SGTE data for pure element
について

by T.Koyama

１．Gibbs 自由エネルギーの基準

"Standard element reference"として 298.15Kにおける純物質のエンタルピーを基準とする。またこの値はG-H_{SER}と表記される（例外はリンのみで、白リンを基準にとる)。エントロピーについては明確な絶対基準があるので、エントロピーに新たな基準を加える必要はない。したがって、エンタルピー部分にのみエネルギーの基準を設定すれば良い。G-H_{SER}はこのような考えの下に定義された基準である。

２．Gibbs 自由エネルギー関数の表記

Gibbs 自由エネルギー関数を、

$$G = a + bT + cT\ln T + \sum_i d\,T^i$$

にて表現する。ここで、

$$S = -b - c - c\ln T - \sum_i id\,T^{i-1}$$

$$H = a - cT - \sum_i (i-1)d\,T^i$$

$$C_p = -c - \sum_i i(i-1)d\,T^{i-1} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

である。もちろん、

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ &= a - cT - \sum_i (i-1)d\,T^i - T\left\{-b - c - c\ln T - \sum_i id\,T^{i-1}\right\} \\ &= a - cT - \sum_i (i-1)d\,T^i + bT + cT + cT\ln T + \sum_i id\,T^i \\ &= a + bT + cT\ln T + \sum_i d\,T^i \end{aligned}$$

となる。a, b, c,および d は定数で、i は整数であり代表値としては 2, 3,および -1 である。

３．Gibbs 自由エネルギー関数における圧力項の表記

Gibbs 自由エネルギー関数における圧力項は、

$$G_{pres} = \frac{A\exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)}\left[\{1 + nP(K_0 + K_1T + K_2T^2)\}^{1-1/n} - 1\right]$$

と表される。A, a_0～a_3, K_0～K_2, およびnは定数で、Pは圧力である。また、

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \kappa = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

が成立し、V はモル体積、α は膨張係数、およびκ は圧縮率である。特にK_0～K_2が典型的な値で、Pが10^5 Pa 以下の場合、$nP(K_0 + K_1T + K_2T^2) << 1$として、

$$
\begin{aligned}
G_{pres} &= \frac{A\exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)}\left[\{1 + nP(K_0 + K_1T + K_2T^2)\}^{1-1/n} - 1\right] \\
&\cong \frac{A\exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)}\left[1 + (1-1/n)nP(K_0 + K_1T + K_2T^2) - 1\right] \\
&= \frac{A\exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})}{(K_0 + K_1T + K_2T^2)(n-1)}\left[(n-1)P(K_0 + K_1T + K_2T^2)\right] \\
&= AP\exp(a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1}) \\
&\cong AP(1 + a_0T + a_1T^2/2 + a_2T^3/3 + a_3T^{-1})
\end{aligned}
$$

と変形できる。以上から A は $T = 0(\mathrm{K})$ および $P = 0(\mathrm{Pa})$ におけるモル体積であることがわかる。また圧力項に関するエントロピー、エンタルピー、および定圧比熱は、

$$
\begin{aligned}
S_{pres} &= -AP(a_0 + a_1T + a_2T^2 - a_3T^{-2}) \\
H_{pres} &= AP(1 - a_1T^2/2 - 2a_2T^3/3 + 2a_3T^{-1}) \\
C_{Ppres} &= -AP(a_1T + 2a_2T^2 + 2a_3T^{-2})
\end{aligned}
$$

にて与えられる。

４．Gibbs 自由エネルギー関数における磁気項の表記

Gibbs 自由エネルギー関数における磁気過剰自由エネルギーは、

$$
G_{mag} = RT\ln(B_0 + 1)\cdot g(\tau)
$$

にて与えられる。B_0 はボーア磁子である。ここで、

$$
g(\tau) = 1 - \frac{1}{D}\left\{\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497}\left(\frac{1}{p} - 1\right)\left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600}\right)\right\}, \qquad (\tau \le 1)
$$

$$
g(\tau) = -\frac{1}{D}\left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500}\right), \qquad (\tau > 1)
$$

$$
\begin{aligned}
D &= \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975}\left(\frac{1}{p} - 1\right) \\
p &= 0.40, \qquad \text{(for bcc\_A2)} \\
p &= 0.28, \qquad \text{(for other common phases)} \\
\tau &= T/T_{Curie}
\end{aligned}
$$

である。したがって、磁気項に関するエントロピー、エンタルピー、および定圧比熱は、

$$
S_{mag} = -R\ln(B_0 + 1)\cdot f(\tau)
$$

$$f(\tau) = 1 - \frac{1}{D}\left\{\frac{474}{497}\left(\frac{1}{p} - 1\right)\left(\frac{2\tau^3}{3} + \frac{2\tau^9}{27} + \frac{2\tau^{15}}{75}\right)\right\}, \qquad (\tau \le 1)$$

$$f(\tau) = \frac{1}{D}\left(\frac{2\tau^{-5}}{5} + \frac{2\tau^{-15}}{45} + \frac{2\tau^{-25}}{125}\right), \qquad (\tau > 1)$$

$$H_{mag} = RT\ln(B_0 + 1)\cdot h(\tau)$$

$$h(\tau) = \frac{1}{D}\left\{-\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497}\left(\frac{1}{p} - 1\right)\left(\frac{\tau^3}{2} + \frac{\tau^9}{15} + \frac{\tau^{15}}{40}\right)\right\}, \qquad (\tau \le 1)$$

$$h(\tau) = -\frac{1}{D}\left(\frac{\tau^{-5}}{2} + \frac{\tau^{-15}}{21} + \frac{\tau^{-25}}{60}\right), \qquad (\tau > 1)$$

および

$$C_{Pmag} = R\ln(B_0 + 1)\cdot c(\tau)$$

$$c(\tau) = \frac{1}{D}\left\{\frac{474}{497}\left(\frac{1}{p} - 1\right)\left(2\tau^3 + \frac{2\tau^9}{3} + \frac{2\tau^{15}}{5}\right)\right\}, \qquad (\tau \le 1)$$

$$c(\tau) = \frac{1}{D}\left(2\tau^{-5} + \frac{2\tau^{-15}}{3} + \frac{2\tau^{-25}}{5}\right), \qquad (\tau > 1)$$

となる。

また例えば、A-B-C３元合金では、通常、キュリー温度とボーア磁子は合金組成の関数として、

$$T_{Curie}(c_A, c_B, c_C) = {}^{\circ}T_A c_A + {}^{\circ}T_B c_B + {}^{\circ}T_C c_C + T_{AB}c_A c_B + T_{BC}c_B c_C + T_{CA}c_C c_A + T_{ABC}c_A c_B c_C$$

および

$$B_0(c_A, c_B, c_C) = {}^{\circ}B_A c_A + {}^{\circ}B_B c_B + {}^{\circ}B_C c_C + B_{AB}c_A c_B + B_{BC}c_B c_C + B_{CA}c_C c_A + B_{ABC}c_A c_B c_C$$

と表される。${}^{\circ}T_X$ は純成分 X のキュリー温度で、${}^{\circ}B_X$ は純成分 X のボーア磁子の値である。純鉄では、${}^{\circ}T_{Fe}^{bcc} = 1043(K)$ および ${}^{\circ}B_{Fe}^{bcc} = 2.22$ となる。