統計力学 II

気相液相相転移

$PV = NRT \ldots$ 理想気体

しかし実在気体では以下の 2 点を考慮する必要がある

- 粒子の体積
- 粒子間の引力

これらに対して以下の補正を加える。

- $V \to V - bN$
- $P \to P + a\left(\frac{N}{V}\right)^2$

これらにより状態方程式は以下のようになる。(VanderWaals の方程式)

$$\left(P + a\left(\frac{N}{V}\right)^2\right)(V - bN) = NRT$$

この方程式を $p = \frac{P}{P_C}, V = \frac{V}{V_C}, T = \frac{T}{T_C}$ を用いて書き換える。
臨界点では $\frac{\partial P}{\partial V} = 0, \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$ となる
$P = \frac{NRT}{V - bN} - a\left(\frac{N}{V}\right)^2$ より

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{NRT}{(V - bN)^2} + 2a\left(\frac{N^2}{V^3}\right) = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2NRT}{(V - bN)^3} - 6a\left(\frac{N^2}{V^4}\right) = 0$$

$$\to V_C = 3bN, P_C = \frac{a}{27b^2}, T_C = 8a27Rb$$

よって VanderWaals の方程式は

$$p = \frac{8t}{3v - 1} - \frac{3}{v^2}$$

2 相共存では $\mu_G = \mu_L$ となる。これを $G = n\mu$ を用いて調べる
$G(P,T), F(V,T)$ は $dG = -SdT + VdP + \mu dN, dF = -SdT - PdV + \mu dN$ より

$$G(P) = G(P_A) + \int_{P_A}^{P} V(P)dP$$

$$F(V) = G(V_A) + \int_{V_A}^{V} P(V)dV$$

これらにより、相は図 4,5 のようになる
$\tilde{G}(P,T,V) = F(V,T) + PV$ とすると $\tilde{G}$ は図 6 のようになる

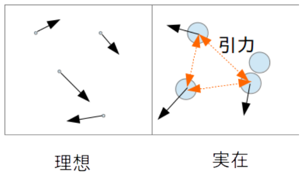

図 1　理想気体と実在気体

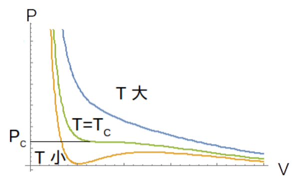

図 2　各温度での P,V の関係

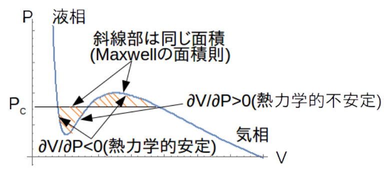

図 3　P,V の相図

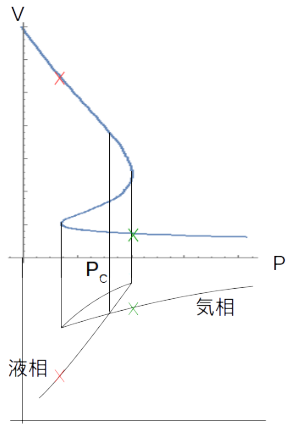

図 4　P,V,G の関係

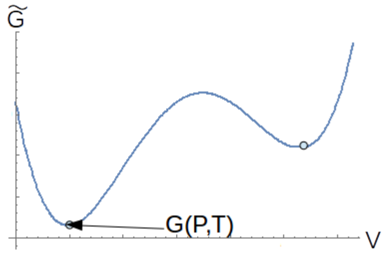

図 5　G と V の関係

格子ガス模型

空間を格子で置き換える。
粒子がある格子は $n_i = 1$, ない場合は $n_i = 0$ とすると

$$\mathcal{H} = -\phi_0 \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j - \mu \sum_i n_i$$

$n_i = \frac{\sigma_i + 1}{2}$($\sigma_i$は粒子がある場合は 1、ない場合は -1 をとる) を用いると

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - H \sum_i \sigma_i + E_0 \quad (J = \frac{\phi_0}{4}, H = \frac{\mu}{2} + \frac{z}{4}\phi_0)$$

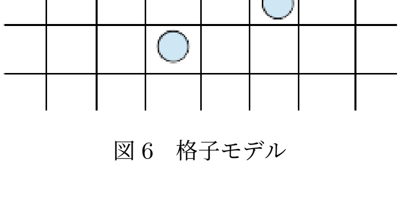

図 6　格子モデル

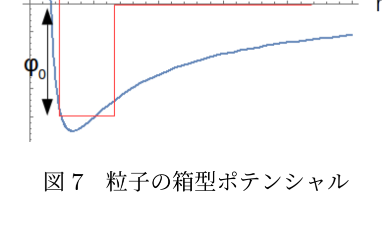

図 7　粒子の箱型ポテンシャル