

3. 構成物質とその状態

3-1 流体圏の構成物質

地球の全体構造 中心部に重元素が沈んでいる。

(半径 km)	主要成分	状態	化学結合の主形態
内核 (1221.5)	Fe	固体	金属結合
外核 (3480.0)	Fe	液体	金属結合
マントル (6350)	Mg, Si, O	固体	イオン結合
地殻 (6371)	Si, Al, Ca, O	固体	イオン結合
海洋 (6371)	H, O	液体	水素結合
大気 (>6371)	N, O	気体	共有結合

大気圏 上空へゆくにつれて

分子→原子→イオン+電子

へと変化

3-2 熱力学平衡の仮定

熱平衡状態 孤立系において十分長時間経過したのちに実現される状態→平均量で記述 P, T, \dots

局所熱力学平衡 現実の系：物質的にもエネルギー的にも開放系。しかも不均一。

部分部分を熱平衡状態と近似：これを局所熱力学平衡の仮定という。

近似の良さ→速度論。

地球惑星物質の状態を知るには 平衡状態の物理：

プラズマ (電離気体)

↓ ↑

原子

↓ ↑

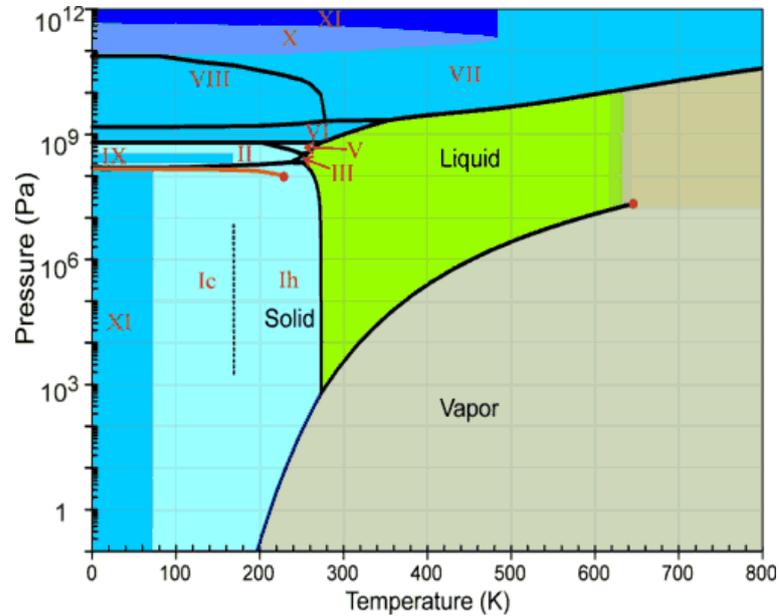
分子

↓ ↑

凝縮相 (液体・固体)

以下では分子と凝縮相の間の変化を取り上げて考察。

相図 物質が各温度圧力における熱平衡状態においてとる相を図に表したもの。以下にあげるのはH₂Oの相図。



- 相境界：文字通り相と相の境界
- 共存曲線，相平衡曲線：2相が共存している相境界を表す曲線
- 蒸気圧曲線：液相または固相と気相との共存曲線
- 3重点：3つの相が共存する点
- 臨界点：それ以上の温度圧力下では気相と液相間の区別がつかなくなる点

3-3 気液平衡

蒸気圧平衡 気液，固気平衡。これは地球においては水と水蒸気の相互変化の記述の基礎。

n モルの物質Aからなる系を考える。Aは気相(g)または液相(l)，ないしは両相の共存状態を取るものとする。

P, T が与えられた閉じた系の平衡条件は，ギブス自由エネルギー最小の条件から求まる。

$$G(P, T, n_g, n_l) = \min. \quad (3.1)$$

n_g, n_l は気相, 液相のモル数を表す. ここで

$$\begin{aligned} G &= n_g \mu_g(P, T) + n_l \mu_l(P, T) \\ &= (n - n_l) \mu_g(P, T) + n_l \mu_l(P, T) \\ &= n \mu_g(P, T) - n_l \{ \mu_g(P, T) - \mu_l(P, T) \} \end{aligned}$$

したがって G 最小の条件は

$$\begin{aligned} \text{全て気相 } (n_g = n, n_l = 0) & \quad \mu_g < \mu_l \text{ の } P, T \text{ 条件の場合} \\ \text{全て液相 } (n_g = 0, n_l = n) & \quad \mu_g > \mu_l \text{ の場合} \\ \text{気液共存} & \quad \mu_g = \mu_l \text{ の場合} \end{aligned}$$

ちなみに

$$G \equiv U + PV - TS, \quad \mu_i \equiv u + Pv - Ts$$

であるので (TS の部分をエントロピー項と呼ぶ)

- 温度が高い場合, エントロピーのより大きな相のほうが相対的により小さな化学ポテンシャルを持ち安定に存在.
- 圧力が高い場合, 部分モル体積のより小さな相のほうが安定.

蒸気圧曲線 蒸気圧曲線は共存条件

$$\mu_g = \mu_l \quad (3.2)$$

を満たす P, T として記述される.

このままでは少々不便. 共存式 (3.2) を満たす曲線の傾きを計算.

$$\frac{\partial \mu_g}{\partial P} \delta P + \frac{\partial \mu_g}{\partial T} \delta T = \frac{\partial \mu_l}{\partial P} \delta P + \frac{\partial \mu_l}{\partial T} \delta T \quad (3.3)$$

一般的な関係式 $\frac{\partial \mu}{\partial P} = v, \frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$ から

$$v_g \delta P - s_g \delta T = v_l \delta P - s_l \delta T$$

整理して

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta s}{\Delta v} \quad (3.4)$$

$T \Delta s = \Delta h$ から

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta h}{T \Delta v} \quad (3.5)$$

これをクラウジウス-クラペイロンの式という.

凝縮相の体積が無視でき, 気相が理想気体の法則に従うときには $\Delta v \approx v_g = RT/P$ から

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{eq} = \frac{\Delta h}{RT^2} P \quad (3.6)$$

これを蒸気圧方程式と言う. ここで Δh は蒸発の潜熱 (気化熱) である.

問 Δh を一定として (3.6) 式を T について積分しなさい。このとき積分の初期値を $T = T_0$, $P = P_0$ とせよ。また 100°C での水の蒸気圧は 1 気圧である。 100°C における水の気化熱を 2260 J g^{-1} として 0°C から 350°C までの蒸気圧曲線のグラフを描きなさい。またそれを実際の値と比較しなさい。

3-4 解離平衡

以下では電離, 分子解離を記述。これは惑星下層大気がなぜ主として分子からなるのか理解するための基礎。

質量作用の法則 (解離度の圧力依存性) 分子 AB とそれらが分解して生じた原子 A および原子 B の混合物からなる系を考える。AB, A, B はいずれも理想気体の法則に従うものとする。



ギブス自由エネルギー最小の条件は

$$G(P, T, n_{AB}, n_A, n_B) = \min. \quad (3.7)$$

反応座標 ξ を導入。AB が n mol A+B に変化したら $\xi = n$ と定義。G 最小の条件から平衡状態では

$$\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0 \quad (3.8)$$

が成立。ここで $\frac{\partial n_{AB}}{\partial \xi} = -1$, $\frac{\partial n_A}{\partial \xi} = 1$, $\frac{\partial n_B}{\partial \xi} = 1$ なので (3.9) は

$$-\frac{\partial G}{\partial n_{AB}} + \frac{\partial G}{\partial n_A} + \frac{\partial G}{\partial n_B} = 0 \quad (3.10)$$

ゆえに

$$-\mu_{AB} + \mu_A + \mu_B = 0 \quad (3.11)$$

理想気体の場合, 化学ポテンシャルは $\mu_i = \mu_i^\circ(P_0, T) + RT \ln(P_i/P_0)$ と記述されるので

$$\begin{aligned} \frac{P_A P_B}{P_{AB}} &= P_0 \exp\left(\frac{\mu_{AB}^\circ - \mu_A^\circ - \mu_B^\circ}{RT}\right) \\ &= K(T) \end{aligned} \quad (3.11)$$

右辺は T のみの関数。平衡定数と呼ばれる。

解離度 x を $P_A : P_{AB} = x : 1 - x$ と定義すると (3.5) 式は全圧 $P = P_{AB} + P_A + P_B$ を用いて

$$\frac{x}{1 - x^2} P = K(T) \quad (3.12)$$

T 一定の場合, P が増せ (減れ) ば解離度は減少 (増加) することが分かる。