

固体の昇華蒸気圧

Sublimation pressure of solid

佐藤 和浩 片岡 洋右
Kazuhiro Sato, Yosuke Kataoka

法政大学生命科学部環境応用化学科

Sublimation pressures of rare gases were calculated by thermodynamics. The assumed potential function was Lennard-Jones type. Simple equation of state is derived on FCC solid at low temperatures. The obtained values were compared with the macroscopic experimental values. Oxygen, nitrogen, carbon dioxide, methane and carbon tetrachloride were also studied.

Keywords : Sublimation Pressure, Lennard-Jones Potential, ThermoDynamics, Equation of State

1. 緒言

本来、物質の性質を調べる際には実験装置を使用するのが筋であるが、大掛かりなものになってしまうため使用することは難しい。しかし、コンピューターによる計算によって模擬実験されることが多くなってきた。

固体は液体と同じように、一定温度で物質の種類により定まった蒸気圧を示す。

昇華性物質は、室温付近でもその蒸気圧が大きい。普通は昇華しない物質でも、外圧を極端に小さくすると昇華する。

純物質において固相と気相が共存するとき、それぞれのモルあたりのギブス自由エネルギーは等しくなければならない。つまり

$$G_{solid}(T, p) = G_{gas}(T, p)$$

の関係が成り立たなければならない。

そこで今回熱力学を用い、ギブズエネルギーと圧力のグラフを作成して交点を求め、昇華蒸気圧を求める。

2. 理論及び実験方法

2.1 Lennard-Jones ポテンシャル関数

本実験ではポテンシャルとして Lennard-Jones ポテンシャル関数を用いた。(1)の式において、 r は分子間距離、 ϵ , σ はそれぞれエネルギー、長さの次元をもつ定数である。

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

2.2 結晶の 0 K でのエネルギー

$$E_p(V, 0K) = 6Nu(r_n) = 12\epsilon N \left(\frac{\sigma^{12}}{2v^4} - \frac{\sigma^6}{v^2} \right) \quad (2)$$

ここで、 $v=V/N$

V : 体積[m³]

N : 分子の個数

である。

使用した仮定は、「相互作用は最近接分子間にもみ作用する。結晶は一樣に膨張・圧縮される。」である。

2.3 結晶の圧力

内部エネルギー U と圧力 p は下の関係（熱力学的状態方程式）を満たす必要がある。[1]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (3)$$

ここで、 U の状態方程式は

$$U(V, T) = \frac{3}{2}NkT + E_p(V, 0K) \quad (4)$$

で表され、(4)式を(3)式に代入すると

$$\left(\frac{\partial E_p(V, 0K)}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5)$$

となり、 p の状態方程式は

$$p(V, T) = \frac{NkT}{V} - \left(\frac{\partial E_p(V, 0K)}{\partial V}\right)_T \quad (6)$$

と表される。

2.4 エントロピー

2.4.1 等温可逆過程による熱

温度 T で体積が V_i から V_f に膨張した時の仕事 w は(6)式を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} w &= -\int_{V_i}^{V_f} p dV = -\int_{V_i}^{V_f} \left(\frac{NkT}{V} - \frac{dE_p}{dV}\right) dV \\ &= -NkT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + E_p(V_f) - E_p(V_i) \end{aligned} \quad (7)$$

内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = E_p(V_f) - E_p(V_i) \quad (8)$$

であるから、熱力学第一法則を用いて熱 q は

$$q = \Delta U - w =$$

$$E_p(V_f) - E_p(V_i) - \left[-NkT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + E_p(V_f) - E_p(V_i)\right]$$

そして、

$$q = NkT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) \quad (10)$$

となる。

2.4.2 等積加熱による熱

完全固体の内部エネルギーの式より

$$C_v = \frac{3}{2}Nk \quad (11)$$

受け取る熱 q と仕事 w は次のように表される。

$$\begin{aligned} q &= C_v \Delta T, \\ w &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

エントロピーの体積・温度依存性から

$$\Delta S = Nk \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + \frac{3}{2}Nk \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \quad (13)$$

温度は ε/k で、体積は十分大きな V_{\max} での S との差は

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(V, T) - S(Nv_{\max}, \varepsilon/k) \\ &= Nk \ln\left(\frac{V}{Nv_{\max}}\right) + \frac{3}{2}Nk \ln\left(\frac{T}{\varepsilon/k}\right) \\ &= Nk \ln\left(\frac{V}{N\sigma^3}\right) + \frac{3}{2}Nk \ln\left(\frac{T}{\varepsilon/k}\right) - Nk \ln\left(\frac{Nv_{\max}}{N\sigma^3}\right) \\ &\equiv Nk \ln\left(\frac{V}{N\sigma^3}\right) + \frac{3}{2}Nk \ln\left(\frac{T}{\varepsilon/k}\right) - S_0 \end{aligned} \quad (14)$$

温度は ε/k で、体積は十分大きな V_{\max} での S の

値が S_0 であるので S はこの値からの差を扱うことにすると

$$S_0 \equiv S(Nv_{\max}, \varepsilon/k) \equiv Nk \ln \left(\frac{v_{\max}}{\sigma^3} \right)$$

$$S(V, T) = Nk \ln \left(\frac{V}{N\sigma^3} \right) + \frac{3}{2} Nk \ln \left(\frac{T}{\varepsilon/k} \right) \quad (15)$$

となる。

2.5 昇華蒸気圧の導出

(2) 式, dE_p/dV をそれぞれ無次元量にするとそれぞれ(16), (17) 式で表される。

$$\frac{Ep}{N\varepsilon} = 12 \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^4 - \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^2 \right\} \quad (16)$$

$$\frac{(dE_p/dV)}{\varepsilon/\sigma^3} = -24 \left\{ \frac{1}{\left(v/\sigma^3 \right)^5} - \frac{1}{\left(v/\sigma^3 \right)^3} \right\} \quad (17)$$

また, 圧力 p , エントロピー S , 内部エネルギー U の無次元化した式はそれぞれ(18), (19), (20) 式で表される。

$$\frac{p}{\varepsilon/\sigma^3} = \frac{NkT/V}{\varepsilon/\sigma^3} - \frac{(dE_p/dV)}{\varepsilon/\sigma^3} \quad (18)$$

$$\frac{S}{Nk} = \log \frac{v}{\sigma^3} + \frac{3}{2} \log \frac{T}{\varepsilon/k} \quad (19)$$

$$\frac{U}{N\varepsilon} = \frac{3}{2} \frac{kT}{\varepsilon} + \frac{E_p}{N\varepsilon} \quad (20)$$

エンタルピー

$$H = U + pV \quad (21)$$

ヘルムホルツエネルギー

$$A = U - TS \quad (22)$$

ギブズエネルギー

$$G = H - TS \quad (23)$$

(16)~(23) 式から Excel を使用して横軸 p , 縦軸 G のグラフを作成し, 交点の値を求める。

交点の値に Lennard-Jones 型ポテンシャルパラメーターを当てはめ, それぞれの蒸気圧を求める。

2.6 Lennard-Jones 型ポテンシャルパラメーター

Table 1 Lennard-Jones potential parameters. [1][2]

	ε/J	$(\varepsilon/k)/K$	σ/m
Ne	4.998E-22	36.2	2.74E-10
Ar	1.5441E-21	111.84	3.62E-10
Kr	2.1382E-21	154.87	3.90E-10
Xe	2.954E-21	213.96	4.26E-10
CO ₂	2.7849E-21	201.71	4.44E-10
O ₂	1.5639E-21	113.27	3.65E-10
N ₂	1.2681E-21	91.85	3.92E-10
CH ₄	2.0516E-21	148.6	3.76E-10
CCl ₄	5.2252E-21	378.46	6.24E-10

3. 結果

3.1 p の値

Table 2 The sublimation pressure of solid at various temperature.

ε/k	ε/σ^3
0.50	1.1242E-06
0.55	3.6795E-06
0.60	9.9571E-06
0.65	2.3267E-05
0.70	4.8499E-05
0.75	9.1825E-05
0.80	1.6141E-04
0.85	2.6639E-04
0.90	4.1747E-04

3.2 巨視的実験値との比較

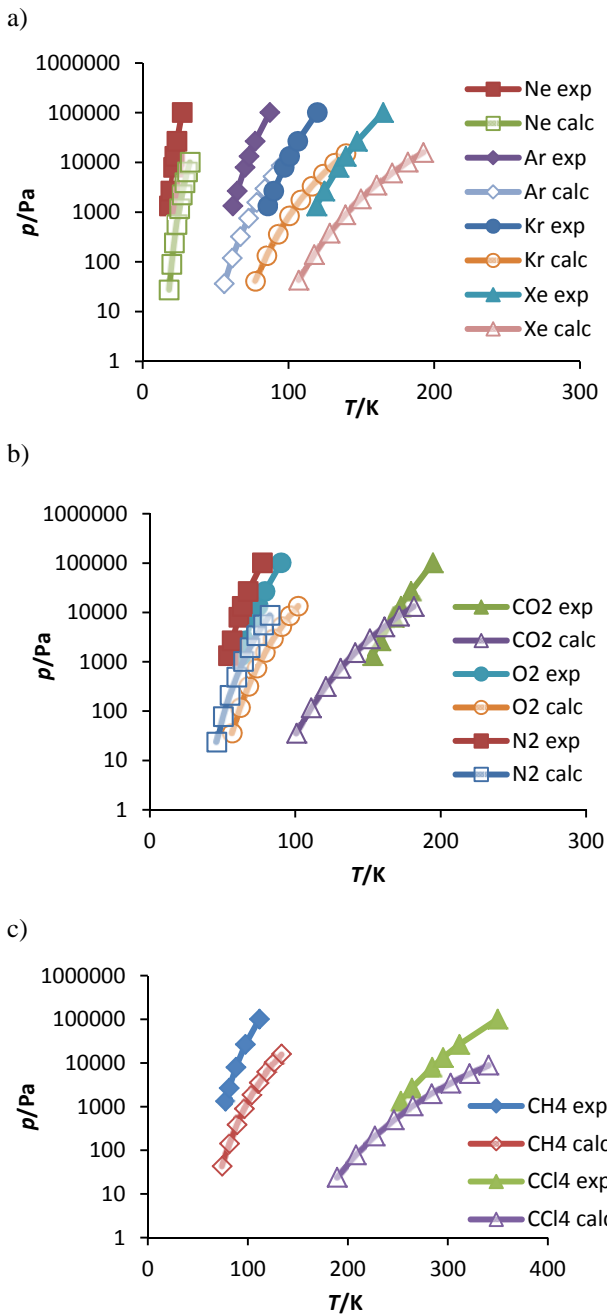


Fig.1 The plot of the sublimation pressure vs. temperature; data calculated in the method 2.3 and experimental data.[2]

a) Ne, Ar, Kr, Xe b) CO₂, O₂, N₂ c) CH₄, CCl₄

Fig.1 は巨視的実験値と計算値のグラフである。ほぼすべてにおいて似た形の曲線になったが、実験値に比べ大きく下回るグラフになった。しかし CO₂ はほぼ一致する結果となった。

3.3 p の値を 10 倍にする

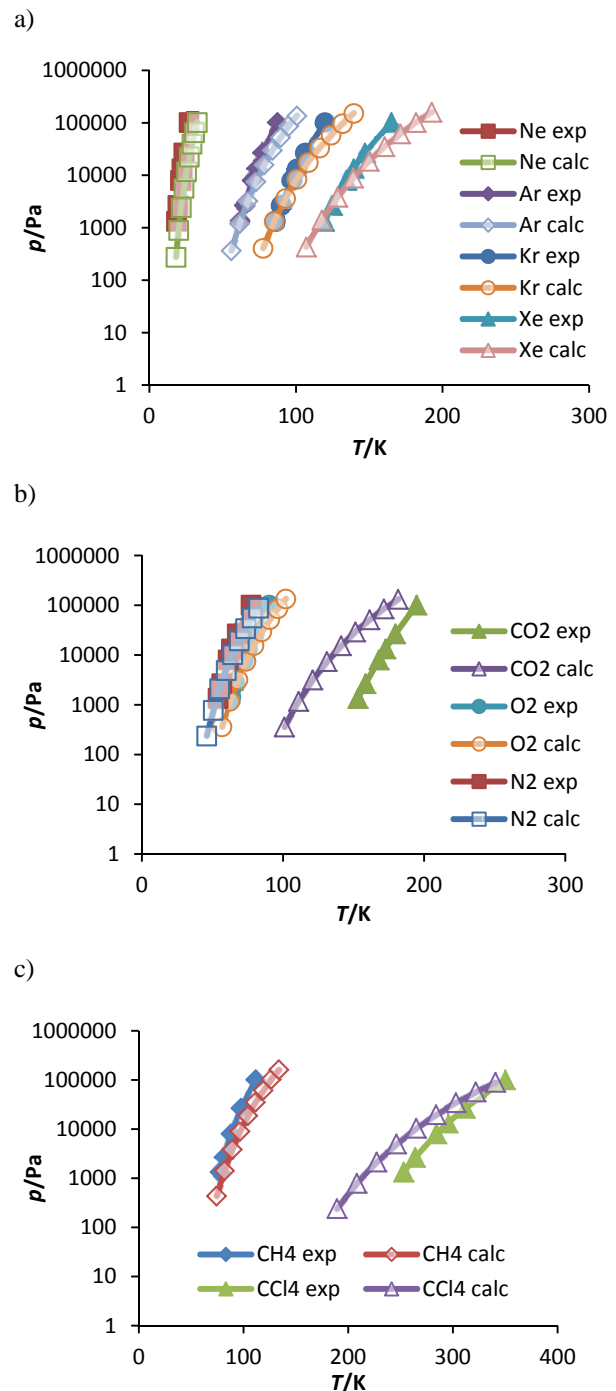


Fig.2 The plot of the sublimation vapor pressure vs. temperature; data calculated in the method 2.3 and experimental data.[2]

a) Ne, Ar, Kr, Xe b) CO₂, O₂, N₂ c) CH₄, CCl₄

Fig.2 は p の値を 10 倍にして再計算したグラフである。蒸気圧の値を近づけるために、 p の値を 10 倍してみると先程近似していた CO₂ を除いた全てにおいて実験値に大きく近づけることが出来た。

資料としてエクセルファイルの例[3]を添付する。

3.4 相転移点における各パラメータ

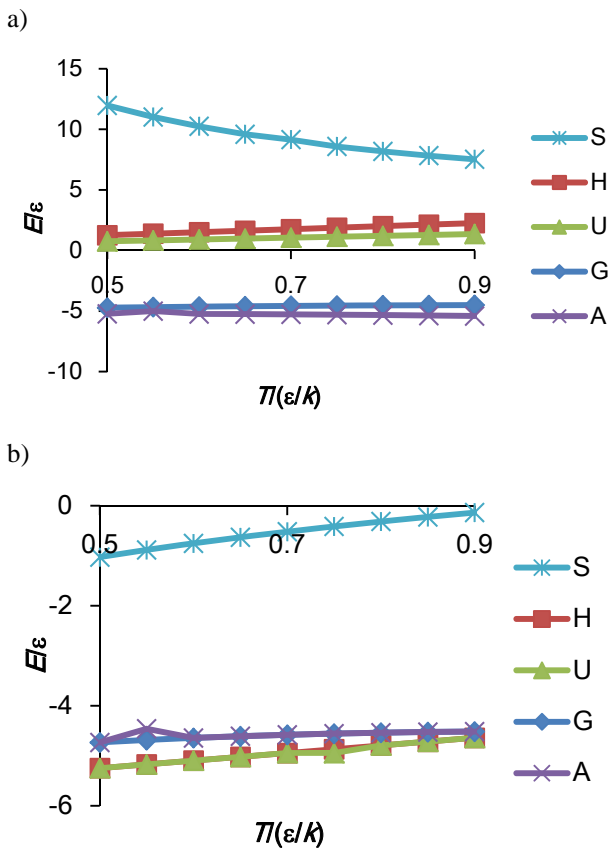


Fig.3 The plot of non-dimensional thermodynamic quantities vs. temperature at the phase transition point.

a) solid, b) gas

Fig.3 は固体及び気体の相転移点における各パラメータのグラフである。

4. 結言

今回 Lennard-Jones 型ポテンシャルとデータブックの Lennard-Jones 型ポテンシャルパラメーターを用いて計算した結果、温度に関しては $0.90 (\epsilon/k)/K$ において巨視的実験値では $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、計算値では $1.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ でおおよそ近い値が得られた。

しかし、内部エネルギー U や圧力 p を求める際に用いたエネルギー E_p は、単純化した式であり、結晶の $0K$ でのエネルギーの式を使っているため、実験値と今回計算した値との差が生じた。

今回の計算方法では不十分であり、より正確に昇華蒸気圧の値を求めるためには、有限の温度の E_p を使用した計算が必要である。

5. 参考文献

- [1]Peter Atkins, Julio de Paula 著 千原秀昭,中村亘男 訳, "アトキンス 物理化学 (下) 第 8 版", 東京化学同人, 2009 年.
- [2]社団法人 日本化学会, "化学便覧 基礎編 II 改訂 4 版", 丸善株式会社, 1993 年
- [3]卒論用 [0125\(1\).xlsx](#)

