力 p_0 における) 沸点

T_t : 三重点 (273.16 K, 6.117 Pa)

固相, 液相, 気相が共存できる唯一の点.

C : 臨界点 (647.2 K, 22.1 MPa)

この点以上の圧力の下では温度を変えても相転移は起こらず, 温度の上昇につれて物質は液体から気体へと連続的に移り変わる.

成分 c から成る開いた系のモル数を n ($n_1, n_2, n_3, \dots, n_c$), 分子数を N ($N_1, N_2, N_3, \dots, N_c$) とすると, 内部エネルギー U は

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c) \equiv U(S, V, n_i) \quad (1)$$

と書ける. ただし, n_i は系内に存在する i 成分のモル数を示す.

U の全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i = TdS - pdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (2)$$

ここで μ_i は化学ポテンシャル (chemical potential) と呼ばれ

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (3)$$

で定義される.

※ここで, 内部エネルギー U もモル数 n_i も示量的な状態量であることから, その微分 (比) で表わされる化学ポテンシャル μ_i は示強性の状態量であることが分かる.

また, 開いた系の温度と圧力について次式が得られる.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad (4)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad (5)$$

これらは n_i を一定とした偏微分であることから, 閉じた系の関係式と同一であることがわかる. また, 式(3), (4), (5)を用いて微分の順序を変えることで以下の3式が得られる.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V, n_i} \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{S, V, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \quad (8)$$

さらに状態関数 (あるいは状態量) $H=H(S, p, n_i)$, $F=F(T, V, n_i)$, $G=G(T, p, n_i)$ を考えると以下の式を得る.

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_{j \neq i}} \quad (9)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} \quad (10)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (11)$$

また,

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{U, V, n_{j \neq i}} \quad (12)$$

が得られる.

これらは数学的に同じ化学ポテンシャルを表現するのに, 従属変数の違いにより何を一定にすべき独

立変数としてとるべきか示している。さらに、開いた系の Maxwell の関係式が成立する。

化学ポテンシャルの意味は以下の通り書くことができる。

- ・エネルギーの成分モル数に関する微分係数。
- ・体積，エントロピー，温度，圧力，組成等の系の状態を変えずに微小量のモル数を系に加えた時のエネルギーの増分を 1 モルあたりに換算した量。または，成分 1 モルを系に加えてもその組成が変わらないほど大きな系における，その成分 1 モル当たりのエネルギー量。

一般に，実験室で一番取り扱いやすい独立変数は温度と圧力である（室温，大気圧下での実験がもっとも一般的に実施される）。この時，従属変数として Gibbs の自由エネルギーを用いるのが便利である。

今，熱平衡にある一つの相がいくつかの成分から構成されるとする。この Gibbs の自由エネルギーを

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

として， T, p 一定のまま n_1, n_2, \dots を k 倍する。この時， G は k 倍となることが容易に想像できる。

$$G(T, p, kn_1, kn_2, \dots) = kG(T, p, n_1, n_2, \dots) \quad (13)$$

※これは等しい濃度の砂糖水を T, p 一定のまま，コップ一杯分と二杯分を一緒にしたものを比較するのと同じことである。一方， T, V が一定に保たれているときには物質は無理矢理押し込まなくてはならない。そのため， $U(T, V, kn_1, kn_2, \dots) = kU(T, V, n_1, n_2, \dots)$ とすることはできない。このことから，化学ポテンシャルは 1 モル当たりの Gibbs の自由エネルギーに相当することが理解できる。

式(13)を Euler の定理における 1 次の同次関数の場合を考慮して k で微分して $k=1$ とし，左右を交換すると，

$$G(T, p, n_1, n_2, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2, n_3, \dots} n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_1, n_3, \dots} n_2 + \dots \quad (14)$$

また，式(11)にあるように

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} = \mu_i \quad (15)$$

より，式(14)は次のように書ける。

$$G(T, p, n_1, n_2, \dots) = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots = \sum_{i=1}^c \mu_i n_i \quad (16)$$

ここで， G の全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^c \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} dn_i = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i \quad (17)$$

これは式(11)に等しい。

一方，式(16)より

$$dG = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i \quad (18)$$

これらより，

$$-SdT + Vdp - \sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = 0 \quad (19)$$

特に, T, p が一定の時,

$$\sum_{i=1}^c n_i d\mu_i = 0 \quad (20)$$

が成り立つ. 式(19)および式(20)を Gibbs-Duhem の関係式と呼ぶ. 示強変数 T, p, μ_i は互いに独立に変化できないことを示している.

[問題 1] 式(6),(7),(8)を導きなさい.

[問題 2] 式(12)を導きなさい.

[問題 3] 理想気体 1mol が温度 T_0 , 圧力 p_0 にあるときの化学ポテンシャルを μ_0 とするとき, 温度 T_0 , 圧力 p のときの化学ポテンシャル μ を求めなさい.