第 8 章 多成分流体の熱力学

8.1 多成分流体の熱力学関数

熱学・統計力学要論 (2015)

田中担当クラス (教科書: 佐々真一 「熱力学入門」，共立出版)
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:

$$\left.\begin{array}{l}\text{物質 A，物質量 } N\\ \text{物質 B，物質量 } M\end{array}\right)\text{混合} \Rightarrow \text{2 成分流体}$$

$$\boxed{\begin{array}{c} T, V \\ (A, N) \quad (B, M) \end{array}}$$

平衡状態 $(T, V; \mathrm{A}, N, \mathrm{B}, M)$．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

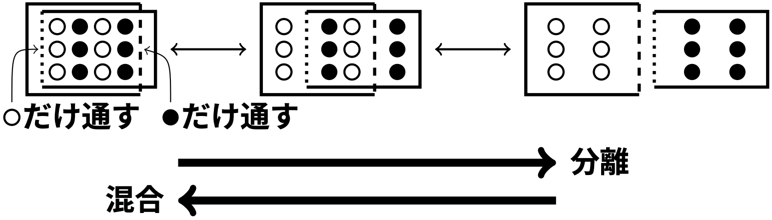
$$\{(T, V, N, 0), (T, V, 0, M)\} \xrightarrow{\text{aqs}} (T', V, N, M) \tag{1}$$

$$\boxed{T, V, A, N}\ \boxed{T, V, B, M} \xrightarrow{\text{aqs}} \boxed{\begin{array}{c} T', V \\ (A, N), (B, M) \end{array}}$$

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．

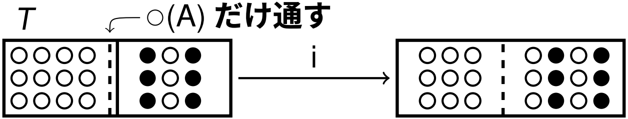


(準静的，等温も断熱も可能．)

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



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

$(N_1 + N_2 = N)$ 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，

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

$\Rightarrow$ 物質量配分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，

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

(以下略)

物質量配分の平衡条件

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

(物質 A の) 化学ポテンシャル

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

μ が等しくなるように平衡状態での物質量配分が決まる．

1 成分流体

圧力 P は示強変数ゆえ，

$$P(T, V, N) = P(T, V/N, 1)\,. \tag{7}$$

V で微分すると，

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

N で微分すると，

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

よって，

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

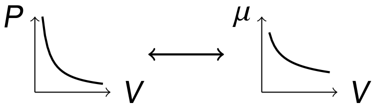
マクスウェルの関係式

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

と式 (10) より，

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

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．



1 成分流体では，μ は不要．
(平衡状態で透熱可動壁に穴を空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．)