

## クラペイロン Clapeyron-クラウジウス Clausius の式の導出

温度  $T$ 、圧力  $P$  において二相  $\alpha, \beta$  が平衡にあるとすると、両相の化学ポテンシャル  $\mu(T, P)$  は互いに等しい。

$$\mu^{(\alpha)}(T, P) = \mu^{(\beta)}(T, P) \quad (1)$$

純物質の化学ポテンシャルは 1mol あたりの Gibbs の自由エネルギー  $G$  に等しい ( $G = \sum_i n_i \mu_i$ ,  $n$ : 物質数)。

$$G^{(\alpha)}(T, P) = G^{(\beta)}(T, P) \quad (2)$$

温度を  $T$  から  $T + \Delta T$  に変えたとき、平衡圧が  $P$  から  $P + \Delta P$  になるとすると、このときも式 (2) に相当する式が成り立つ。

$$G^{(\alpha)}(T + \Delta T, P + \Delta P) = G^{(\beta)}(T + \Delta T, P + \Delta P) \quad (3)$$

Taylor 展開し、2 次以降の微小項を切り捨てる。

$$G^{(\alpha)}(T, P) + \left( \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial P} \right)_T dP = G^{(\beta)}(T, P) + \left( \frac{\partial G^{(\beta)}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G^{(\beta)}}{\partial P} \right)_T dP \quad (4)$$

式 (4) から式 (2) を引く。

$$\left( \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G^{(\alpha)}}{\partial P} \right)_T dP = \left( \frac{\partial G^{(\beta)}}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G^{(\beta)}}{\partial P} \right)_T dP \quad (5)$$

以下で、 $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$  および  $\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$  を求める。Gibbs の自由エネルギー  $G$  はエントロピー  $S$ 、エンタルピー  $H$  を用いて  $G = H - TS$  と表される。また、エンタルピーは  $H = U + PV$  ( $U$ : 気体の内部エネルギー、 $V$ : 気体の体積) で表される。これら 2 つの式の全微分をとる。

$$\begin{aligned} dG &= dH - SdT - TdS \\ dH &= dU + VdP + PdV \end{aligned} \quad (6)$$

式 (6) を変形していく。

$$\begin{aligned} dG &= dH - SdT - TdS \\ &= (dU + VdP + PdV) - SdT - TdS \\ &= \{(TdS - PdV) + VdP + PdV\} - SdT - TdS \\ &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (7)$$

ただし、途中で熱力学の第一法則  $dU = dQ - PdV = TdS - PdV$  を用いた。式 (7) で  $dT = 0$ 、 $dP = 0$  の場合を考えると、

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad , \quad \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (8)$$

式 (8) を式 (5) に代入する。

$$\begin{aligned} -S^{(\alpha)}dT + V^{(\alpha)}dP &= -S^{(\beta)}dT + V^{(\beta)}dP \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}} \end{aligned} \quad (9)$$

エントロピー  $S$  の微分形の定義は  $dS = \frac{dQ}{T}$  である。そこで  $dS = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}$  は相転移  $\alpha \rightarrow \beta$  に伴う 1mol あたりのエントロピー変化であるから、1mol あたりの相転移熱を  $\Delta H_{\text{trans}}$  とすると、 $\Delta H_{\text{trans}}/T$  に等しい。

$$dS = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T} \quad (10)$$

式 (10) を式 (9) に代入する。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T(V^{(\beta)} - V^{(\alpha)})} \quad (11)$$

$V^{(\alpha)}, V^{(\beta)}$  は相  $\alpha, \beta$  における物質のモル体積である。この式 (11) を Clapeyron - Clausius の式という。液相と気相の平衡に適用すると、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V^{(g)} - V^{(l)})} \quad (12)$$

ただし、 $P$  は液体の蒸気圧、 $L$  は潜熱、 $V^{(g)}, V^{(l)}$  はそれぞれ気体と液体のモル体積である。通常、 $V^{(g)} \gg V^{(l)}$  であるから、式 (12) で  $V^{(l)}$  を無視すると、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{TV^{(g)}}$$

さらに、 $V^{(g)}$  を 1mol あたりの理想気体の式

$$V^{(g)} = \frac{RT}{P} \quad (R: \text{理想気体の気体定数})$$

で近似すると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} &= \frac{L}{RT^2} \\ \frac{d(\ln P)}{dT} &= \frac{L}{RT^2} \end{aligned}$$

潜熱  $L$  が温度  $T$  によらず一定とみなせるならば、

$$\begin{aligned} \ln P &= -\frac{L}{RT} + C \quad (C: \text{積分定数}) \\ \log_{10} P &= -\frac{L}{2.303RT} + C' \quad (C': \text{積分定数}) \\ \log_{10} \left( \frac{P_2}{P_1} \right) &= -\frac{L}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

また、式 (13) を変形すると、

$$P = C'' \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (C'': \text{積分定数})$$

飽和水蒸気曲線の理論式が導かれる。

## 参考文献

- [1] 原田義也 『化学熱力学』(裳華堂, 1999)
- [2] 近藤純正 『水環境の気象学』(朝倉書店, 2000)