## まとめ　10. 平衡条件，気体-液体相転移

### 平衡条件：

断熱系：　$\Delta S \geq 0$

$$S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2); \quad U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$$

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\delta U_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right)\delta V_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\delta N_1 = 0$$

$$\therefore \quad T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

等温定積系：　$\Delta F \leq 0$

$$F = F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2); \quad T_1 = T_2 = T, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2$$

$$\delta F = -(p_1 - p_2)\,\delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2)\,\delta N_1 = 0$$

$$\therefore \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2$$

等温定圧系：　$\Delta G \leq 0$

$$G = G_1(T_1, p_1, N_1) + G_2(T_2, p_2, N_2); \quad T_1 = T_2 = T, p_1 = p_2 = p, N = N_1 + N_2$$

$$\delta G = (\mu_1 - \mu_2)\,\delta N_1 = 0$$

$$\therefore \quad \mu_1 = \mu_2$$

※ 単一な系の相平衡では $\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) \equiv \mu(T,p)$ が成立するため，
$G(T, p, N_1, N_2) = (N_1 + N_2)\mu(T,p)$．この場合には平衡条件は導けない．

**気相 (gas)-液相 (liquid) 相平衡の条件，蒸気圧曲線：**

等温環境下，体積 $V = V_g + V_l$，物質量 $N = N_g + N_l$ 一定とすれば，$\delta F \geq 0$ より

$$\begin{aligned} p(T, V_g, N_g) &= p(T, V_l, N_l) \\ \mu(T, V_g, N_g) &= \mu(T, V_l, N_l) \end{aligned}$$

$f \equiv F/N$，　$v \equiv V/N$(比容) とすれば，$\mu(T,p) = f(T,v) + pv$．これより

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v_g}\right)_T (T, v_g) = \left(\frac{\partial f}{\partial v_l}\right)_T (T, v_l) = \frac{f(T,v_g) - f(T,v_l)}{v_g - v_l} \quad (= -p)$$

この条件をみたす $v_g$, $v_l$ が $T$ の関数として決まる．
同時に $p$ が $T$ の関数として決まる．$\Longrightarrow$ 蒸気圧曲線 $p = p(T)$

**クラウジウス・クラペイロンの関係式：**

$$\frac{dp(T)}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{h_{蒸発}}{T(v_g - v_l)}$$

ここで $h_{蒸発} \equiv T(s_g - s_l)$ は蒸発のエンタルピー (潜熱) を表す.

$\because$) 平衡条件 $\mu(T, p(T, v_g)) = \mu(T, p(T, v_l))$ の両辺を $T$ で微分すれば,

$$\begin{aligned} l.h.s. &= \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]_{p=p(T,v_g)} = \left[-s(T,p) + v(T,p)\frac{dp}{dT}\right]_{p=p(T,v_g)} \\ &= -s_g + v_g \frac{dp}{dT} \\ l.h.s. &= \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}\right]_{p=p(T,v_l)} = \left[-s(T,p) + v(T,p)\frac{dp}{dT}\right]_{p=p(T,v_l)} \\ &= -s_l + v_l \frac{dp}{dT} \end{aligned}$$

cf. Maxwell の関係式 :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

予習のために：

- (フェルミ) p.xx–xx
- (戸田) p.xx–xx
- (三宅) p.xx–xx