

分子動力学法によるファンデルワールス係数に基づく気液平衡

Vapor-liquid equilibrium based on van der Waals coefficients determined by the molecular dynamics simulation

濱口雄大¹⁾ 片岡洋右²⁾

Takehiro Haguchi, Yosuke Kataoka

- 1) 法政大学工学部物質科学科
2) 法政大学生命科学部環境応用化学科

Van der Waals coefficients a and b were determined by molecular dynamics simulation at room temperature and various densities. Molar Gibbs energy was calculated by van der Waals equation of state with the above coefficient a and b . Vapor-liquid equilibrium was obtained from plots of Gibbs energy as functions of pressure at each temperature. Vapor pressure and critical constants were in good agreement with the observed macroscopic experimental results.

Keywords: Van der Waals Coefficients, Molecular Dynamics Simulation, Vapor-liquid Equilibrium

1. 諸言

本実験では分子動力学を用いて様々な密度での気体状態のシミュレーションからアルゴンのファンデルワールス係数 a, b [1]を求める。

さらに係数 a, b を自由エネルギー等の状態関数の方程式に代入し、その表とグラフから気液共存点を導き出す。

2. 理論

分子動力学法 (Molecular Dynamics)

気体や液体では分子は分子間の力を受けながら熱運動して動き回っている。分子動力学シミュレーションは分子系をコンピューターで作成し、古典力学の運動方程式を数値的に解くことによって、有限個の原子・分子の運動の軌跡を得る。

3. シミュレーションの設定と方法

原稿受付 2012年3月14日

発行 2012年7月26日

Copyright © 2012 Hosei University

使用ソフト: Materials Explorer v4 pro

分子数: 100個

アンサンブル: NTV

ポテンシャル関数: アルゴン

カットオフ距離: セルの半分の距離

総ステップ数: 100,000 steps

時間刻み幅: 1 fs

温度: 298 K

密度: 0.05 - 0.5 g/cm³まで 0.05 g/cm³ 刻み

密度範囲は臨界密度[1]を含むよう選択

4. ファンデルワールス係数 a, b の求め方

モル内部エネルギーの体積依存性[2]から次の係数として U_m を密度 $1/V_m$ の1次式近似で決定できる。

$$U_m = \frac{3}{2}RT + \frac{a}{V_m} \quad (1)$$

内部エネルギー U_m と $1/V_m$ の関係を図1のグラフに

表した。

近似直線の傾きからファンデルワールス係数 a の値が求められる。

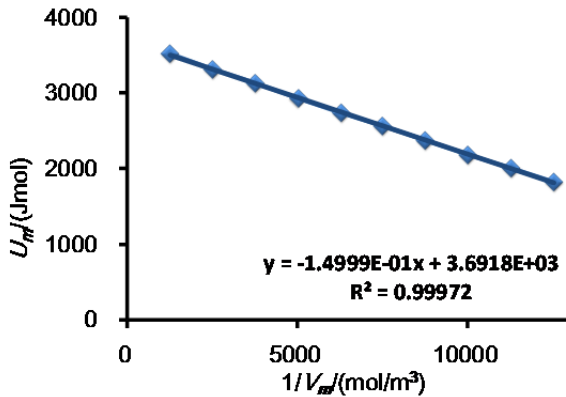


Fig. 1 The plot of molar internal energy U_m vs. density $1/V_m$ at $T = 298$ K.

Fig.1 から求められたファンデルワールス係数 a の値と巨視的実験値とを比較した。シミュレーション結果が $0.14999 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$, 巨視的実験値は $0.1363 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$ であった。

次にこのファンデルワールス係数 a 及び下記の式 (3) に代入し、ファンデルワールス係数 b を求める。

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2)$$

$$b = V_m - \frac{RT}{P + \frac{a}{V_m^2}} \quad (3)$$

計算で得られたファンデルワールス係数 a, b の値はそれぞれ $a = 0.14999 \text{ Jm}^3/\text{mol}^2$, $b = 0.0343 \text{ L/mol}$ であり、巨視的実験値との誤差は 1 割前後であったため、これらを用いて気液共存点を求めた。気体アルゴンの温度 T を 90 K から臨界温度である約 150 K まで 5 K 刻みで計算を行った。

5. 状態関数

初めにモル体積 (m^3/mol) を仮定し、下記の状態関数の方程式に代入しエントロピー S , エンタルピー H , ギブズエネルギー G を算出した。その後、各々の温度でのギブズエネルギーと圧力 P をモル体積の関数として表とグラフを作成することで液相と気相の境

界、気液平衡点を厳密に求めた。グラフは横軸を圧力 P , 縦軸をモルギブズエネルギー G_m とした (図 2)。エントロピー S (J/K) の式

$$S = nRT \left(\frac{V - nb}{V_c - nb} \right) + \frac{3nR}{2} \ln \frac{T}{T_c} + nS_c \quad (4)$$

$S_c = R$ と仮定する。

エンタルピー H (J) の式

$$H = U + pV \quad (5)$$

ギブズエネルギー G (J)

$$G = H - TS \quad (6)$$

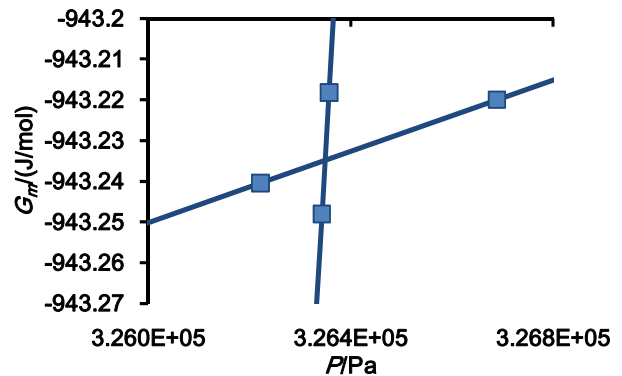


Fig. 2 The plot of molar Gibbs energy vs. pressure at $T = 90$ K

Fig.2 と同様のグラフを 150 K まで 5 K 刻みで作成しそれぞれの温度における気液平衡点を求めた。温度と気液平衡点における液体および気体のモル体積との関係を Fig.3 に示した。

また、今回使用したファンデルワールス係数 a, b より計算したアルゴンの臨界温度 $T_c = 8a / 27Rb = 156.02 \text{ K}$ で気液共存点が存在するかを確認するため、 150 K 以降でより温度を細分化して計算を行った。その結果を Fig.4 に示した。

細分化にあたっては臨界温度と 150 K の差分の半分を 150 K に足し、その計算をアルゴリズム的に行い、臨界温度に近づけていった。

$T / K =$

$$150 + \left(\frac{T_c - 150}{2} \right) + \left(\frac{T_c - 150}{2^2} \right) + \left(\frac{T_c - 150}{2^3} \right) + \dots + \left(\frac{T_c - 150}{2^n} \right) \quad (7)$$

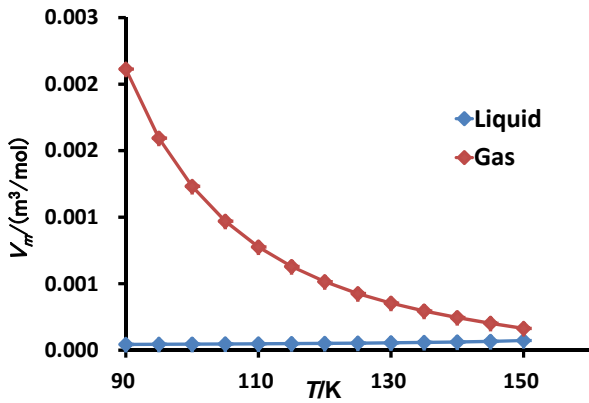


Fig. 3 The plot of molar volume vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 90 \text{ K} - 150 \text{ K}$.

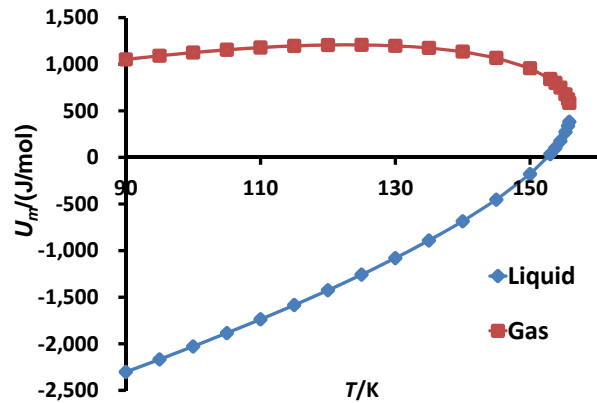


Fig. 6 The plot of molar internal energy vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

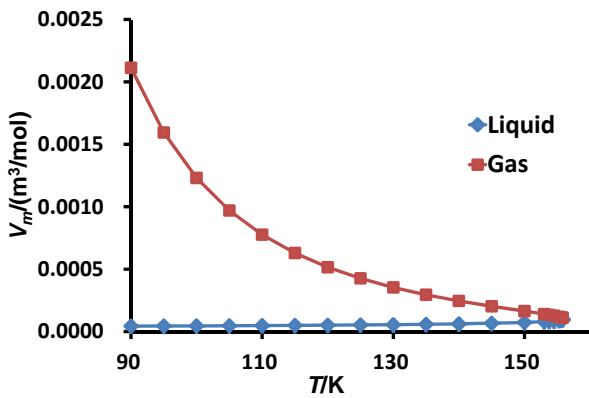


Fig. 4 The plot of molar volume vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

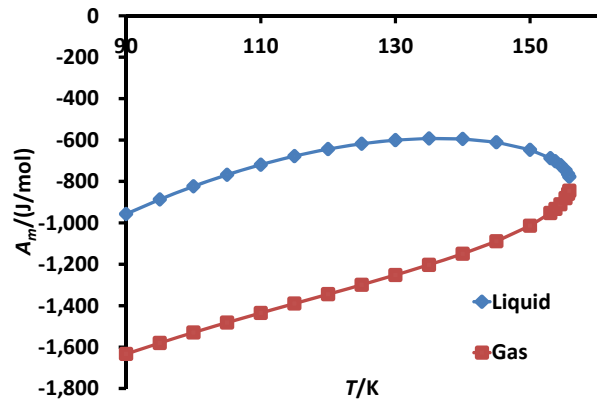


Fig. 7 The plot of molar Helmholtz energy A_m vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

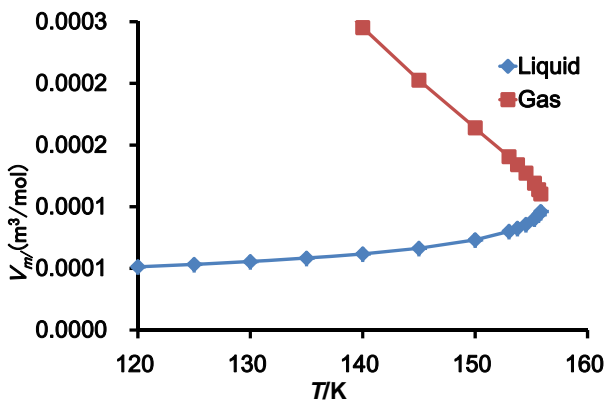


Fig. 5 The plot of molar volume vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 120 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

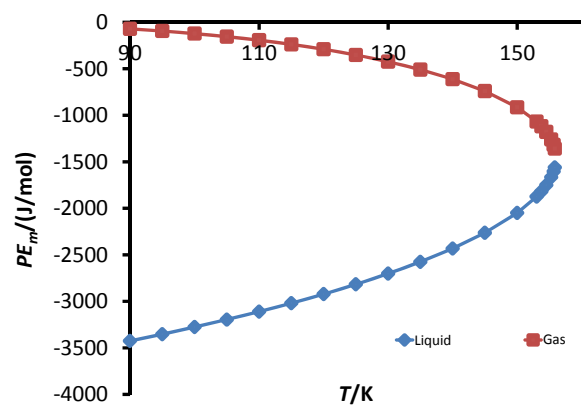


Fig. 8 The plot of molar potential energy PE_m vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

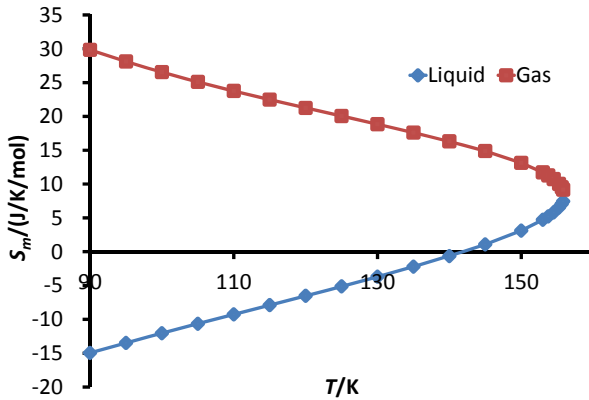


Fig. 9 The plot of molar entropy S_m vs. temperature at vapor-liquid equilibrium in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

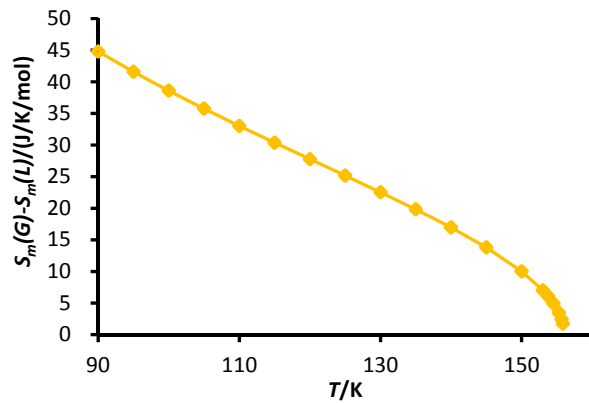


Fig. 10 The plot of transition entropy $S_m(G) - S_m(L)$ vs. temperature in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

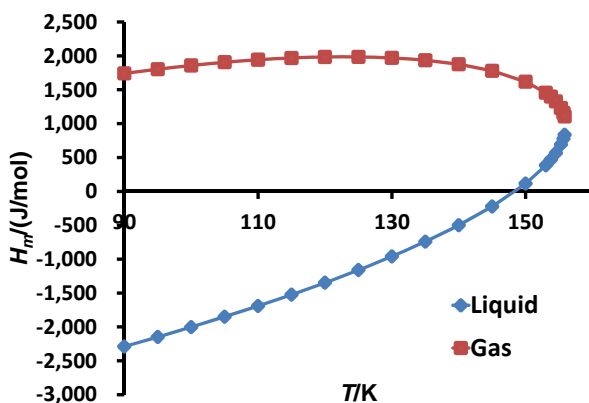


Fig. 11 The plot of molar enthalpy H_m vs. temperature in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

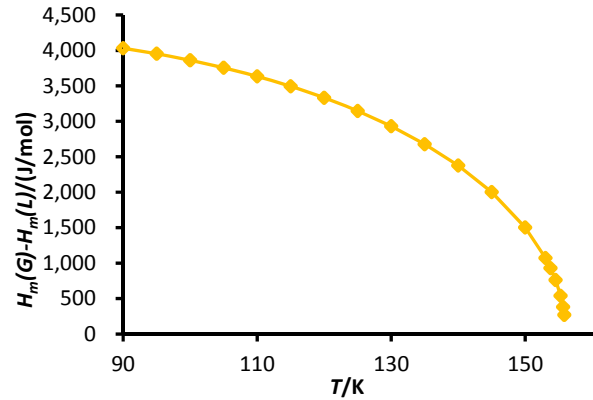


Fig. 12 The plot of transition enthalpy $H_m(G) - H_m(L)$ vs. temperature in the region $T = 90 \text{ K} - 155.83 \text{ K}$.

各種グラフは滑らか且つ気体と液体が徐々に近づきながら描かれている。状態変化に伴うエネルギー量の移動が自然であることが示されている。

6. 結果

6.1 蒸気圧曲線

状態関数に代入し、滑らかな曲線が描けたことでファンデルワールス係数 a, b 及び気液共存点の正確さがある程度確認できた。最後に、次の Antoine 式を用いて巨視的実験により求められた蒸気圧との比較を行う。

$$\log(p / \text{mmHg}) = \left(A - \frac{B}{C + (\theta / ^\circ\text{C})} \right) \quad (7)$$

上記の Antoine 式を対数から指数の計算式に変形する。 A, B, C はいずれも Antoine 式内の決定された定数であり、算出された値は巨視的実験値に相当する。

$$p / \text{mmHg} = 10^{\left(A - \frac{B}{C + (\theta / ^\circ\text{C})} \right)} \quad (8)$$

圧力 p の単位を mmHg から Pa に換算し、計算値と共に蒸気圧曲線のグラフに表す。

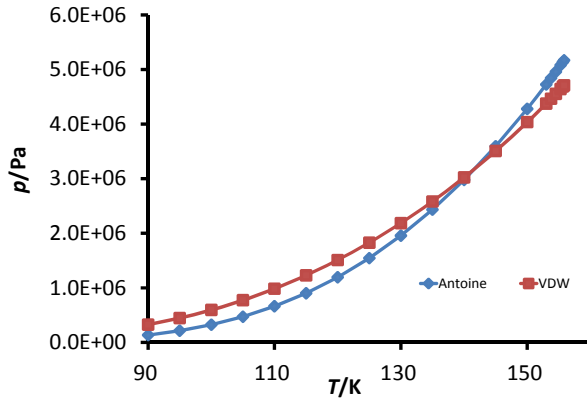


Fig. 13 Comparison of calculated vapor pressure as a function of temperature with the macroscopic experimental results.

6.2 臨界定数の巨視的実験値との比較

Table 1 Critical constants compared with the macroscopic experimental results.

| | P_c / Pa | $V_c / (\text{cm}^3/\text{mol})$ | T_c / K |
|-------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------|
| Calculated data (Cal) | 4.73E+06 | 102.77 | 156.02 |
| Experimental data (Exp) | 4.86E+06 | 75.25 | 150.72 |
| Cal - Exp | 1.29E+05 | -27.52 | -5.30 |
| Cal / Exp | 0.97 | 1.37 | 1.04 |

7. 結言

気液共存点のグラフ及び表から、計算値による蒸気圧曲線は巨視的実験値に基づく蒸気圧曲線を良く再現できていた。

状態関数のグラフも状態変化に伴うエネルギー量の変化が滑らかに描けた。

以上のことから、ファンデルワールス係数 a, b の値、気液共存点はかなり正確に求められたことが確認出来た。

資料として分子動力学シミュレーション用の input ファイルの例[3]と、エクセルファイル[4]を添付する。

8. 参考文献

- [1] P. W. Atkins 訳 千原秀昭, 中村亘男アトキンズ物理化学(上) 第6版, 東京化学同人, 2001年
- [2] 物理化学演習, 片岡洋右, 山田裕理, 三共出版, 2010年
- [3] [ArgonGas-d=0.05-1003.inp](#)
- [4] [hamaguchi_11.xlsx](#)

