

[3] 熱力学の基礎

熱力学の変数:

- 示強変数: 質量によらない状態変数、
 例えば、温度、圧力、密度、屈折率
- 示量変数: 質量に比例する状態変数:
 例えば、熱含量、エントロピー、
 自由エネルギー

熱力学の法則:

- 第0法則: 温度均等
- 第1法則: 熱の仕事当量: $\Delta U = \Delta q - P \Delta V$
- 第2法則: エントロピー増大の法則 $\Delta S \geq \Delta q / T$
- 第3法則: 絶対0度でのエントロピー

統計力学でのエントロピー(S)の定義

$$S = k \ln w$$

但、k(プランク定数 = $R/Na = 1.38 * 10^{-23} J/K$)

Wは微視的な状態の数。完全な秩序状態で

はw=1でS=0

エントロピーは乱雑さの程度をあらわす。

一般に、S(気体) > S(液体) > S(固体)が成り立つ

平衡状態(安定な状態): 自由エネルギー最小。

$$dG \leq 0$$

これを、上記の熱力学から導く

熱力学関数の定義 (そのような概念を導入すると便利だから使っている)

ギブスの自由エネルギー: $G \equiv H - TS$

エンタルピー(熱含量): $H \equiv U + PV$

$$dG = dH - TdS - SdT =$$

$$dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

熱力学第一則を代入すると、

$$dG = dq - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT =$$

$$dq + VdP - TdS - SdT$$

熱力学第二則から、

$$dG \leq VdP - SdT$$

等号は可逆過程、不等号は不可逆過程

温度・圧力一定の条件では、

$$dG \leq 0$$

つまり、変化(反応)が自発的に進行する場合は

Gは減少し、平衡(安定)に達すると、それ以上Gは変化しない。言い換えると、平衡状態は自由エネルギー最小で与えられる。

[4] 相平衡図(phase equilibrium diagram)

A: 1成分系の相平衡図

系の状態は、2つの示強変数を定めれば一義的にきまる。

1成分系では一般に、温度・圧力を変数にとり、ある成分についての相の安定性を図示する。

例: H₂O

, Carbon

シリカ(SiO₂)

Albite (NaAlSi₃O₈), :長石の高压での分解

Al₂SiO₅ 鉱物: 変成相の決定

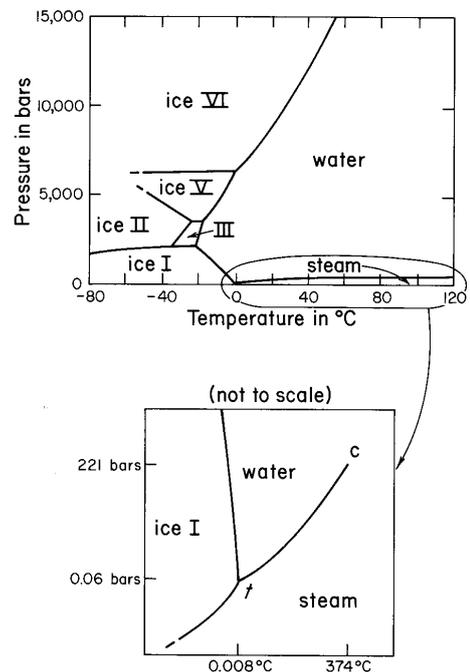


図1: H₂Oの相平衡図

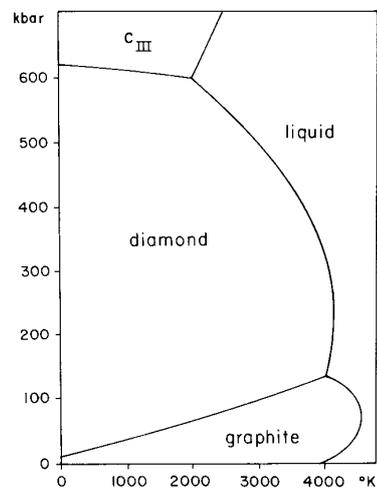


図2: Carbonの相平衡図

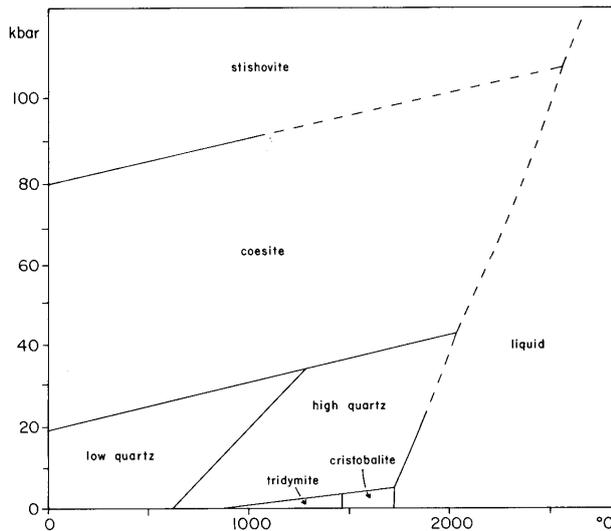


図3: SiO₂(シリカ)の相平衡図

Table I-1. SiO₂ polymorphs and their densities at 1 bar

	g/cm ³	
Quartz	2.65	Trigonal
Tridymite	2.26	Orthorhombic
Cristobalite	2.33	Pseudocubic
Coesite	2.92	Monoclinic
Stishovite	4.30	

表1 シリカ多形の密度

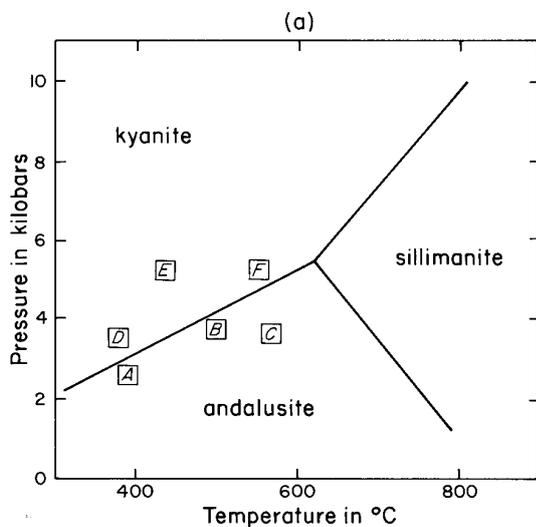


図4: Al₂SiO₅ 鉱物の相平衡図

相の境界線 (univariant line)

Clausius-Clapeyron の式: $dP/dT = \Delta S / \Delta V$

この式を導いてみよ。

Quiz: 図3と表1から石英⇒コーサイト相転移のエントロピー変化を求めなさい。

一般に、自由エネルギー変化は、

$$dG/dT = -S,$$

$$dG/dP = V$$

⇒ 相の安定性について、

エントロピーの大きな相がより高温で安定である。

モル体積が小さい(密度が大きな)相がより高压で安定である。

地球内部の不連続面と相転移

上部マントル/遷移層/下部マントル

400km 不連続でのかんらん石⇒スピネル(β相)は dT/dP 勾配が正なので、冷たいスラブではより低圧で相転移が生じ、スラブに負の浮力を与え、沈み込みの原動力となる。

650km 不連続での γ ⇒ Pv+Mv 転移は dT/dP が負であるために、冷たいスラブではより高压でないと相転移が生じないため、スラブに浮力が働きスラブの沈み込みを阻止する。プレュームについては?

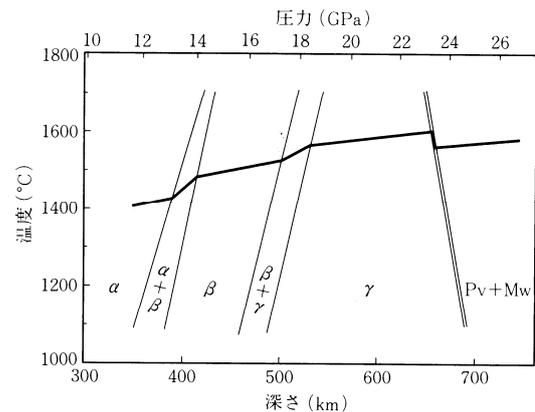


図5 Mg₂SiO₄ 鉱物の相平衡図

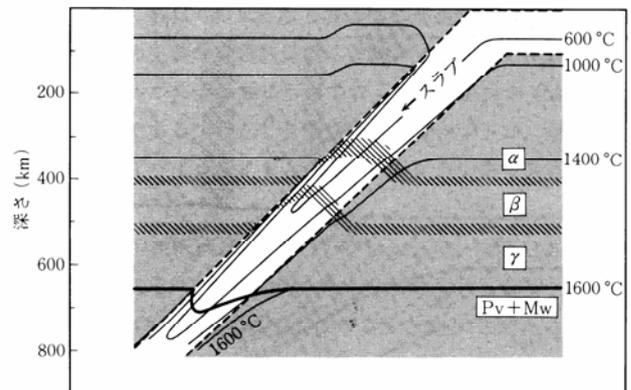


図6 沈み込みスラブ中での相転移