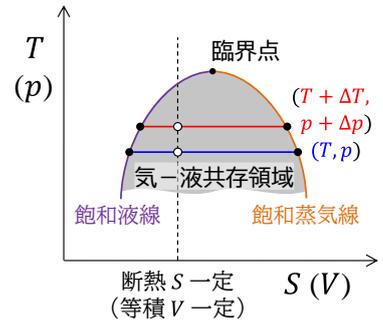
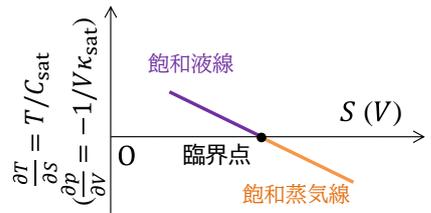


(発展7) 飽和蒸気の比熱: 気液共存の断熱変化と等積変化

一般に, 2相共存状態では組成変化の自由度が加わり, 系全体としての可逆な断熱変化や等積変化は, $p(T)$ 相図中の共存線に沿いながら生じる。例えば右図で示される気液共存領域の $T(S)$ 相図($p(V)$ 相図)では, 断熱下(等積下)で可逆に昇・降圧(昇・降温)することで, クラペイロン=クラウジウスの式に従う温度変化(圧力変化)が全 S 一定(全 V 一定)を保つ組成変化と共に自発的に生じる。(本文第10章, 参考6K)



その際, 気相・液相は $p(T)$ 相図中の共存線に沿って変化し, 各相の断熱線(等積線)とは異なる経路を辿る。例えば右上の $T(S)$ 相図では, 臨界点よりもエントロピー S が大きい側の飽和蒸気が辿る飽和蒸気線は, 断熱線を表す上下垂直ではなく右下がりとなり(即ち降温によりエントロピーが増大し), 勾配の逆数に相当する比熱 $C_{\text{satV}} = T(\frac{\partial S_V}{\partial T})_{\text{sat}}$ の符号が負となる(右下図)。また臨界点では, $C_{\text{satV}} \rightarrow -\infty$ ($C_{\text{satL}} \rightarrow +\infty$) となる。なお, この負となる気相の比熱は, 2相共存状態を保ちながら系全体が断熱下の昇・降圧により変化するとき, 気相蒸気が飽和蒸気線の経路を辿って変化する際の比熱である(発展8)。



一方で上図を $p(V)$ 相図として見た場合, 臨界点よりも体積 V が小さい側の(沸点にある)液体が辿る飽和液線の正の勾配は, 圧縮率 $\kappa_{\text{satL}} = -\frac{1}{V_L}(\frac{\partial V_L}{\partial p})_{\text{sat}}$ の逆数に負号を付けた量に相当するため, κ_{satL} の符号は負となる。

飽和状態に保たれたまま, 気体(蒸気)が飽和蒸気線の経路を辿る際の比熱 C_{satV} は, 飽和蒸気の比熱と呼ばれ, 気体の定積比熱や定圧比熱と区別されている。歴史的には, 飽和水蒸気の比熱 C_{satV} の符号と大きさが, 熱素説(熱量の保存)と熱力学第1・第2法則の違いを如実に示す例として重要視された。

山本義隆「熱学思想の史的展開」第26章 筑摩書房

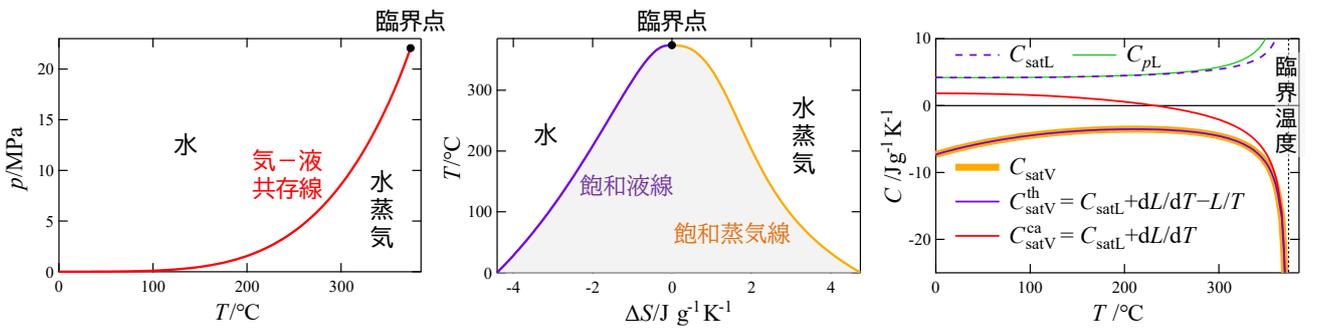
すなわち, 熱力学関係式に基づけば以下の表式となり, 右辺第2項(ただし, $L > 0$ は蒸発熱)の寄与により, 臨界温度(373.946 °C)以下・三重点(0.01 °C)以上の気液共存する全温度域で $C_{\text{satV}}^{\text{th}} < 0$ となることで, 下記の $T(S)$ 相図の飽和蒸気線の傾きから得た C_{satV} と符号も含めて一致するものが,

$$C_{\text{satV}}^{\text{th}} - C_{\text{satL}} = T(\frac{\partial S_V}{\partial T})_{\text{sat}} - T(\frac{\partial S_L}{\partial T})_{\text{sat}} = T(\frac{\partial(S_V - S_L)}{\partial T})_{\text{sat}} = T \frac{d}{dT}(\frac{L}{T}) = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \quad \because \text{熱力学関係式より}$$

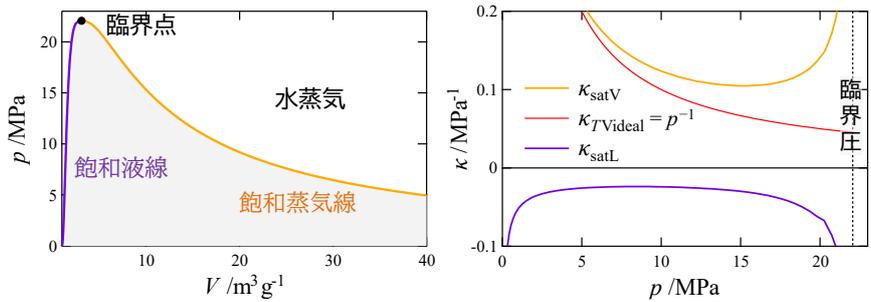
熱量保存則の下では以下のように第2項がなくなり, 下右図のように, 当時の測定範囲に当たる230 °C以下では $C_{\text{satV}}^{\text{ca}} > 0$ となる。(臨界温度近傍では $\frac{dL}{dT}$ が主要項となり, $C_{\text{satV}}^{\text{ca}} \cong C_{\text{satV}}^{\text{th}} \rightarrow -\infty$)

$$C_{\text{satV}}^{\text{ca}} - C_{\text{satL}} = (\frac{\partial Q_V}{\partial T})_{\text{sat}} - (\frac{\partial Q_L}{\partial T})_{\text{sat}} = (\frac{\partial(Q_V - Q_L)}{\partial T})_{\text{sat}} = \frac{dL}{dT} \quad \because \text{熱量保存則より}$$

ただし, 飽和水の比熱 C_{satL} については, 下右図のように230 °C以下であれば, $C_{\text{satL}} \cong C_{pL}$ として構わない。また $\kappa_{\text{satL}} < 0$ についても, 次項左の $p(V)$ 相図の飽和液線の傾きから次項右図のように示される。

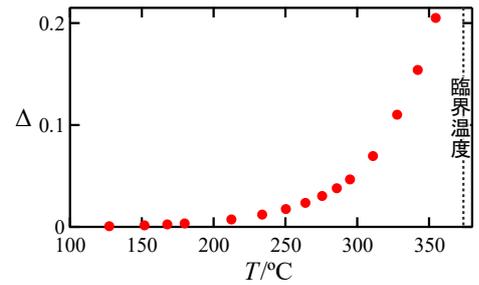


水と水蒸気の二相共存の例: データは Wagner & Pruss, J Phys Chem Ref Data 31 (2002) 387 より



補) 圧縮率については以下の自明な関係がある: $V_G \kappa_{\text{satV}} - V_L \kappa_{\text{satL}} = -\left(\frac{\partial V_V}{\partial p}\right)_{\text{sat}} + \left(\frac{\partial V_L}{\partial p}\right)_{\text{sat}} = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial p}\right)_{\text{sat}}$

補) $C_{\text{satL}} = C_{pL}(1 - \Delta)$ について, 以下により, 水の Δ は右図の温度変化となり, 230 °C以下であれば $\Delta \leq 0.01$ なので, $C_{\text{satL}} \cong C_{pL}$ として構わない。



$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \text{ から, } \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \text{ より,} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{sat}} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT} \text{ なので,} \\ C_{\text{sat}} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\text{sat}} = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT} = C_p \left[1 - \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT}\right] \\ \therefore \Delta &= \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT} = TV \frac{\alpha}{C_p} \frac{dp}{dT} \end{aligned}$$

ただし, $\frac{dp}{dT}$ はクラペイロン=クラウジウスの式に従う。

補) 気液相転移では高温高圧下に臨界点が存在して飽和液線と飽和蒸気線が臨界点で一体化することが, 負となる熱容量や圧縮率の一義的な理由となる。ただし臨界点から離れると, $T(S)$ 相図における飽和蒸気線の傾きが正となることで, ちょうど飽和状態にある蒸気が断熱下の減圧・降温により気相安定領域へと移る物質もあり, 熱機関の作動流体選定では, 気液共存領域へと移る水などと区別されている。

補) 通常, 「過冷却」や「過熱(過加熱)」などの用語は準安定状態にある相に対して用いられるが, 蒸気については相転移温度以上にある最安定な高温蒸気のことを過熱蒸気と呼ぶことがあるようである。

補) 2相共存の組成変化とル・シャトリエの法則

等温下(等圧下)の2相共存では, 収縮・膨張(吸・排熱)に伴い昇・降圧(昇・降温)のみの変化が起こり得るので, この変化を打ち消す向きの平衡移動が組成変化により生じることで, ル・シャトリエの法則が成り立った。断熱(等積)下で2相共存にある系の昇・降圧(昇・降温)の場合には, クラペイロン=クラウジウスの式に従う温度変化(圧力変化)を伴うが, 圧力と温度の両方の変化を打ち消す向きの平衡移動を組成変化により起こすことはできない。例えば昇圧・昇温(降圧・降温)が同時に起こる上の $T(S)$ 相図の場合, 臨界点よりもエントロピー S が小さい側では, 断熱下の昇圧に応答して気→液の組成変化が昇圧変化を抑制する向きの収縮変化として進み, 最終的には飽和液線に至るが, 気→液の変化は発熱なので断熱下では昇温変化の向きになる。また S が大きい側では逆の関係があり, 最終的に飽和蒸気線に至る。等積下の昇温に関しても同様である。