クラペイロンの式と相境界

☆化学ポテンシャルと平衡

成分iの化学ポテンシャルμ_i

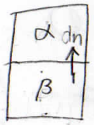
x：モル分率

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

単成分系のとき、

$G \propto n$ より、$\mu = G/n = G_m$

2相間で物質の輸送が起こったとき、



$$dG = \mu(\alpha)dn - \mu(\beta)dn$$

平衡状態のとき

$dG = 0$ より $\mu(\alpha) = \mu(\beta)$

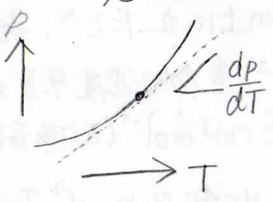
☆クラペイロンの式

以降、単成分系を考える。($\mu = G_m$)

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ より $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$

$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ より $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$

相境界の傾き dp/dT



境界線上を動いたとき

$$\mu(\alpha) + d\mu(\alpha) = \mu(\beta) + d\mu(\beta)$$

$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$ より、$d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp$$

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$[V_m(\alpha) - V_m(\beta)]dp = [S_m(\alpha) - S_m(\beta)]dT$$

転移モル体積 $\Delta_{trs}V = V_m(\alpha) - V_m(\beta)$

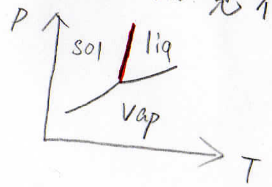
転移モルエントロピー $\Delta_{trs}S = S_m(\alpha) - S_m(\beta)$ とする

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}$$ クラペイロンの式

転移モルエンタルピー $\Delta_{trs}H = H_m(\alpha) - H_m(\beta)$ とすると、

$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T}$ より、$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trs}H}{T\Delta_{trs}V}$

☆固-液相境界



$$dp = \frac{\Delta_{trs}H}{\Delta_{trs}V} \cdot \frac{dT}{T}$$

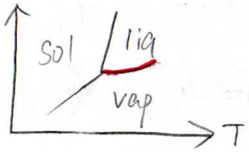
$\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}$ の温度依存性を無視すると、

$$p = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\frac{T}{T^*} = p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\left(1 + \frac{T - T^*}{T^*}\right)$$

$x \ll 1$ のとき、$\ln(1+x) \approx x$

$$p \approx p^* + \frac{\Delta_{fus}H}{T^*\Delta_{fus}V}(T - T^*)$$ 直線の式

☆気-液相境界



気体は理想気体として扱えるものと仮定する

$$V_m(g) = \frac{RT}{p} \quad , R = 8.3\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

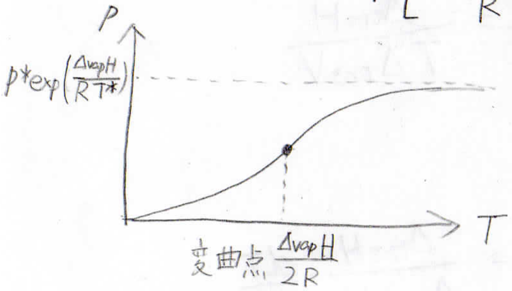
$V_m(l) \ll V_m(g)$ より、$\Delta_{trs}V \approx V_m(g)$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta_{vap}H}{RT^2}$$ クラウジウス-クラペイロンの式

$$\int_{p^*}^{p} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap}H}{R}\int_{T^*}^{T} \frac{dT}{T^2}$$ ($\Delta_{vap}H$ の温度依存性無視)

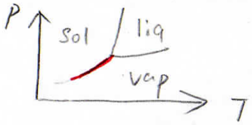
$$\ln\frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)$$

$$p = p^* \exp\left[-\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]$$



左端は三重点
右端は臨界点
蒸気圧曲線

☆固-気相境界



Hは状態量、ΔHは変化の経路によらない

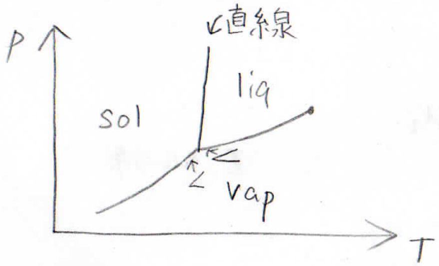
$$\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$$

$$\Delta_{sub}H > \Delta_{vap}H$$

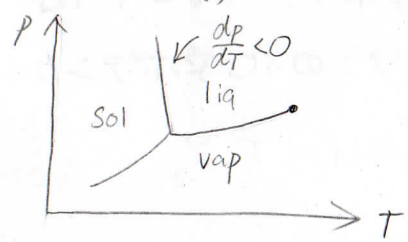
$$p = p^* \exp\left[-\frac{\Delta_{sub}H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right]$$

三重点付近の dp/dT は、固-気相境界の方が気-液相境界より大きくなる

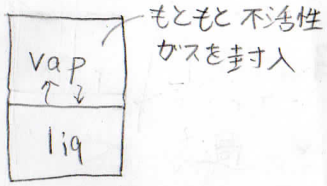
☆単成分系相図の概形



※ $V_m(s) > V_m(l)$ のとき(H_2O, Biなど)



☆不活性ガスと共存している場合



気体の分圧は飽和蒸気圧に等しい

温度一定のとき $d\mu = V_m\,dp$

平衡状態 $\mu(g) = \mu(l)$

$$\frac{RT}{p}dp = V_m(l)\,dP \quad , \quad p:蒸気圧,\ P:全圧$$

$$P = p + dP$$

不活性ガスがないときの蒸気圧を p^* とすると、

$$\int_{p^*}^{p} \frac{RT}{p}dp = \int_{p^*}^{p+\Delta p} V_m(l)\,dP$$

$V_m(l)$ の圧力依存性を無視、$p - p^* \ll \Delta P$ のとき、

$$RT\ln\frac{p}{p^*} = V_m(l)\,\Delta P$$

$$p = p^* \exp\left[\frac{V_m(l)\Delta P}{RT}\right]$$

☆練習問題

(1) 体重50kgの人がスケート靴を履いて氷の上に立ったとき、融点はどれだけ下がる? 接地面積 7.5 $\mathrm{cm^2}$, 重力加速度 9.8 $\mathrm{m\,s^{-2}}$
$\Delta_{fus}S = 22\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, $\Delta_{fus}V = -1.6\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}}$ (圧力依存性は無視)

(2) 水の蒸気圧曲線は変曲点をもつ? $\Delta_{vap}H = 40.7\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, $T_c = 6.47\times10^2\ \mathrm{K}$

答え

(1) $\dfrac{dT}{dp} = \dfrac{\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}S}$

$$\frac{\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}S} = \frac{-1.6\times\times10^{-6}\ m^3\,mol^{-1}}{22\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

$$= -7.3\times10^{-8}\ K\,Pa^{-1}$$

圧力変化 ΔP

$$\Delta p = \frac{50\,kg\times9.8\ m\,s^{-2}/2}{7.5\times10^{-4}\ m^2}$$

$$= 3.3\times10^{5}\ Pa$$

融点の変化 ΔT

$$\Delta T = \frac{\Delta_{fus}V}{\Delta_{fus}S}\int dp$$

$$= -7.3\times10^{-8}\ K\,Pa^{-1}\times3.3\times10^{5}\ Pa$$

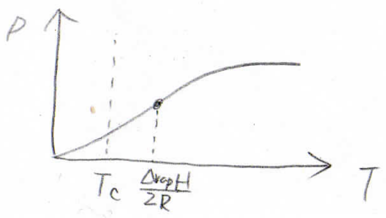
$$= -2.4\times10^{-2}\ K$$

(2) 変曲点の温度

$$\frac{\Delta_{vap}H}{2R} = \frac{40.7\times10^{3}\ J\,mol^{-1}}{2\times8.31\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

$$= 2.45\times10^{3}\ K$$

$$> 6.47\times10^{2}\ K$$



蒸気圧曲線は変曲点をもたない