

ファンデルワールス式による三相平衡

法大生命

○片岡洋右

Thermodynamics of three-phase equilibrium by van der Waals equation of state

○Yosuke KATAOKA

Department of Chemical Science and Technology, Hosei University, Japan

【Abstract】 The phase diagram for a three-phase equilibrium was derived using van der Waals (vdW) equation of state (EOS) with respect to pressure. Aside from the typical liquid-gas vdW EOS, a new solid-gas vdW EOS was introduced. The new vdW EOS had the same functional form as the original equation of state and only the van der Waals coefficients were different. The thermodynamic EOSs were integrated to obtain the internal energy and the integral constants were given explicitly. The calculated phase diagram was consistent with that for argon and the Lennard-Jones system.

【序】

簡単な式による3相平衡を得るために、気相と液相の式以外に、気相と液相の van der Waals 式と同じ形でパラメータを固相用に選んだ固体と仮想的気相の式で、3相平衡図を得た。固相は液相より密度が高い領域においてエネルギー的に安定で、エントロピーが低い。この特徴を持つように固相の van der Waals パラメータを選択する。温度、圧力、ギブスエネルギーの等しい状態点として、相平衡の境界を数値的に決めた。得られた3相平衡図は現実の3相平衡図と topological に等しい。

【van der Waals 式】

気液平衡は下記の van der Waals (vdW) 式でよく説明される。 N は粒子数である。

$$p = \frac{kT}{\frac{V}{N} - b} - a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \quad (1)$$

この式は希薄な相と凝縮相の相転移を説明できるので、新たに固相と気相を表わす vdW を導入する。相転移を議論するには内部エネルギー U の式が必要である。これは次の熱力学的状態方程式を積分して得られる。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (2)$$

$$\frac{U}{N} = -a \frac{N}{V} + \frac{U_0(T)}{N} \quad (3)$$

vdW 式を無次元量に関する式に書き換える。

$$\frac{p}{\frac{\varepsilon}{b}} = \frac{kT}{\varepsilon} \frac{1}{\frac{V}{Nb} - 1} - \left(\frac{Nb}{V}\right)^2, \quad \frac{V}{Nb} > 1 \quad (4)$$

ここで $a = \varepsilon b$ によりエネルギーの次元を持つ定数 ε を導入した。固相—気相の新たな式は以下に与える。

$$\frac{p}{\frac{\varepsilon}{b}} = \frac{b}{\varepsilon} \frac{kT}{\frac{V}{Nb} - 0.9} - 1.5 \left(\frac{Nb}{V}\right)^2, \quad \frac{V}{Nb} > 0.9 \quad (5)$$

U の式を以下に与える。

$$U_0(\text{Liquid}) = \frac{3}{2}kT + 1.6kT - 1.5\varepsilon \quad (6)$$

$$U_0(\text{Solid}) = \frac{3}{2}kT + 1.5kT - 1.5\varepsilon + u_0(\text{adjustable}) \quad (7)$$

【エントロピー】

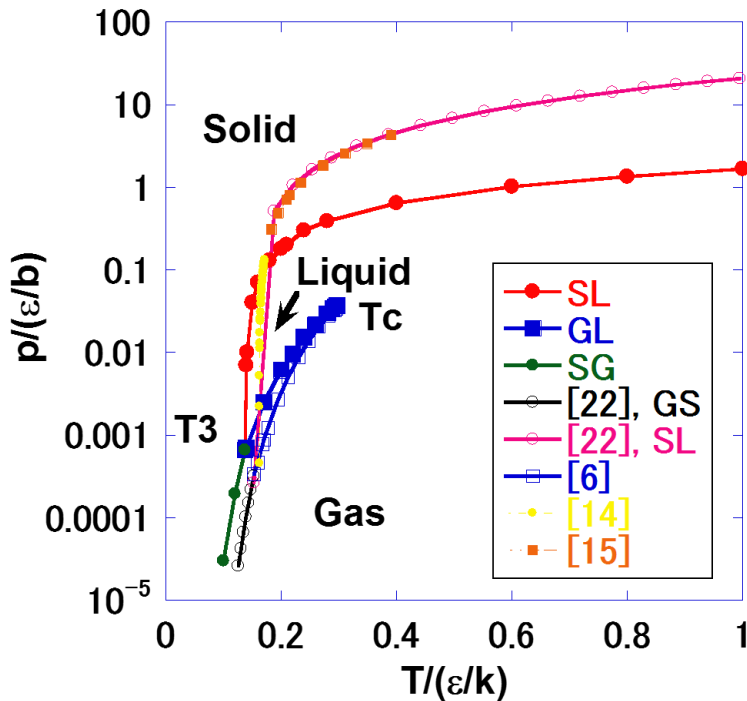
エントロピー S の変化量 ΔS の式は熱力学第一法則を使って得る。

【相図】

以上から Gibbs エネルギー G の式が得られる。 (p, T) 空間で相図を得るために下記の式を数値的に解いた。

$$\begin{aligned} p_1(V_1, T) &= p_2(V_2, T), \\ \frac{G_1(V_1, T)}{N_1} &= \frac{G_2(V_2, T)}{N_2} \end{aligned} \quad (8)$$

得られた相図を図に示す。なお新たに導入された気相は他の相と比べ不安定である。



Phase diagram in the (p, T) space. The calculated result is compared with the experimental data on argon, the EOS and the free energy calculation. T_c and T_3 are the critical point and the triple point.