

1 初めに

完全気体の状態方程式は希薄な気体について本質的部分をよく表している。これに対し球形分子からなる固体の特徴を表す簡単な式を提案する。それは0Kでの固体のポテンシャルエネルギーを使うものである。またこの固体の式の拡張形と合わせて三相の間の相転移を議論できる液体の式としてファンデルワースル式のパラメータを与える。

2 0Kにおける固体のポテンシャルエネルギー

レナード・ジョーンズ関数を仮定する。 ϵ と σ は定数である。

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

FCC格子を仮定し、最近接分子間に相互作用を限定すると、0KにおけるN原子系のポテンシャルエネルギーの最小値は次式でかける。

$$r_0 = 2^{1/6} \sigma, \quad E_{p\min} = 6Nu(r_0) = -6\epsilon N$$

体積が変化したときは一様に膨張収縮すると考えて次の式で表す。

$$\frac{E_p(V, 0K)}{\epsilon N} = 12 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^4 - \left(\frac{\sigma^3}{v} \right)^2 \right], \quad v \equiv \frac{V}{N}$$

3 固体の内部エネルギー

内部エネルギーは運動エネルギーの平均値と上の E_p との和で書く。

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

4 固体の圧力

圧力と内部エネルギーは次の熱力学関係式を満足する必要がある。

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

我々は次の簡単な式を採用する。

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

5 固体のエントロピー

U と p の状態方程式が与えられたので、熱力学の標準的手順で等温可逆膨張によるエントロピー変化と等積加熱に伴う ΔS の式を求め十分大きな体積で $T\varepsilon/k$ での S の値を基準に選び S は次の式で表すことができる。

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

6 固体と気体の相平衡

ほかの熱力学関数は標準的手順で定義できる。与えられた温度に対して次の式を数値的に解けば、固体と気体の相平衡を求めることができる。

$$p(V_s, T) = p_g(V_g, T), \quad G(V_s, T)/N = G_g(V_g, T)/N$$

圧力とギブズエネルギーが低温では、固体分岐と気体分岐を持つため、この式は解を持つ。固体アルゴンの昇華蒸気圧を求めた結果、同じ温度で実験値の 1/10 程度の値を得た。ビリアル式に基づき、圧力の相互作用項に温度依存性を入れると実験値に近い値を得る。

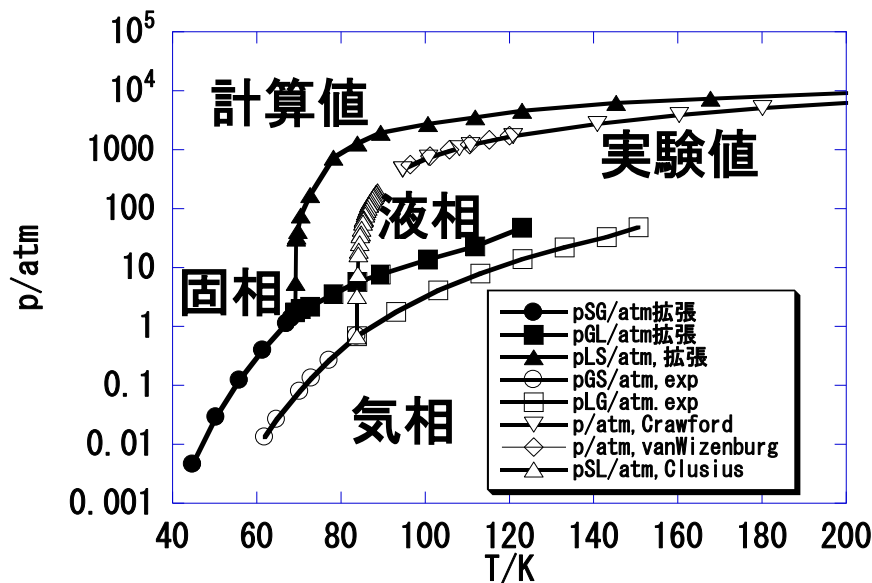
7 完全液体の状態方程式

液体の特徴を表す簡単な式を完全液体の状態方程式と呼ぶ。今回はファンデルワールス式でパラメータを次のようにとった。

$$a = 4\varepsilon, \quad b = \sigma^2$$

8 三相平衡の圧力—温度図

以上の状態方程式はアルゴンのレナード・ジョーンズパラメータを適用すると合理的な相平衡を与える。



Ar の三相平衡図

文献

片岡洋右、山田祐理、“物理化学演習”，三共出版、2011