第1章　エントロピーのずれ

本章では, ある 2 相が相平衡の状態にある際に, それぞれの相のエントロピーが等しくなるか否かを検討する. 平衡状態ではそれぞれの相の化学ポテンシャルが等しい. エントロピーは化学ポテンシャルの温度微分として表現できるので, 化学ポテンシャルが等しくても傾きは異なる可能性がある.

実際に数値計算した結果を 図 1.1 に示す. この計算において系に含まれる化学種は $H_2(g)$, $He(g)$, $H_2O(g)$, $NH_3(g)$, $H_2O(l)$, $NH_3(l)$, 圧力は 1551515.125 Pa, 元素量は凝縮性成分について太陽組成の 10 倍にしてある. 図 1.1 に示した温度領域はちょうどアンモニア水溶液の生じる温度領域であるが, アンモニア水溶液と混合気体のエントロピーに違いがあるために, エントロピーの値が温度に対して不連続となっている.

1.1　平衡時の化学ポテンシャル

まず気相と溶液相の平衡状態を考える. この時, 気相の化学ポテンシャル μ^g と溶液相の化学ポテンシャル μ^l は等しくなる. 理想気体, 理想溶液を仮定すれば,

$$\begin{aligned}
&\mu_i^g = \mu_i^l, \\
&\mu_i^{\circ g} + RT\ln x_i^g + RT\ln\frac{p}{p_0} = \mu_i^{\circ l} + RT\ln x_i^l
\end{aligned} \tag{1.1}$$

と書ける. ここで成分 i の飽和蒸気圧を $p^*(T)$ とし, 液相 i の標準化学ポテンシャルを気相 i の標準化学ポテンシャルと飽和蒸気圧を用いて書けば,

$$\mu_i^{\circ l} = \mu_i^{\circ g} + RT\ln\frac{p^*}{p_0} \tag{1.2}$$

となる. (1.1) 式に (1.2) 式を代入することで,

$$\begin{aligned}
&\mu_i^{\circ g} + RT\ln x_i^g + RT\ln\frac{p}{p_0} = \mu_i^{\circ l} + RT\ln x_i^l \\
&\mu_i^{\circ g} + RT\ln\frac{x_i^g p}{p_0} = \left(\mu_i^{\circ g} + RT\ln\frac{p^*}{p_0}\right) + RT\ln x_i^l \\
&RT\ln\frac{x_i^g p}{p_0} = RT\ln\frac{x_i^l p^*}{p_0} \\
&x_i^g p = x_i^l p^*
\end{aligned} \tag{1.3}$$

である. (1.3) 式は平衡時の蒸気圧, 飽和蒸気圧, モル比の関係を示すもので, **Raoult** の法則と呼ばれる.

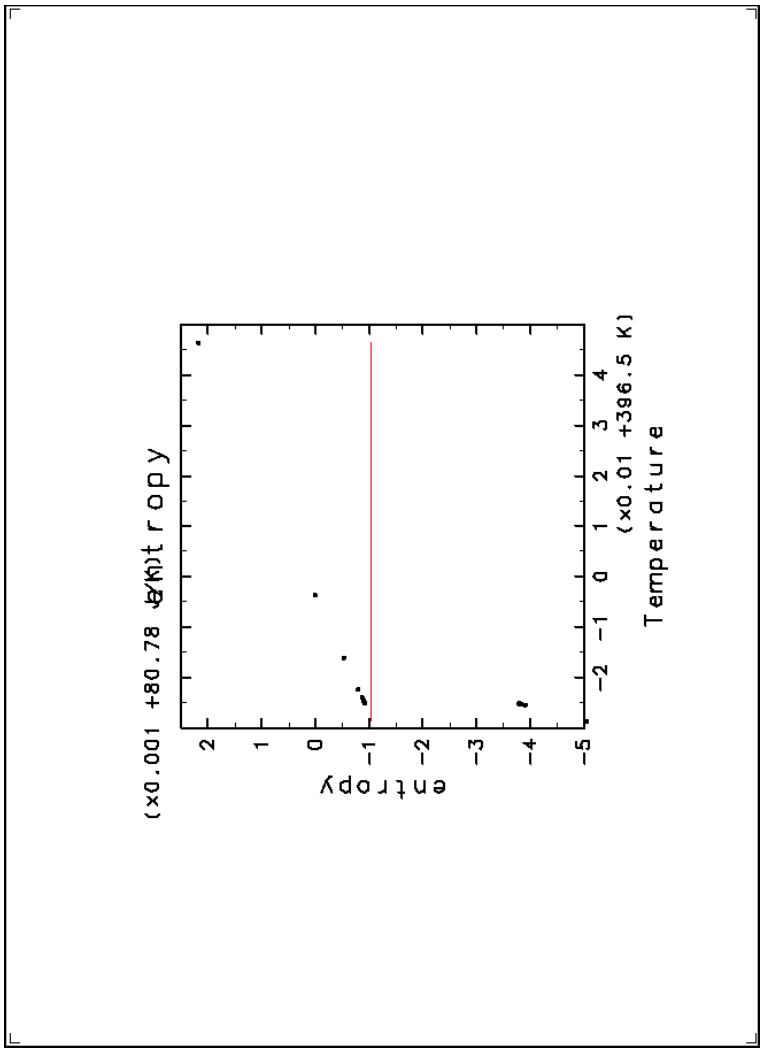
(x0.001 +80.78 J/K)
entropy
2
1
0
−1
−2
−3
−4
−5
−2 −1 0 1 2 3 4
(x0.01 +396.5 K)
Temperature

図 1.1:

1.2　平衡時のエントロピー

平衡時における 1 モル当たりの比エントロピーの値の差を考える.

$$s^g - s^l = -\frac{\partial \mu_i^{\circ g}}{\partial T} - R\ln x_i^g - R\ln\frac{p}{p_0} - \left(-\frac{\partial \mu_i^{\circ l}}{\partial T} - R\ln x_i^g\right). \tag{1.4}$$

ここで (1.2) 式を利用すると,

$$\begin{aligned} s^g - s^l &= -\frac{\partial \mu_i^{\circ g}}{\partial T} - R\ln x_i^g - R\ln\frac{p}{p_0} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\mu_i^{\circ g} + RT\ln\frac{p^*}{p_0}\right) + R\ln x_i^g, \\ &= -\frac{\partial \mu_i^{\circ g}}{\partial T} - R\ln x_i^g - R\ln\frac{p}{p_0} + \frac{\partial \mu_i^{\circ g}}{\partial T} + R\ln\frac{p^*}{p_0} + RT\frac{\partial}{\partial T}\ln p_i^* + R\ln x_i^g, \\ &= -R\ln\frac{x_i^g p}{p_0} + R\ln\frac{x_i^l p^*}{p_0} + RT\frac{\partial}{\partial T}\ln p_i^* \end{aligned} \tag{1.5}$$

となる. ここで Raoult の法則 (1.3) 式を利用すると, (1.5) 式の右辺第 1 項, 右辺第 2 項はキャンセルアウトするので,

$$s^g - s^l = RT\frac{\partial}{\partial T}\ln p_i^* \tag{1.6}$$

となる. つまり平衡時には化学ポテンシャルは等しいが, 比エントロピーは等しくならないことを示している.

次に (1.6) 式より求まる比エントロピーの差を見積り, 図 1.1 に示されたエントロピーのギャップが妥当なものか検討する. 飽和蒸気圧式として例えば Antoine の式を利用すると, 飽和蒸気圧は

$$\ln p^* = A - \frac{B}{C+T} \tag{1.7}$$

と書ける. ただし A, B, C は化学種に対応した定数である. したがって

$$s^g - s^l = \frac{RTB}{(C+T)^2} \tag{1.8}$$

である. $H_2O(l)$ について考えると, $R = 8.31, T = 300, B = 1636 \times \ln(10), C = 224$ なので,

$$\begin{aligned} s^g - s^l &\approx \frac{8 \times 3 \times 3 \times 10^5}{\{224 + (300 - 273)\}^2} \\ &\approx \frac{72 \times 10^5}{9 \times 10^4} \\ &\approx 10^2 \end{aligned} \tag{1.9}$$

である. 比エントロピーの差はオーダーにして 10^2 だけ差があることを示す.

図 1.1 の場合, 凝結によって 10^{-5} だけ $H_2O(l)$ が生じたので, その生成によって系の全エントロピーへの影響は, $10^2 \times 10^{-5} = 10^{-3}$ であると見積もることができる. 図 1.1 のエントロピーのギャップの大きさもオーダーにして 10^{-3} なので, この差は妥当なものとみなすことができる.