

クラペイロンの式

[1] ピストンのついた容器の中に純物質の液体と気体が平衡状態にある．液相・気相の相転移を利用した次のようなカルノーサイクルを考える．

- (i) 温度 T の熱源に接触させ 1g の液体が蒸発するまで等温膨張
- (ii) 断熱膨張させて温度を ΔT 下げる
- (iii) 温度 $T - \Delta T$ の熱源に接触させ 1g の蒸気が液化するまで等温圧縮
- (iv) 断熱圧縮して元の状態に戻す

操作は全て準静的に行う．

このサイクルの効率を 1g あたりの蒸発エンタルピー (蒸発熱) $h_{\text{vap}}(T)$ であらわせ．

これはカルノーサイクルであることから上で求めた効率は $1 - (T - \Delta T)/T$ に等しい．このことを表す関係式で $\Delta T \rightarrow 0$ とすることによりクラペイロンの式が導かれることを示せ．

[2]

(i)

1atm のもとで水と氷の相転移の転移温度は 273.15K であり，氷の融解熱は

$$h_{\text{fus}} = 6.01\text{kJ/mol}$$

である．また，水のモル体積 v_l と氷のモル体積 v_s はそれぞれ

$$v_l = 1.800 \times 10^{-5}\text{m}^3/\text{mol}, \quad v_s = 1.963 \times 10^{-5}\text{m}^3/\text{mol}$$

である．融点を 1°C 下げるにはどれだけ余分の圧力をかければよいか．

(ii) 氷の融点 ($0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$) と水の三重点 (273.16K) の温度が異なる理由と，その差について定量的に考察せよ．

解答例

[1] 過程 (i),(iii) は定圧過程．従って吸収する熱はエンタルピー変化に等しい (第一法則とエンタルピーの定義を思い出せばすぐわかる事実．授業でもやった．)

過程 (i) で吸収する熱は $Q_1 = h_{\text{vap}}(T)$.

過程 (iii) で放出する熱は $Q_3 = h_{\text{vap}}(T - \Delta T)$.

従って効率 η は

$$\eta = 1 - \frac{Q_3}{Q_1} = 1 - \frac{h_{\text{vap}}(T - \Delta T)}{h_{\text{vap}}(T)}.$$

次に過程 (ii),(iv) を考えることにより, $h_{\text{vap}}(T)$ と $h_{\text{vap}}(T - \Delta T)$ の差を評価しよう． ΔT を微小とする．一般に微小な準静的断熱過程 $(T - \Delta T, V) \rightarrow (T, V + \Delta V)$ においてエンタルピー $H = U + PV$ の変化は

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

である．ここで断熱過程であることと, 第一法則を併せると $\Delta U + P\Delta V = 0$ なので,

$$\Delta H (= H(T) - H(T - \Delta T)) = V\Delta P \quad (1)$$

が微小な準静的断熱過程で成立する．

((1) の別の説明: 準静的断熱過程ではエントロピー一定．従ってエンタルピーの圧力依存性は 偏微分係数 $(\frac{\partial H}{\partial P})_S$ により求まる．これは $dH = TdS + VdP$ から V であり, 微小な圧力変化 ΔP では $\Delta H = V\Delta P$.)

このことを過程 (iv) に適用すると

$$h_g(T) = h_g(T - \Delta T) + v_g\Delta P, \quad h_l(T) = h_l(T - \Delta T) + v_l\Delta P$$

ただし, $1g$ あたりの示量変数を小文字にし, 液相のものには添え字 l , 気相のものには添え字 g をつけた．従って

$$h_{\text{vap}}(T) = h_g(T) - h_l(T) = h_{\text{vap}}(T - \Delta T) + (v_g - v_l)\Delta P$$

となるので, 先に求めた効率は

$$\eta = \frac{(v_g - v_l)\Delta P}{h_{\text{vap}}(T)}$$

と書ける．これを $1 - (T - \Delta T)/T = \Delta T/T$ と等しいとおけば

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{h_{\text{vap}}(T)}{T(v_g - v_l)}$$

となり, $\Delta T \rightarrow 0$ の極限でクラペイロンの式が導かれる．

[2]

(i) クラペイロンの式から転移温度の近傍で融解曲線の傾きは

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{h_{\text{fus}}}{T(v_l - v_s)} = \frac{6.01 \times 10^3}{273.15(1.800 \times 10^{-5} - 1.963 \times 10^{-5})} \\ &= -1.37 \times 10^7 \text{ (Pa/K)} = -135 \text{ (atm/K)}.\end{aligned}$$

よって、およそ 135 気圧増せば 1 融点が下がる。

(ii) まず考えている圧力が異なる。普通、注釈なしに融点といったら、 $P_1 = 1 \text{ atm}$ における固相液相平衡点の温度 T_1 のこと。一方三重点は、物質ごとに固有な (T_0, P_0) であり、水の場合は

$$\begin{aligned}T_1 &= 273.15\text{K}, (P_1 = 1\text{atm}), \\ T_0 &= 273.16\text{K}, P_0 = 6.03 \times 10^{-3}\text{atm}\end{aligned}$$

である。大気圧 P_1 が三重点の圧力 P_0 より高圧であり、しかも融解曲線が負の傾きを持つために、融点 T_1 は三重点 T_0 より低温になる。その差 $T_1 - T_0 = -0.01\text{K}$ は、(i) でもとめた融解曲線の傾きの概算値を用いて、以下のようにほぼ定量的に再現できる。

$$T_1 - T_0 \simeq \left(\frac{dP}{dT}\right)^{-1} (P_1 - P_0) = \frac{1 - 6.03 \times 10^{-3}}{-135} = -0.0074\text{K}.$$