

6月12日(2017) 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

1. 化学ポテンシャルがわからない。したがって、気体の化学ポテンシャルの圧力依存性を表す式(基準状態の化学ポテンシャルの意味)もわからない。

回答内容

1. *Gibbs* の自由エネルギーから導かれる化学ポテンシャルについて次の順序で説明した。
 - (i) 純物質の場合、考えている物質全体(n モル)の自由エネルギーを G とすると、同じ物質 1 モル当たりの自由エネルギーは G/n となる—これは自明。
 - (ii) 混合物の場合、簡単のために 2 成分で考えて、各成分のモル数を n_1 、 n_2 とし、混合物全体の自由エネルギーが $G(P, T, n_1, n_2)$ で表されるとすると、各成分について、それぞれ 1 モルの自由エネルギーはどのように考えればよいか。 $G(P, T, n_1, n_2)/n_1$ 等でないことは明らか。
 - (iii) n_1 、 n_2 が非常に大きい混合物を考え、そこに微量の成分 1 を dn_1 加えたとき、自由エネルギーが dG だけ変化したとすると、この混合比における成分 1 の 1 モルが有する自由エネルギーは dG/dn_1 と考えてよい。この微分は成分 2 のモル数や、温度、圧力を一定にした微分なので、偏微分 $(\partial G/\partial n_1)_{T, P, n_2}$ で表され、これを成分 1 の化学ポテンシャルと定義する。成分 2 についても同様。
 - (iv) 化学ポテンシャルはまた、*Helmholtz* の自由エネルギーを用いても、(iii) と同じように定義できるが、変数は、成分以外は、 T と V になっている。理論計算では体積を一定とする方が簡単なので、統計力学ではこの化学ポテンシャルがよく用いられる。
 - (v) 化学ポテンシャルは、(iii) の定義から明らかなように、「示量変数/示量変数」になっているので、示強変数になる。従って、温度や圧力のように、平衡では同じ成分の化学ポテンシャルは値が等しくなる。
 - (vi) 化学ポテンシャルの圧力や温度変化は、 G の全微分の式から導かれる関係を用いればよい。
 - (vii) (純物質気体の) 化学ポテンシャルの圧力依存性(温度一定)は下式のように表される。 V は気体 1 モルの体積。

$$d\mu = VdP = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \mu(T, P) = \mu^\ominus(T, P^\ominus) + RT \ln \frac{P}{P^\ominus}$$

μ^\ominus は基準状態（ここでは温度 T 、圧力 P^\ominus ）における 1 モル当たりの自由エネルギーで、式からは対数の項がゼロになるときの値と考えればよいので、基準状態の圧力は必ずしも 1 気圧にする必要はない。

以上の説明の後、式の誘導を μ^\ominus の意味がわかるまで本人に任せた。

その後、熱力学がどのようにすればもっとよく理解できるようになるのか、といったような話に及び、経路を指定した偏微分が自由に扱えると、「よくわかった」といったことになるのではないかと答え、よければ断熱過程（エントロピー一定の経路）の状態方程式（偏微分またはその積分）を

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \text{ あるいは } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$
から求めてみてはどうか、と勧めた。次回までにやってみるとのことだった。

6 月 14 日 (2017) 学修相談実施報告

来室学生

二回生 男子 一名

計一名

質問内容

1. 勧められた方法で、断熱過程の状態方程式を誘導しようとしたが、できなかったもので、詳しく教えてほしい。

回答内容

1. 学生に、例えば式を順序立て変形していく下式の関係が得られるので、

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

これを積分すれば、断熱過程の状態方程式 (P - V の関係) が得られることを、式の誘導を細かく記したプリントを見せ、自分で式を追ってみるように勧めた。ヤコービアンを用いて誘導する方法も併せて書いておいた。学生は数学でヤコービアンを習っていたので興味があるようだった。

以上