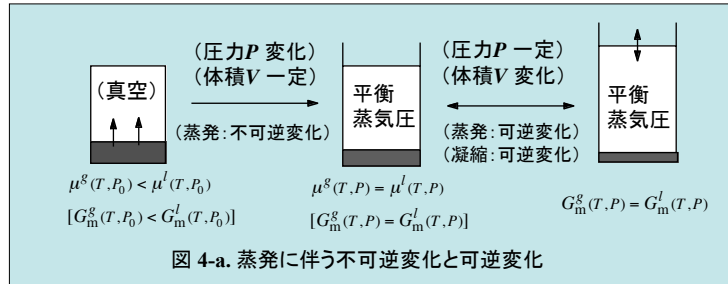


4章 相平衡

4-2 純物質(1成分系)の相平衡

4-2-1 純液体とその蒸気の平衡(2相平衡)

- 不均一系: 2つ以上の相から成る系
- 温度  $T$  が一定のもとでの, 密閉容器中の相変化(純液体→その蒸気)



密閉容器中(閉鎖系)で

- $T, V$  一定のとき:  $dA = (\mu^g - \mu^l)dn < 0$  (不可逆変化),  $dA = 0$  (平衡→可逆変化)
- $T, P$  一定のとき:  $dG = (\mu^g - \mu^l)dn < 0$  (不可逆変化),  $dG = 0$  (平衡→可逆変化)

可逆変化と平衡との対応: 可逆変化は常に系の平衡状態を保ちながら変化

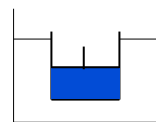
可逆過程と不可逆過程の定義

系がある状態から他の状態に移った後, 何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき, 初めの過程を可逆過程(reversible process)という。これに対し, 可逆過程でない過程を不可逆過程(irreversible process)という。

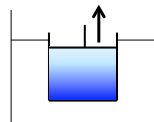
準静的過程 ( $P_e = P \pm dP, T_e = T \pm dT$ )

系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり変化する。

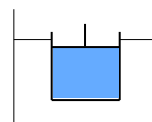
温度  $T$  の恒温槽に浸したピストン付き容器中に存在する気体(系)の膨張



(a) (熱)平衡状態  
長時間放置  
気体の圧力・密度が均一



(b) ピストンを急に引き上げた直後の状態  
圧力・密度が不均一  
(外圧,  $P_e < P$ , 系の圧力)



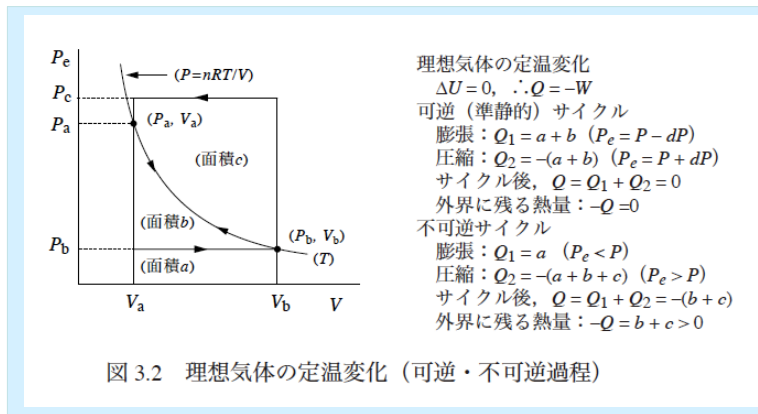
(c) 準静的に膨張したときの状態  
系は常に平衡状態を保ちながら無限にゆっくり膨張  
( $P_e = P - dP$ )

・準静的過程(変化)と可逆過程(変化)

“系がある状態から他の状態に移った後、何らかの方法で外界に何の変化も残さずに系を元の状態に戻すことができるとき、初めの過程を可逆過程という。

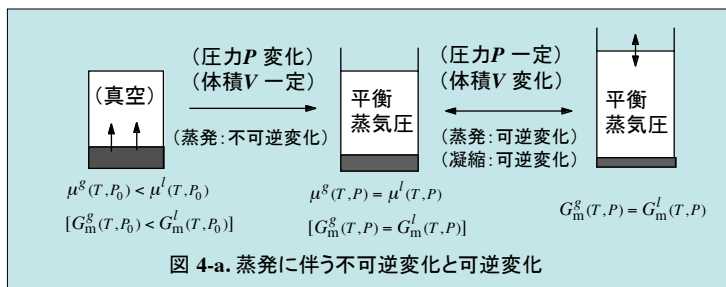
- ・理想気体(系)の定温循環過程 $[(P_a, V_a) \rightarrow (P_b, V_b) \rightarrow (P_a, V_a)]$   
準静的過程(変化)は可逆過程(変化)

理想気体の定温変化では  $\Delta U = 0$



4-2-1 純液体とその蒸気の平衡(2相平衡)

- ・不均一系: 2つ以上の相から成る系
- ・温度  $T$  が一定のもとでの、密閉容器中の相変化(純液体→その蒸気)



< 定温での不可逆変化: 真空中への蒸発 >  
 (膨張)  $-W_1 = 0, Q_1 = \Delta U_1$  (体積変化  $\Delta V_1$ )  
 (圧縮) 平衡後, 外圧一定 ( $P_c = P$ ) で戻す  
 ( $\Delta V_2 = -\Delta V_1 < 0$ )  
 $W_2 = -P_c \Delta V_2 > 0, Q_2 = -\Delta H_v < 0$  (凝縮熱)  
 (1サイクル後)  
 $\Delta U = Q + W = 0 \therefore -Q = W = W_1 + W_2$   
 ・外界に残る熱量:  $-Q = -(Q_1 + Q_2)$   
 $-Q = W_1 + W_2 = -P_c \Delta V_2 = P_c \Delta V_1 > 0$

< 定温での可逆膨張変化 ( $P_c = P$ ) >  
 (膨張)  $-W_1 = P \Delta V_1 > 0, Q_1 = \Delta H_v > 0$  (蒸発熱)  
 (圧縮) 外圧一定 ( $P_c = P$ ) で戻す  
 ( $\Delta V_2 = -\Delta V_1 < 0$ )  
 $W_2 = -P \Delta V_2 > 0, Q_2 = -\Delta H_v < 0$  (凝縮熱)  
 (1サイクル後)  
 $\Delta U = Q + W = 0 \therefore -Q = W = W_1 + W_2$   
 ・外界に残る熱量:  $-Q = -(Q_1 + Q_2)$   
 $-Q = W_1 + W_2 = -P \Delta V_1 - P \Delta V_2 = 0$

(1) 相平衡に達するまでの変化(不可逆変化):  $T, V$ 一定

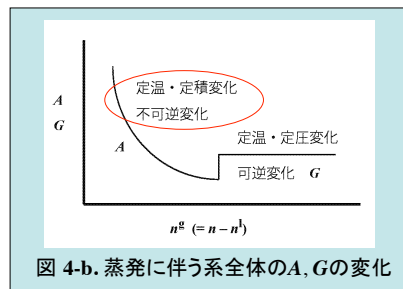
・液体(l)が無限小( $|dn^l| > 0$ )蒸発し,  $dn^g$ の蒸気(g)になったとき

$$n = n^l + n^g, \therefore dn = dn^l + dn^g = 0, \therefore -dn^l = dn^g = dn(l \rightarrow g) > 0$$

$$dA = \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta + \dots, \quad \left[ \mu_i^{0\alpha}(T, P) = G_{i,m}^{0\alpha}(T, P) \rightarrow G_m^\alpha(T, P) = G_m^\alpha \right]$$

$$dA = (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = (\Delta_f^g G_m) dn(l \rightarrow g) = \left( \frac{\partial A}{\partial n(l \rightarrow g)} \right)_{T, V} dn(l \rightarrow g)$$

$$dA < 0, \therefore G_m^g - G_m^l < 0 \quad \left( G_m^g(T, P_0) < G_m^l(T, P_0) \right)$$



- ・系の体積 $V$ が一定であるので, 液体の蒸発に伴って系の圧力 $P$ は増加
- ・温度 $T$ 一定のもとで, 圧力 $P$ が増加すると, 純物質の $G_m$ は必ず増加
- ・ $G_m$ の増加の割合: 蒸気 > 液体

$$dG_m = \left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_T dP = V_m dP \quad \left( V_m^g \gg V_m^l > 0 \right)$$

圧力 $P$ が増加すると,  $G_m^g$ の値( $G_m^g < G_m^l$ )はより大きくなって $G_m^l$ に近づき, やがて等しくなる。系全体の $A$ はもはや減少しない。すなわち, 系全体の $A$ は最小になる。  
 ⇒ 系は相平衡に達し, 見かけ上, 液体→蒸気の変化は生じなくなる。

$$dA = (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = (\Delta_f^g G_m) dn(l \rightarrow g) = 0$$

$$\therefore G_m^g(T, P) = G_m^l(T, P)$$

・このときの蒸気圧 $P$ : 温度 $T$ での平衡蒸気圧(飽和蒸気圧)

○別の見方:  $G_m = H_m - TS_m$  より,  $H_m$  と  $S_m$  に注目

$$\begin{aligned} \Delta_f^s G_m &= G_m^g - G_m^l = (H_m^g - TS_m^g) - (H_m^l - TS_m^l) \\ &= (H_m^g - H_m^l) - T(S_m^g - S_m^l) = \Delta_f^s H_m - T \Delta_f^s S_m \end{aligned}$$

(不可逆変化, 圧力が低い)

$$\Delta_f^s H_m > 0, \quad \Delta_f^s S_m > 0, \quad \text{but } \Delta_f^s G_m < 0 \quad \rightarrow T \Delta_f^s S_m > \Delta_f^s H_m$$

$\Delta_f^s H_m$ : 圧力の影響 受け難い

$\Delta_f^s S_m$ : 圧力の影響 受け易い(特に気体), 値(差) → 小さくなる

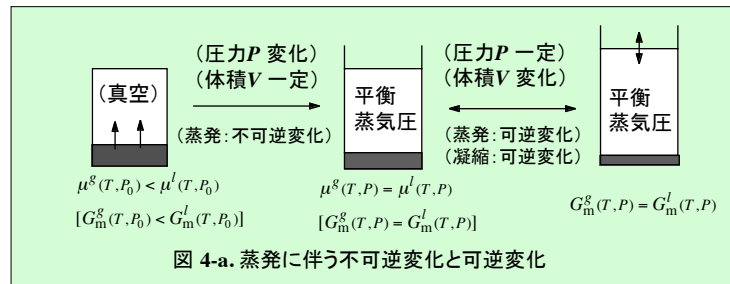
$$\text{平衡: } \Delta_f^s G_m = \Delta_f^s H_m - T \Delta_f^s S_m = 0 \quad [\text{i.e., } G_m^g(T, P) = G_m^l(T, P)]$$

$$\therefore \Delta_f^s S_m = Q_r / T_t = \Delta_f^s H_m / T_t$$

(2) 平衡に達した後の変化(可逆変化):  $P, T$  一定で, 系の体積を変化

・平衡状態を保ったまま, 液体 → 蒸気, あるいは逆の蒸気 → 液体の変化 (すなわち可逆変化) を引き起こす。

・系のギブズエネルギー  $G$  は変化せず, 一定 ( $dG = 0$ )



・定温・定圧可逆変化

$$\begin{aligned} dG &= (\mu^g - \mu^l) dn(l \rightarrow g) \\ &= (G_m^g - G_m^l) dn(l \rightarrow g) = 0 \\ \therefore G_m^g(T, P) &= G_m^l(T, P) \end{aligned}$$

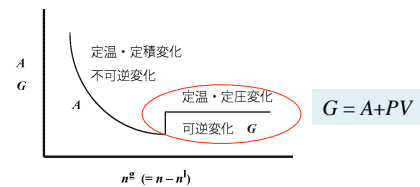


図 4-b. 蒸発に伴う系全体の  $A, G$  の変化

4-2-2 平衡蒸気圧の温度変化

(1) 純物質のモルギブズエネルギー  $G_m$  の温度・圧力変化

$$G_m = U_m + PV_m - TS_m = H_m - TS_m = A_m + PV_m$$

$$\begin{aligned} dG_m &= dU_m + d(PV_m) - d(TS_m) \\ &= (TdS_m - PdV_m) + (PdV_m + V_m dP) - (TdS_m + S_m dT) \\ &= -S_m dT + V_m dP = \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_P &= -S_m \quad (S_m^g \gg S_m^l > 0) \\ \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T &= V_m \quad (V_m^g \gg V_m^l > 0) \end{aligned}$$

・温度上昇による  $G_m$  の減少量 ( $dG_m = -S_m dT$ ) は蒸気の方が液体よりも大きい。  
 ・圧力増加による  $G_m$  の増加量 ( $dG_m = V_m dP$ ) も蒸気の方が液体よりも大きい。  
 これらのことより、温度・圧力変化に対して、蒸気と液体両者の  $G_m$  の変化が釣り合う。  
 ・系の平衡を保ちながら、温度・圧力(平衡蒸気圧)を変えることができる。

$$\begin{aligned} G_m^g(T, P) &= G_m^l(T, P) \\ G_m^g(T + dT, P + dP) &= G_m^l(T + dT, P + dP) \\ \therefore dG_m^g &= dG_m^l \end{aligned}$$

(2) クラウジウス-クラペイロン式-(平衡蒸気圧の温度変化)

$$dG_m^g = dG_m^l \quad \text{and} \quad dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

$S_m, V_m$  は  $(T, P)$  のときの値

$$\therefore -S_m^g dT + V_m^g dP = -S_m^l dT + V_m^l dP$$

変形すると

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^g - S_m^l}{V_m^g - V_m^l} = \frac{\Delta_f^g S_m}{\Delta_f^g V_m} = \frac{\Delta_f^g H_m}{T \Delta_f^g V_m} \quad (\text{クラウジウス-クラペイロン式})$$

近似すると  $(\Delta_f^g V_m = V_m^g - V_m^l \approx V_m^g = RT/P)$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_f^g H_m}{TV_m^g} = \frac{\Delta_f^g H_m}{RT^2} P$$

変数分離して、積分する

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_f^g H_m}{RT^2} dT, \quad \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta_f^g H_m}{RT^2} dT$$

近似すると  $(\Delta_f^g H_m = \text{constant})$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{\Delta_f^g H_m}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad \ln P = -\frac{\Delta_f^g H_m}{RT} + C$$

(図4.1 蒸気圧曲線)  
( $P$  vs  $t$ )

・蒸気圧曲線図

$$P = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_f^g H_m}{RT}\right)$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_f^g H_m}{RT} + C$$

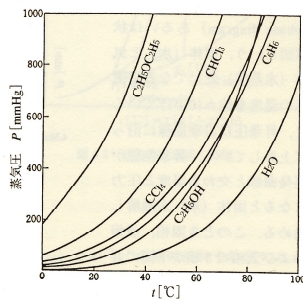


図 4.1 蒸気圧曲線

(図4.1 蒸気圧曲線)  
(P vs t)

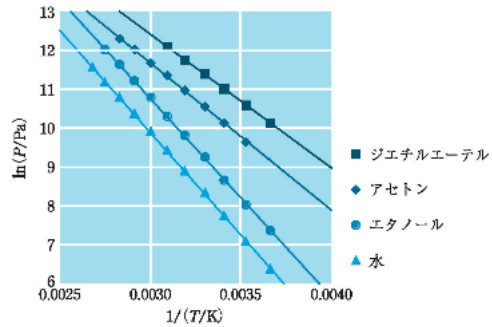


図7.2

(3) 沸点  $T_b$  と外圧  $P_e$

- ・系に外圧  $P_e$  が作用しているとき、沸点  $T_b$  でのみ液体と蒸気は平衡になる。したがって、平衡蒸気圧と温度の関係は、外圧と沸点の関係と見なすことができる。
- ・外圧が 1 atm (0.1 MPa) のときの沸点を標準沸点 ( $T_b^0$ ) という。

$$\ln \frac{P_e}{1} = -\frac{\Delta_f^g H_m}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^0} \right), \quad \ln P_e = -\frac{\Delta_f^g H_m}{RT_b} + C$$

・Troutonの通則

$$\frac{\Delta_f^g H_m}{RT_b} = \frac{\Delta_f^g S_m}{R} \approx 10.5$$

(次回) ○クラウジウス-クラペイロン式より、純物質の状態図を考察 ⇒

< 第4回目のPDFも持参 >

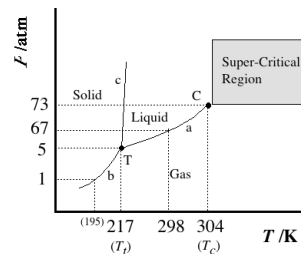


図 4-c. 二酸化炭素の状態図 (縮尺不同)