

完全液体と完全固体の相転移計算法

Phase Transition in Perfect Liquid and Perfect Solid

片岡洋右 山田祐理

Yosuke Kataoka and Yuri Yamada

法政大学生命科学部環境応用化学科

Equations of state on perfect solid and perfect liquid are used to obtain phase transitions in a system of spherical molecules. How to obtain transition pressure as a function of temperature is shown with an example of worksheet. The program to get transition volume as a function of pressure is also given. Gibbs energy, entropy, volume and expansion coefficient are plotted as functions of temperature at a constant pressure.

Keywords: Equation of State on Perfect Liquid, Transition Pressure, Transition Temperature

1. はじめに

通常分子は固相・液相・気相を持つ。これらの相の間の相転移を解明するのが熱力学の基本的役割である。¹⁾ 固相はエネルギー的に安定な密度の高い規則的構造を持つ。液相は固相と比べエネルギー的には若干不利ではあるが、ランダムな構造を持ちエントロピー的安定性のため、固相よりは高い温度で少し密度の低い領域で安定である。最後に気相は圧倒的に低い密度をとりエネルギーではなくエントロピーにより安定となるため、温度の高い領域または十分低い密度領域で他の相より安定となる。(Fig. 1 参照)

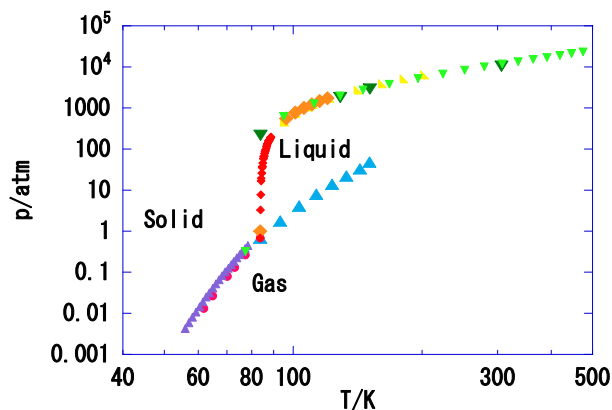


Fig. 1 Phase diagram of Ar.

こうした問題に答えるために固体・液体を理想化した完全固体・完全液体の状態方程式に基づく熱力学量の計算方法を具体的に示す。式は複雑ではないが、相平衡点を決めるときなどでは非線形方程式となるためここではエクセルのグラフを用いる簡単な方法を示した。

情報メディア教育研究センターの研究報告ではエクセルファイルの例などが添付される。

2. 完全固体・完全液体

完全固体とは球形分子からなる固体を大幅に単純化した理想固体モデルである。仮定した分子間相互作用は次のレナードジョーンズ型相互作用である。

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

ここで r は分子間距離で変数であり、 ϵ はエネルギーの次元を持った定数で $-\epsilon$ がポテンシャルエネルギーの最小値となる。また σ は長さの次元を持つ定数で、分子直径の意味を持つ。これら定数を単位として使用する。

具体的な状態方程式は別論文に示した。²⁾ また具体的な計算方法を別に示した。³⁾

完全液体とは液体の特徴であるランダムな構造を表現できる簡単なモデル式で表現される系である。こ

の式として今回は実在気体の式として良く知られている van der Waals の式を採用する。

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{2}$$

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2}kT - \frac{a}{v}$$

ここで v は 1 分子あたりの体積であり、 p は圧力、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 U は内部エネルギー、 N は分子数、 a, b は van der Waals 係数である¹⁾⁴⁾。 van der Waals 係数として次の値を採用した。

$$a = 4\epsilon\sigma^3, b = \sigma^3 \tag{3}$$

3. 固相・液相・気相の間の相平衡

完全固体の状態方程式も完全液体の状態方程式も凝縮相部分と気相部分を持つので、これらの間の圧力と化学ポテンシャル G/N が釣り合った相平衡を与える。どの相が実現するかは G/N の値が最も低いものとして定まる。いま熱力学量はすべて (V, T) の関数で与えられているので、例えば固相と気相の間の相平衡は次のように計算できる。温度 T を選んだ後、次の式を満たす解が相平衡点を与える。

$$p(V_s, T) = p(V_g, T), \quad G(V_s, T)/N = G(V_g, T)/N. \tag{4}$$

この計算をエクセルのワークシートを用いて行った。その例のファイルを添付した。⁵⁾ 得られた表で横軸に p を縦軸に G/N を選んで散布図を描くと、交点の存在が分かる。(Fig.2 参照) 具体的に交点を精度よく求めるためには、交点付近の計算点の刻みを細かく選ぶ必要がある。

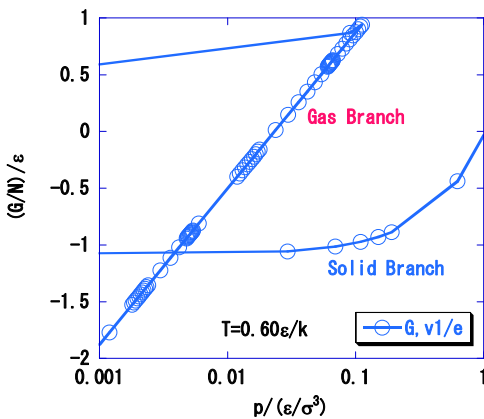


Fig.2 G/N vs. p plot at $T=0.60 \epsilon/k$, solid and gas branches.

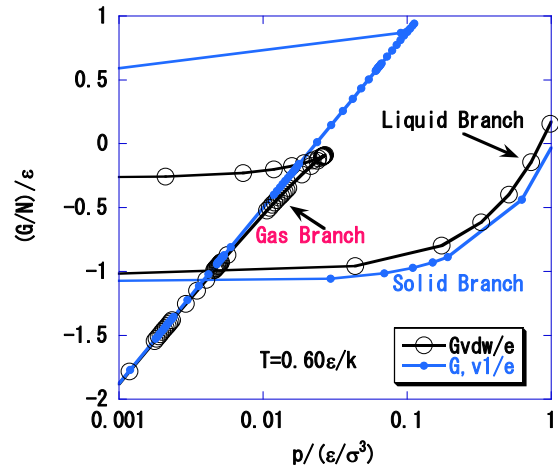


Fig. 3 G/N vs. p plot for 3-phase equilibrium

気相と液相についての $G-p$ 図と気相と固相の $G-p$ 図を重ねあわせると 3 相のあいだの相平衡を求めることができる。(Fig.3 参照)

4. 温度と体積が与えられた時の熱力学量

圧力の等温線のように温度を体積が与えられたときの熱力学量を効率良く計算する必要がある。たとえば、圧力等温線が van der Waals の式のように複雑な変化をするとき、詳しい熱力学量の計算を進めるためには、次の条件を満たす臨界点をあらかじめ知っておく必要が生じる。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0 \tag{5}$$

こうした目的で熱力学量の等温線をプロットするファイルの例を示す。⁶⁾

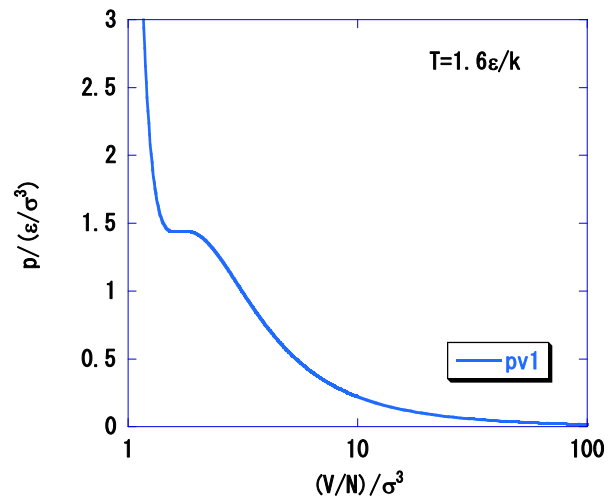


Fig. 4 Isothermal pressure curve of solid phase.

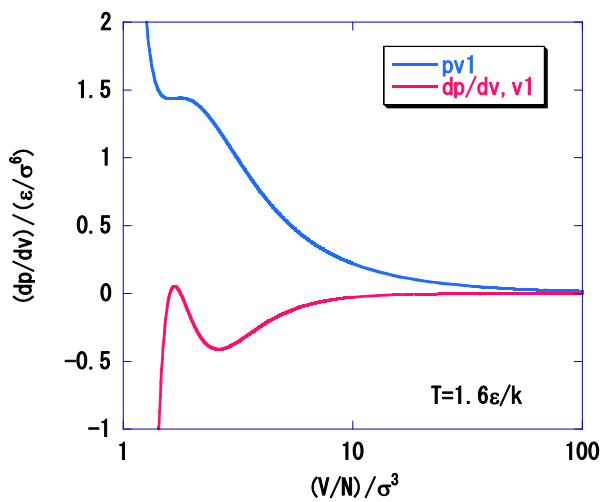


Fig. 5 The derivative $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$ vs. v plot for solid phase.

Fig.4 には $T = 1.6 \epsilon/k$ における圧力等温線の例を、Fig.5 には圧力の体積微分を示した。この温度が臨界点に近いことが分かる。また等積線も同様に計算できる。

5. 圧力を与えたときの体積・膨張率

通常の実験は定圧のもとで行われるため、巨視的実験値との比較のためには圧力が与えられたときの体積などの熱力学量を求める必要がある。

固相についてのこの目的のワークシート例を添付した。⁷⁾ このファイルのマクロを実行すると与えられた圧力と温度に対して次の式を二分法で解く。

$$p(v, T) = p_0 \quad (6)$$

解が求められなかったときは Fig. 4 のような圧力等温線を描いて凝縮相と気相の解の存在領域を検討して p_0 の値にたいして合理的な温度領域を与えなおす必要がある。また気相・液相・固相を別々に求めるなどの工夫が必要になる場合がある。

このワークシートにある VBA プログラムの作成には文献 ^{8),9)} を参考にした。得られた体積の例を Fig. 6 に示す。

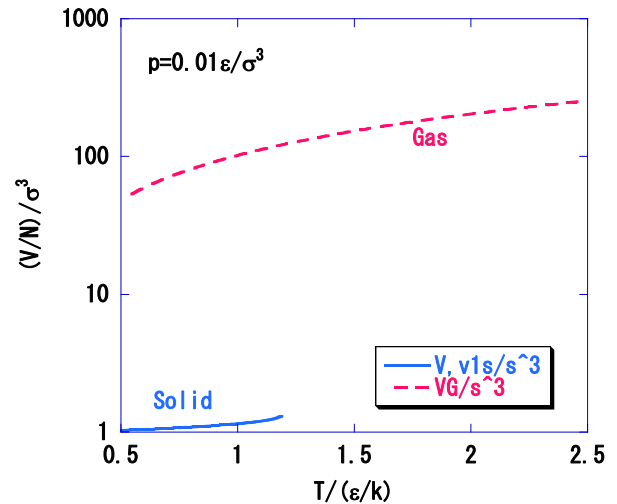


Fig. 6 Volume vs. T plot, $p_0 = 0.01 \epsilon/\sigma^3$.

膨張率は次の式で定義される量である。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7)$$

状態方程式が与えられているから、式の上で必要な微分係数を書き表すことができる。ファンデルワールスの式のときの式は知られている¹⁰⁾。等温圧縮率も同様に得られる。

例として示したワークシートでは膨張率も得られる。計算例を Fig. 7 に示した。

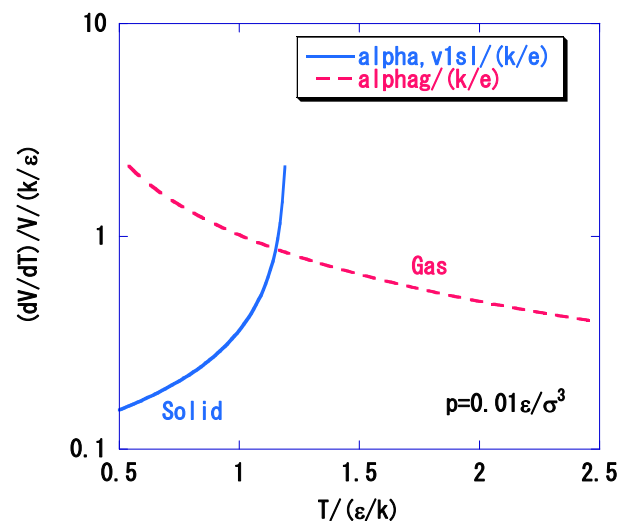


Fig. 7 Expansion coefficient vs. T plot, $p = 0.01 \epsilon/\sigma^3$.

内部エネルギー U ・エンタルピー H ・ギブズエネルギー G ・エントロピー S ・等温圧縮率 κ_T などと同様に得られる。

6. 定圧下での相転移

圧力が与えられた時の液相の体積を得るワークシート例も添付した。¹¹⁾ これと固相の体積を得るワークシートの両方を使用すれば、定圧のもとでの固相・液相・気相の間の相転移を調べることができる。圧力を $0.01 \epsilon/\sigma^3$ に指定した場合の計算例を Fig.8 に示す。図の中に気相の曲線が2本あるのは固相の状態方程式で体積が大きい解と液体の状態方程式に現れる気相の両方を示して為である。この図の場合は液相に付随して現れる気相のギブズエネルギーが少しだけ低いためこちらの相が実現する。

Fig. 8 で固相と液相のギブズエネルギーが交差する点が融点である。また液相と気相の G が交差する点が沸点である。

通常ギブズエネルギーは温度の関数と見ると減少関数である。これら通常エントロピーが常に正となるようにえらばれているからである。しかし、ここではエントロピーの原点の選び方が通常の方法と違うため、固相や液相ではマイナスの値をとることがある。Fig.8 ではこのケースに当たるため、温度とともにこれらの相では増加している。エントロピーの温度変化は Fig.9 に示した。

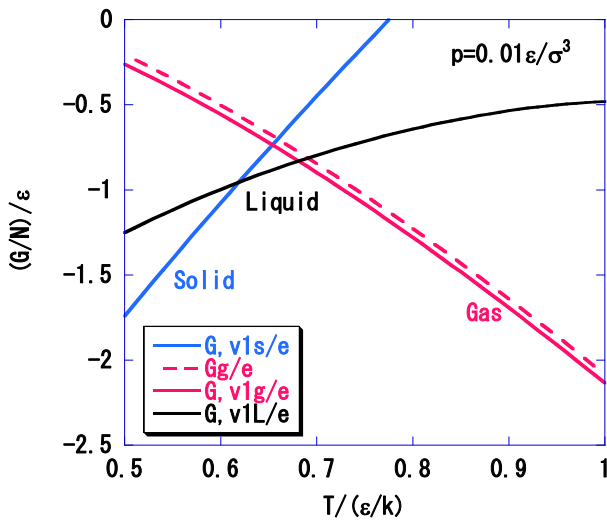


Fig. 8 G/N vs. T plot at $p = 0.01 \epsilon/\sigma^3$.

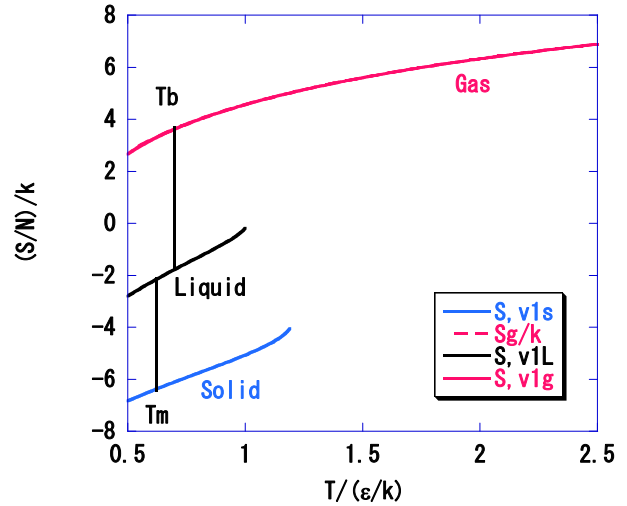


Fig.9 Entropy vs. T plot at $p = 0.01 \epsilon/\sigma^3$.

Fig.9 においては2種類の気相の曲線は重なっている。この図から温度上昇にともないエントロピーが増加していることが確認できる。図の中の T_b は沸点である。また T_m は融点を意味する。

また体積の温度依存性を Fig.10 に示した。気相の体積が固相や液相の体積の100倍程度であることが分かる。

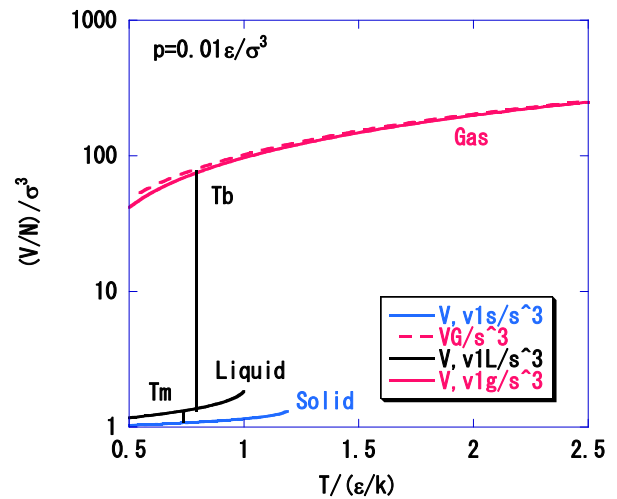


Fig.10 Volume vs. T plot at $p = 0.01 \epsilon/\sigma^3$.

最後に本稿の全体の問題と解決方法が概観できるファイルを添付する。¹²⁾

本研究は情報メディア教育研究センターの研究プロジェクトとして行われた。

参考文献

- [1] P. Atkins and J. de Paula, 千原秀明、中村亙男訳, “物理化学”, 東京化学同人, 2009
- [2] Yosuke Kataoka and Yuri Yamada, “Equation of State for a Perfect Solid and Its Application to the Solid-Gas Equilibrium of Argon”, *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 10, No. 3, pp. 98–104 (2011)
- [3] 片岡洋右、山田祐理, “固体の熱力学計算法” 情報メディア教育研究センター研究報告、投稿中.
- [4] Yosuke Kataoka and Yuri Yamada, "Thermodynamics of 3-Phase Equilibrium in Argon Based on a Perfect Solid and Liquid", *J. Comput. Chem. Jpn.*, in press.
- [5] [G-PplotV1EOS.xlsx](#), English comment on how-to-use is included.
- [6] [v1EOSVDW&solid.xlsm](#) English comment on how-to-use is included.
- [7] [p\(V,T\)=p0v1solidEOS.xlsm](#), English comment on how-to-use is included.
- [8] 佐藤寿邦、佐藤洋子、” Excel VBA による化学プログラミング”, 培風館、2002
- [9] 寺坂宏一、” Excel/VBA 入門 “、コロナ社, 2009
- [10] 片岡洋右、山田祐理、”物理化学演習”、三共出版, 2011
- [11] [Pv1Liquid\(V,T\)=p0.xlsm](#), English comment on how-to-use is included.
- [12] 片岡洋右、完全液体と完全固体の熱力学 v6.pdf

