















名前	更新日時	種類	サイズ
 01 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/09/21 12:33	Microsoft Word 文書	20 KB
 02 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/09/29 15:12	Microsoft Word 文書	20 KB
 03 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/10/06 11:20	Microsoft Word 文書	21 KB
 04 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/10/14 12:30	Microsoft Word 文書	21 KB
 05 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/10/21 12:17	Microsoft Word 文書	21 KB
 06 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/10/28 1:45	Microsoft Word 文書	21 KB
 07 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/11/04 11:43	Microsoft Word 文書	20 KB
 08 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/11/11 11:24	Microsoft Word 文書	21 KB
 09 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/11/18 10:18	Microsoft Word 文書	19 KB
 10 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/11/26 0:07	Microsoft Word 文書	19 KB
 11 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/12/09 11:32	Microsoft Word 文書	19 KB
 12 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/12/16 12:02	Microsoft Word 文書	21 KB
 13 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/12/23 12:43	Microsoft Word 文書	21 KB
 14 熱力学2 8223036 栗山淳.docx	2024/12/29 11:01	Microsoft Word 文書	21 KB
 14 熱力学2 1回~14回復習レポート.docx	2024/12/29 21:22	Microsoft Word 文書	0 KB

第1回 復習レポート

- ・古典力学 質量, 空間座標, 実感などの4次元空間における質量の運動を表している

力 F , 運動量 p , 時間 t , 質量 m , 速度 v , 距離 r とすると運動方程式は次のように表すことができる

$$F = \frac{dp}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = m \cdot \frac{d}{dt} \cdot \frac{dr}{dt} = m \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = m\ddot{r}$$

- ・ポテンシャル $V(r)$ から保存力 $F(r)$ が求められる(ポテンシャルが速度に依存しない場合)

$$F(r) = -\text{grad}V(r) = -\nabla V(r) \quad \text{即ち,} \quad \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial V(r)}{\partial x} \\ \frac{\partial V(r)}{\partial y} \\ \frac{\partial V(r)}{\partial z} \end{pmatrix}$$

- ・ハミルトニアン関数: $H = \sum_j p_j q_j - L(q_j, p_j, t)$ を定義する

変数を $H = H(q_j, p_j, t)$ とみると, その全微分は

$$dH = \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} dq_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} dp_j \right) + \frac{\partial H}{\partial t} dt$$

これより

$$\frac{dH}{dt} = \sum_j \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \dot{q}_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} \dot{p}_j \right) + \frac{\partial H}{\partial t}$$

これにハミルトンの正準方程式である $\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$, $-\dot{p}_j = \frac{\partial H}{\partial q_j}$ を代入すると

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} \text{となり, } H \text{ が陽に } t \text{ を含まなければ } H \text{ は運動の恒量(定数)となる}$$

- ・解析学から量子力学

物理変数を演算子に置き換えればいい

一般化座標 $q_j \rightarrow \hat{q}_j$

一般化運動量 $p_j \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}$

ハミルトニアンを演算子に置き換えると

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r)$$

- ・シュレディンガー方程式 \hat{H} の固有値方程式として定義される

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r)$$

ここで $\psi(r)$ は状態関数, E は系のエネルギー固有値を示す

- ・熱力学

S :エントロピー, U :内部エネルギー, μ :化学ポテンシャル

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

or

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

第2回 復習レポート

熱力学と統計力学における基礎と応用

1. エントロピーから始まる理論構築

理想気体のエントロピーは $c = \frac{3}{2}$ (単原子分子の場合), R は気体定数, S_0, U_0, V_0, N_0 は定数とすると下の式で表される

$$S(U, V, N) = S_0 + RN \ln \left(\frac{NU^c V}{N_0 U_0^c V_0} \right),$$

2. エントロピーを用いた巨視的量の導出

内部エネルギー U を変数とする全微分を考えると, 以下のようなことが成り立つ。

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

ここで T は温度, P は圧力, μ は化学ポテンシャルである。

偏微分を用いて, 温度と圧力を次のように表せる

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, P = -\frac{\partial U}{\partial V}.$$

3. 格子気体モデル

気体分子 n 個をセル M 個に配置する場合, 状態数 W は以下で与えられる

$$W = \frac{M!}{(M-n)!n!}.$$

ボルツマンの原理とスターリングの公式を用いてエントロピーを求めると以下の式のようになる

$$S = k_B \ln W \approx k_B [n \ln M - n \ln n],$$

4. 断熱自由膨張のエントロピー変化

理想気体が断熱自由膨張する場合, エントロピー変化 ΔS は V_2 を膨張後の体積, V_1 を膨張前の体積とすると次式で計算される

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = NR \ln \frac{V_2}{V_1},$$

6. エントロピーの微視的意味と巨視的意味

ボルツマンのエントロピー式 $S = k_B \ln W$ は, 微視的状态数 W と巨視的エントロピーを結び付ける基本式である。

まとめ

- ・理想気体の状態方程式の導出は, 分子配置数から始めることでエネルギーに依存せず導出可能である。

- ・一方で, 内部エネルギーを考慮しない格子モデルは完全ではなく, 理想気体の熱力学量を得るには, 粒子の運動エネルギーも取り入れる必要がある。

第3回 復習レポート

エントロピーと熱力学の基礎

1. 熱力学の第2法則とエントロピー

第2法則はエネルギー変換家庭の方向性を示し、不可逆過程ではエントロピーが増大する。エントロピー変化は次式で定義される。

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, S = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

可逆過程では $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 0$

不可逆過程では $\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} > 0$

2. 熱力学的恒等式

熱力学第1法則と第2法則を統合すると、以下の熱力学的恒等式が得られる。

$$TdS = dU + PdV$$

ここで T は温度、 S はエントロピー、 U は内部エネルギー、 P は圧力、 V は体積を表す。

温度と圧力はそれぞれ次のように表せる

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, P = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

3. エントロピーと確率

エントロピーは微視的状态数 W と以下の関係で定義される

$$S = k_B \ln W$$

ここで、 k_B はボルツマン定数である。

系が平衡状態に達するとき、エントロピーは最大となり、微視的状态数 W は最も大きくなる。

4. 複合系の平衡状態

2つの単純径が透熱壁を介して結合された複合系を考える。書く単純径のエントロピーは以下で表される。

$$S_{\text{complex}} = \gamma V N (U_1^{1/3} + U_2^{1/3})$$

ここで γ は定数、 V は体積、 N は粒子数、 U_1, U_2 は各系の内部エネルギー

内部エネルギー保存の条件 $U_{\text{total}} = U_1 + U_2$ を考慮し、エントロピーを最大化すると

$$U_1 = U_2 = \frac{U_{\text{total}}}{2}$$

これにより、各単純系の平衡状態が得られる。

5. エントロピー測定可能性

定積比熱 C_V を用いることでエントロピーを測定可能

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V, S(T) = \int \frac{C_V}{T} dT$$

6. エントロピー最大の原理

エントロピーは示量性を持ち、系の大きさに比例する

例えば、次のような関数は示量性を満たす

$$S(U, V, N) = \gamma (UVN)^{1/3}$$

第4回 復習レポート

微視的状態数の数え方と統計力学の基礎

1. 位相空間と量子力学

単振動の運動エネルギーは次式で表される

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

ここで $p = mx$ は運動量

位相空間での 1 つの状態の最小体積は不確定性原理より

$$\Delta x \Delta p \sim h$$

ここで h はプランク定数

2. 状態数の計算

質量 m , ばね定数 k の単振動において, 全エネルギーが $E_{MIN} \leq E \leq E_{MAX}$ の状態数 W は次式で与えられる

$$W = \frac{E_{MAX} - E_{MIN}}{h} = \frac{2\pi m}{hk} (E_{MAX} - E_{MIN})$$

3. 量子力学的分布: ボルツマン分布

微視的状態のエネルギー ϵ_i に属する粒子数 N_i は次式で表される

$$N_i = \frac{N e^{-\epsilon_i/k_B T}}{Z}, Z = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$$

ここで Z は状態和, k_B はボルツマン定数, T は温度

4. 状態和から熱力学量の導出

Helmholtz 自由エネルギー

$$F = -k_B T \ln Z$$

内部エネルギー

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \beta = \frac{1}{k_B T}$$

エントロピー

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

5. 理想気体の統計力学的性質

理想気体の 1 粒子状態和

$$z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

N 粒子径の状態和

$$Z = \frac{z_1^N}{N!}$$

エネルギー等分配則

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

エントロピー

$$S = N k_B \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \right)$$

6. 統計力学の流れ

ハミルトニアン H が分かれば, 分配関数 Z を計算し, 以下の関係を通じて熱力学的諸量を導出可能

$$Z \rightarrow F = -k_B T \ln Z \rightarrow U, S, P, \text{etc}$$

第5回 復習レポート

ルジャンドル変換と熱力学関数の基礎

1. 示量変数と示強変数

- 示量変数：系の大きさに比例する変数（例：内部エネルギー U 、体積 V 、物質質量 N 、エントロピー S ）。
- 示強変数：系の大きさによらない変数（例：温度 T 、圧力 P 、化学ポテンシャル μ ）。

2. 熱力学的恒等式と示強変数の定義

熱力学第一法則と第二法則を統合すると以下の式ようになる

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

示強変数は以下の関係で定義される

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, P = -\frac{\partial U}{\partial V}, \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

3. ルジャンドル変換による熱力学関数の導出

内部エネルギー U から他の熱力学関数をルジャンドル変換で定義できる。

- ヘルムホルツ自由エネルギー F

$$F = U - TS, dF = -SdT - PdV + \mu dN.$$

- エンタルピー H

$$H = U + PV, dH = TdS + VdP + \mu dN.$$

- ギブス自由エネルギー G

$$G = U + PV - TS, dG = -SdT + VdP + \mu dN.$$

4. エントロピーとエネルギーの関係：逆解き

与えられたエントロピー $S(U, V, N)$ から内部エネルギー $U(S, V, N)$ を逆解きする。

例：

$$S(U, V, N) = \gamma(UVN)^{1/3} \Rightarrow U = \frac{S^3}{\gamma^3 VN}.$$

状態方程式の導出

理想気体のエントロピー：

$$S(U, V, N) = S_0 + NR \ln \left(\frac{U^c V}{N} \right),$$

ここで $c = \frac{3}{2}$ 。

偏微分を用いて温度・圧力を導出する：

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, P = T \frac{\partial S}{\partial V}$$

これにより、理想気体の状態方程式 $PV = NRT$ を再現できる。

ネルンスト-プランクの仮説

熱力学第三法則により、絶対温度 $T \rightarrow 0$ のとき、エントロピー $-S \rightarrow 0$ 。

まとめ

- ルジャンドル変換を用いることで、実験条件に応じた熱力学関数 (F, G, H) を構築可能。
- 理想気体の例で示されるように、エントロピーから温度・圧力や状態方程式を導出できる。

第 6 回 復習レポート

熱力学関数と平衡状態

1. エントロピー最大の原理と内部エネルギー最小の原理

- ・孤立系の平衡状態はエントロピーが最大となる条件で決まる。
- ・示量変数 (U, V, N) に対するエントロピー $S(U, V, N)$ は上に凸、示強変数 (T, P, μ) に対する内部エネルギー $U(S, V, N)$ は下に凸であることが確認されている。

2. 具体例: エントロピーと内部エネルギー

- ・エントロピーが以下の形で与えられる場合:

$$S(U, V, N) = \gamma(UVN)^{1/3},$$

内部エネルギーは逆解きによって:

$$U(S, V, N) = \frac{S^3}{\gamma^3 VN}.$$

- ・この式において、全ての変数に対して二階微分係数が正であるため、 $U(S, V, N)$ は下に凸であることが示される。

3. 熱力学関数の凸性と平衡条件

- ・各熱力学関数の凸性と平衡条件:
 - ・ヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V, N)$: T に対して上に凸、 V, N に対して下に凸。
 - ・ギブス自由エネルギー $G(T, P, N)$: T, P に対して上に凸、 N に対して下に凸。
 - ・エンタルピー $H(S, P, N)$: P に対して上に凸、 S, N に対して下に凸。

4. 平衡状態の具体的な例

- ・2つの単純系 (透熱壁または可動壁を介して接触) における平衡条件:
 - ・透熱壁: $T_1 = T_2$ (温度が等しい)。
 - ・可動壁: $T_1 = T_2, P_1 = P_2$ (温度・圧力が等しい)。

5. 最大仕事の原理

- ・準静的過程では、外部系が系にする最小仕事、または系が外部系にする最大仕事は以下の熱力学関数の差として与えられる:

- ・内部エネルギーの場合: $L = U(S, V_f, N) - U(S, V_i, N)$.
- ・ヘルムホルツ自由エネルギーの場合 (T, N 固定): $L = F(T, V_f, N) - F(T, V_i, N)$.

6. ギブス自由エネルギーと変化の向き

- ・ギブス自由エネルギー G は、等温・等圧条件下で最小値をとる相が安定。
- ・自発的变化では以下のようなになる

$$\Delta G = G_{\text{終}} - G_{\text{始}} \leq 0.$$

7. 相の安定性と相図

圧力 P と温度 T を軸とする相図では、ギブス自由エネルギーが最小となる相が安定。

- ・通常物質: 圧力増加により融点は上昇。
- ・水: 圧力増加により融点は低下する (例外的挙動)。

第7回 復習レポート

相の平衡とクラペイロンの式

1. 相の平衡条件

- ・系が平衡状態にある場合、各相の化学ポテンシャル μ は等しい：

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P)$$

- ・温度や圧力が変化した場合、化学ポテンシャルの変化を考慮すると以下の関係が導かれる

$$\mu = -SdT + VdP.$$

2. クラペイロンの式

- ・2相が平衡にある場合の温度と圧力の関係式は

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}.$$

ここで、 $\Delta S = S_{\beta} - S_{\alpha}$ 、 $\Delta V = V_{\beta} - V_{\alpha}$ 、 ΔH は相転移の潜熱を表す。

3. クラウジウス-クラペイロンの式

- ・気化のように体積変化が大きい場合、 $\Delta V \approx V_{\text{気体}}$ と近似できるため、式は以下のように表される

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV_{\text{気体}}RT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

- ・両辺を積分すると蒸気圧曲線が得られる

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

4. 融解曲線

- ・固体と液体間の平衡は以下の形で表される

$$P - P^* = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{\Delta V_{\text{fus}}} \cdot \frac{T - T^*}{T^*}$$

通常、 $\Delta V_{\text{fus}} > 0$ のため、融解曲線は正の傾きを持つが、水のように $\Delta V_{\text{fus}} < 0$ の場合、負の傾きを示す。

5. 1次および2次相転移

- ・1次相転移：化学ポテンシャル μ の温度依存性は1階微分が不連続

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -S.$$

体積とエントロピーに不連続な変化が生じる。

- ・2次相転移：化学ポテンシャルの2階微分が不連続で、体積・エントロピーは連続。比熱が発散する場合もある。

6. 例：水の相図

水の状態図では、圧力と温度に応じて以下のように相が変化する

気体 → 液体 → 固体 VI → 固体 VII.

水の融解曲線は負の傾き ($\Delta V_{\text{fus}} < 0$) を持つ。

第8回 復習レポート

1. 表面張力の基本式

表面張力の基本式

- ・ 表面積 σ を $\sigma + d\sigma$ に増加させる際の仕事は以下のように表すことができる

$$dL' = \gamma d\sigma$$

ここで、 γ は表面張力。次元は $[N/m]$ または $[J/m^2]$ 。

- ・ ヘルムホルツ自由エネルギー F の全微分に表面項を加えると

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \gamma d\sigma.$$

2. ラプラスの式

- ・ 小滴や泡の場合、内外圧力差 $\Delta P = P_{\text{in}} - P_{\text{out}}$ は以下で表される

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

ここで γ は曲率半径。曲率が小さいほど内外圧力差は大きくなる。

3. ケルビンの式

- ・ 曲率半径 r を持つ液滴の蒸気圧は平坦な表面の場合より高くなる

$$P = P^* e^{\frac{2\gamma V_{\text{liquid}}}{rRT}}$$

ここで P^* は平坦な液面での蒸気圧、 V_{liquid} はモル体積。

4. 毛管現象

- ・ 半球形メニスカスを持つ毛管中の液体の高さ h は次式で与えられる

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r}$$

ここで ρ は液体の密度、 g は重力加速度、 r は毛管の半径。

5. 接触角と表面張力

- ・ 接触角 θ_C を用いたヤングの式

$$\gamma_{\text{liquid-gas}} \cos \theta_C = \gamma_{\text{solid-gas}} - \gamma_{\text{solid-liquid}}.$$

- ・ $\cos \theta_C$ によって液体が固体表面をどれだけ濡らすかが決まる。

6. 実用例

- ・ アメンボや鉄針が水に浮く理由は表面張力による支持力が物体の重力を支えるため。
- ・ 表面張力が崩れると、液体表面が形状を変え、物体は沈む。

第9回 復習レポート

混合の熱力学：基本概念と具体的な式

1. 気体の化学ポテンシャル

- ・理想気体の化学ポテンシャルは以下で表される

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

ここで μ^0 は基準圧力 P^0 における化学ポテンシャル。

- ・実在気体の場合、圧力 P を逃散能 (fugacity) f に置き換えて

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{P^0}$$

2. 理想気体の混合

- ・混合に伴うギブス自由エネルギー変化

$$\Delta G_{min} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

ここで x_A, x_B はモル分率。

- ・混合によるエントロピー変化

$$\Delta S_{min} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- ・理想気体の混合ではエンタルピー変化はゼロ

$$\Delta H_{mix} = 0$$

3. 液体の理想溶液

- ・ラウールの法則による蒸気圧

$$P_A = x_A P_A^{\text{pure}}, P_B = x_B P_B^{\text{pure}}$$

- ・各成分の化学ポテンシャル

$$\mu_A = \mu_A^{\text{pure}} + RT \ln x_A$$

4. 希薄溶液におけるヘンリーの法則

溶質の分圧

$$P_A = K_A x_A$$

ここで K_A はヘンリー一定数。

5. 混合液体の性質

- ・混合前後のギブス自由エネルギー

$$\Delta G_{min} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

- ・過剰関数 (Excess Function)：実在溶液と理想溶液の差を表す指標。

$$S^E = S_{min}^{\text{実在}} - S_{min}^{\text{理想}}$$

6. 例：溶液中の蒸気圧計算

- ・クロロメタンの蒸気圧におけるヘンリー一定数の計算

$$P_A = K_A x_A, K_A = \frac{P_A}{x_A}$$

第 10 回 復習レポート

束一的性質と溶液の熱力学

1. 束一的性質とは

束一的性質は、溶質の種類ではなく粒子数（モル分率）に依存する溶液の性質。これには以下が含まれる：

- 沸点上昇
- 凝固点降下
- 浸透圧

2. 沸点上昇

溶液の蒸気圧が溶媒より低下するため、沸点が上昇する。

- 平衡条件：

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{gas}$$

- 沸点上昇の関係式：

$$\Delta T_b = K_b x_B, \quad K_b = \frac{RT_b^2}{\Delta H_{vap}}$$

ここで x_B は溶質のモル分率、 ΔH_{vap} は気化熱。

3. 凝固点降下

溶液の化学ポテンシャルの低下により凝固点が下がる。

- 平衡条件：

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{solid}$$

- 凝固点降下の関係式：

$$\Delta T_f = K_f x_B, \quad K_f = \frac{RT_f^2}{\Delta H_{fus}}$$

ここで ΔH_{fus} は融解熱。

4. 浸透圧

半透膜を通じて溶媒が移動し、浸透圧が発生する。

- 浸透圧の式（ファントホッフの式）：

$$\Pi = cRT$$

ここで $c = \frac{n_B}{V}$ は溶質のモル濃度。

5. 溶解度

固体の溶質が溶媒に溶け込む際の平衡。

- 飽和状態での溶解度：

$$x_B = \exp\left(-\frac{\Delta H_{fus}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{melt}}\right)\right)$$

ここで T_{melt} は融点。

6. 活量と実在溶液

溶媒の活量：

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^{pure}}, \quad \mu_A = \mu_A^{pure} + RT \ln a_A$$

溶質の活量：

$$a_B = K_B x_B, \quad \mu_B = \mu_B^{pure} + RT \ln a_B$$

第 11 回 復習レポート

混合系における部分モル量と熱力学の基本式

1. 部分モル量の定義

部分モル量は、系に微量の成分を加えたときに全体の示量性物性がどれだけ変化するかを表す。

- ・化学ポテンシャル（部分モルギブスエネルギー）：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}}$$

- ・ギブスの関係式：

$$G = \sum_{i=1}^c N_i \mu_i,$$

ここで c は成分の数。

2. ギブス-デュエムの関係

系の自由エネルギーの微分は以下の式で表される：

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^c \mu_i dN_i.$$

一方で、成分数の総和を一定とした場合：

$$\sum_{i=1}^c N_i d\mu_i = 0.$$

これをギブス-デュエムの関係と呼ぶ。

3. 部分モル量の計算例：K₂SO₄の部分モル体積

- ・溶液中の K₂SO₄の部分モル体積：

$$V_{K_2SO_4} = 32.280 + 18.216x$$

ここで x は K₂SO₄の質量モル濃度。

- ・水の部分モル体積：

$$V_{H_2O} = V_{H_2O}^* - \int_0^x \frac{9.108}{x} dx,$$

ここで $V_{H_2O}^* = 18.079 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ 。

4. 等温等圧での部分モル体積の利用

2 成分系では次が成り立つ：

$$V = N_1 V_1 + N_2 V_2$$

ここで V₁, V₂ は各成分の部分モル体積。

5. 応用例：2 成分系のモル分率変化

ギブス-デュエムの関係を用いると、1 成分のモル分率がわかれば他方を計算可能：

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \Rightarrow \frac{d\mu_1}{dx_2} = -\frac{x_2}{x_1}$$

6. 部分モル量の幾何学的解釈

混合系の性質は、接線の傾きや全体量から部分モル量を幾何学的に解釈可能。

接線方程式：

$$y = x_1 V_1 + x_2 V_2.$$

第12回 復習レポート

平衡状態図と混合系の熱力学

1. 自由エネルギーと平衡条件

- ・系の熱力学的平衡条件は「自由エネルギーが最小」となること。
- ・ギブス自由エネルギーとヘルムホルツ自由エネルギーの関係：

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

$$F = U - TS$$

2. 混合系の内部エネルギー

- ・二元合金系では、内部エネルギー U は以下で表される：

$$U = \frac{1}{2}Zn_A^2\phi_{AA} + \frac{1}{2}Zn_B^2\phi_{BB} + Zn_An_B\phi_{AB}$$

ここで、

- ・ $\phi_{AA}, \phi_{BB}, \phi_{AB}$: 原子間の相互作用エネルギー
- ・ Z : 最近接原子数。

3. エントロピーと混合のエントロピー

- ・混合によるエントロピーは以下で表される：

$$S = -Nk_B(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

ここで、 x_A, x_B は各成分のモル分率。

4. ギブス自由エネルギーの合金系での表現

- ・固溶体状態の自由エネルギーは以下の式で与えられる：

$$G = U - TS = \frac{1}{2}Z[n_A^2\phi_{AA} + n_B^2\phi_{BB} + 2n_An_B\phi_{AB}] - TS$$

5. ギブス相律

- ・熱力学的自由度 f は以下で求められる：

$$f = c - p + 2$$

ここで、

- ・ c : 成分数、
- ・ p : 相の数。
- ・ 例:
 - ・ 1成分1相系: $f=2$ (温度と圧力が独立)。
 - ・ 1成分2相系: $f=1$ (温度または圧力が決まれば他が決まる)。
 - ・ 1成分3相系: $f=0$ (温度も圧力も固定)。

6. 相図の種類

- ・二成分系では、状態図を以下の3つの形式で表現可能：

1. 圧力 P と組成 x 。
2. 温度 T と組成 x 。
3. 圧力 P と温度 T 。

7. 二相共存と成分の自由度

- ・飽和溶液のように2相共存の場合、組成の自由度は0となり、濃度は温度と圧力に依存して決定される。

第 13 回 復習レポート

二成分系相図と平衡の熱力学

1. 二成分系の相図

二成分系の完全な状態図は温度、圧力、組成の3次元座標で記述されるが、通常1変数を固定して以下の形式で表される：

- 圧力 P -組成 x 図
- 温度 T -組成 x 図
- 圧力 P -温度 T 図
-

てこの法則と相の存在分率

2 相共存時、各相の存在分率は以下で求められる：

- 液相と気相の例：

$$n_G/n_L = \frac{x_A - x_B}{x_C - x_A}$$

ここで x_A は全体の組成、 x_B, x_C は液相・気相の組成。

温度 - 組成図（沸点図）

- 気液平衡における液相線（沸騰曲線）と気相線（凝縮曲線）を示す。
- 分留操作：各段階で蒸気を凝縮させて沸点の低い成分を分離。

固液平衡と融点図

- 共晶点（共融点）：複数成分が一定温度で共存し、全体が同じ組成の固体となる。

- 共晶点の自由度は以下で求められる：

$$f = c - p + 2$$

例えば2成分3相共存時 $f = 0$ 、。

- 固液平衡の例：Cu-Zn 合金や水との融点図。

自由エネルギーと相の安定性

- 単相状態と二相共存状態の自由エネルギー：

$$F = xF_1 + (1 - x)F_2$$

ここで F_1, F_2 は各相の自由エネルギー、 x は分率。

- 平衡状態では、自由エネルギーが最小となる組成で相分離が起きる。

実用例: 鉄-炭素系相図

- 炭素含有量により異なる鉄の構造：

- フェライト（低炭素）
- オーステナイト（中炭素）
- セメンタイト（高炭素）

- 共析点（0.76 wt%C）近傍の鋼（パーライト構造）は強度が高い。

第 14 回 復習レポート

二元合金状態図と熱力学

1. 二元合金状態図の構造

・状態図は温度 T を縦軸、組成 x_A を横軸にとったもので、以下の情報を提供する：

- ・ 単相領域（例： α 相、液相 L ）
- ・ 二相共存領域（例： $\alpha + \beta$ 、 $\alpha + L$ ）
- ・ 特殊反応点（例：共晶点、包晶点）

2. 相律と自由度

・相律の一般形：

$$f = c - p + 2$$

ここで f ：自由度， c ：成分数， p ：共存相の数

・圧力一定条件下では：

$$f = c - p + 1$$

二元合金の場合（ $c=2$ ）：

- ・ 単相領域（ $p=1$ ）：自由度 $f=2$ 。
- ・ 二相領域（ $p=2$ ）：自由度 $f=1$ 。
- ・ 三相共存（ $p=3$ ）：自由度 $f=0$ 。

3. てこの法則（存在分率の計算）

二相領域では、相の存在分率はてこの原理を用いて計算される：

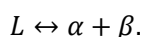
$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{x_\beta - x_A}{x_A - x_\alpha}$$

ここで

- ・ x_A ：全体の組成
- ・ x_α, x_β ：それぞれの相の組成。

4. 共晶反応

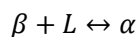
・共晶点（ E ）での反応：



・共晶点の特徴：温度と組成が一定，三相（ L, α, β ）が共存

5・包晶反応

・包晶点（ P ）での反応：



・包晶反応では、液相と固相の間で成分が変化する。

6. Pb-Sn 合金状態図の例

- ・ 錫（Sn）の融点：231.0°C。
- ・ 鉛（Pb）の融点：327.5°C。
- ・ 共晶点：183°C、共晶組成 61.9 at% Sn。
- ・ 共晶反応： $L \leftrightarrow (\text{Pb}) + (\text{Sn})$ 。

7. 仮想平衡状態図の一般原則

- ・ 単相領域は他の単相領域と1点で接触。
- ・ 二相領域の境界線は必ず他の二相領域または三相線に接続される。