

8.1 多成分流体の熱力学関数

熱学・統計力学要論 (2014)

田中担当クラス

<http://www-het.phys.sci.osaka-u.ac.jp/~tanaka/teaching.html>

第 8 章 多成分流体の熱力学

2 成分流体

「区別できる」物質 A,B:

物質 A, 物質量 N
物質 B, 物質量 M) 混合 \Rightarrow 2 成分流体

平衡状態 $(T, V; A, N, B, M)$. 以下では, (T, V, N, M) と略記.

- N, M の比が一定なら, 1 成分と同じ.
(N, M) 固定での U, S は, これまでの議論が有効.
 N/M が一定でも, U, S の示量性から同様.
- 異なる N/M の比較がしたい.

例: 断熱準静的混合過程

$$\{(T, V, N, 0), (T, V, 0, M)\} \xrightarrow{\text{aqs}} (T', V, N, M) \quad (1)$$

これを実現するには「半透膜(壁)」を用いる.

前提 8.1 理想半透膜の存在

任意の物質 A に対して，A だけを透過させる完全な半透膜 (semipermeable membrane) が存在する．

熱力学関数は，過程 (1) で矛盾なく拡張される (とする)．

化学ポテンシャル

等温過程

$$\{(T, V_1, X, 0), (T, V_2, N - X, M)\} \xrightarrow{i} \{(T, V_1, N_1, 0), (T, V_2, N_2, M)\} \quad (2)$$

$(N_1 + N_2 = N)$ で, N_1, N_2 (A の配分) はどう決まるか?

定理 6.2(最小仕事の原理) より, $W = 0$ ゆえ,

$$F(T, V_1, X, 0) + F(T, V_2, N - X, M) \geq F(T, V_1, N_1, 0) + F(T, V_2, N_2, M). \quad (3)$$

⇒ 物質分配に関する自由エネルギー最小原理.

定理 7.2 と同様にして,

$$\begin{aligned} F(T, V_1, N_1 + \Delta N, 0) + F(T, V_2, N_2 - \Delta N, M) \\ \geq F(T, V_1, N_1, 0) + F(T, V_2, N_2, M). \end{aligned} \quad (4)$$

(中略)

物質分配の平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V_1, M=0} \Big|_{N_1} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V_2, M} \Big|_{N_2} \quad (5)$$

(物質 A の) 化学ポテンシャル

$$\mu_A(T, V, N, M) = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V, M} \quad (\text{示強変数}) \quad (6)$$

μ が等しくなるように平衡状態での物質分配が決まる。

1 成分流体

圧力 P は示強変数ゆえ，

$$P(T, V, N) = P(T, V/N, 1). \quad (7)$$

V で微分すると，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N=1} \Big|_{V/N}. \quad (8)$$

N で微分すると，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{V}{N^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N=1} \Big|_{V/N}. \quad (9)$$

よって，

$$V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} + N \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = 0. \quad (10)$$

マクスウェルの関係式

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (11)$$

と式 (10) より,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{N}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{N}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (12)$$

定理 7.1 より, $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} \leq 0$, P は V の非増加関数で,
 μ も V の非増加関数. \Rightarrow すべての V で P と μ は 1 対 1 に対応.
(平衡状態で透熱可動壁に穴を開けても状態は同じで, 物質の配分は
変化しない. つまり, μ が同じ.)

1 成分流体では, μ は不要.