

金属製錬の熱力学(第2回)

月橋 文孝*

8. 活 量

(1) 活量の定義

成分 i のみからなる純粋な液体の化学ポテンシャルを μ_i° とする. 添字「 $^\circ$ 」は, ある標準圧力, 通常 1 atm, ある温度 T での標準状態の物質についての量であることを表す. この液体に別の成分を添加した溶液の成分 i の化学ポテンシャルは μ_i° より減少する. この減少の割合の指標を活量 a_i として

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (43)$$

で表す. R は気体定数である.

溶液の成分 i の化学ポテンシャルは式(43)のように, 右辺第一項の成分 i に固有の値である標準状態での純粋な i の化学ポテンシャルと, 右辺第二項の溶液中成分 i の組成に依存する項の和として表される. すなわち活量は溶液組成の関数である. 標準状態の定義によらず成分 i の化学ポテンシャル μ_i は一定であるので, 活量 a_i の値は第一項の標準状態の値 μ_i° に依存して変化する.

標準状態をどのような状態に取るかは任意であるが, この先しばらく, 純物質を標準状態として説明する.

ある温度 T で, 液体 A は成分 i のみからなり気相と平衡しているとし, その蒸気圧を P_i° とする. また溶液 B は成分 i を含む溶液であり, この溶液が気相と平衡していて, その蒸気圧を P_i とする. 溶液 A, B はそれぞれの気相と平衡しており, 気相と液相の化学ポテンシャルは等しいので, 標準状態の気体を基準として各溶液相の化学ポテンシャルは式(44), (45)で表される. これより式(46)が得られる. これは純物質 i の液体 A を基準とした溶液 B の成分 i の化学ポテンシャルを表している.

ここで添字 g, l は気相, 液相を表す.

$$\mu_i^{\text{Al}} = \mu_i^{\text{Ag}} = \mu_i^{\text{g}\circ} + RT \ln P_i^\circ \quad (44)$$

$$\mu_i^{\text{Bl}} = \mu_i^{\text{Bg}} = \mu_i^{\text{g}\circ} + RT \ln P_i \quad (45)$$

$$\mu_i^{\text{Bl}} = \mu_i^{\text{Al}} + RT \ln \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad (46)$$

すなわち, 式(47)の形で表され, 式(43)から活量は蒸気圧により式(48)で表される.

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^\circ} \right) \quad (47)$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ} \quad (48)$$

化学ポテンシャルと活量の間関係が式(43)により表されるので, Gibbs-Duhem の式(式(28))は活量を用いて

$$\sum_{i=1}^c n_i d \ln a_i = 0 \quad (49)$$

で表される.

先に述べたように, 成分 i の化学ポテンシャル μ_i は一定であるので, 標準状態での値 μ_i° の選び方が変われば活量の値 a_i も μ_i° の値に依存して変化する.

活量は, ある状態が標準状態に対して化学ポテンシャルがどの程度異なっているかを表す指標であるので, どのような標準状態を用いるかは任意であり, 一般的には Raoult 基準の活量と Henry 基準の活量の二つの基準が使われている.

溶液中の成分 i のモル分率を x_i とする. 溶液中の成分がランダムに分布しており, 成分間の相互作用が同等である溶液を理想溶液という. 理想溶液ではどの構成成分も同じ挙動をするので, すべての組成範囲で溶液中成分 i の蒸気圧は式(50)で与えられる. これを Raoult の法則という.

$$P_i = x_i P_i^\circ \quad (50)$$

溶液中の溶質成分 i の濃度が小さい場合, 希薄溶液という. 溶質成分は溶媒成分から同等な相互作用を受けるので, その蒸気圧は成分 i のモル分率に比例する. これを Henry の法則といい, 式(51)で与えられる.

$$P_i = kx_i \quad (51)$$

図5に, 純粋物質からなる液体の活量を1とした基準で, 活量と成分組成の関係を模式的に示す. 理想溶液は傾き

* 東京大学名誉教授

Thermodynamics of Metal Smelting (II); Fumitaka Tsukihashi (Emeritus Professor, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: thermodynamics, metal smelting, chemical potential, equilibrium, activity, solution, phase diagram, chemical potential diagram, basicity, capacity of slag

2020年10月16日受理[doi:10.2320/materia.60.492]

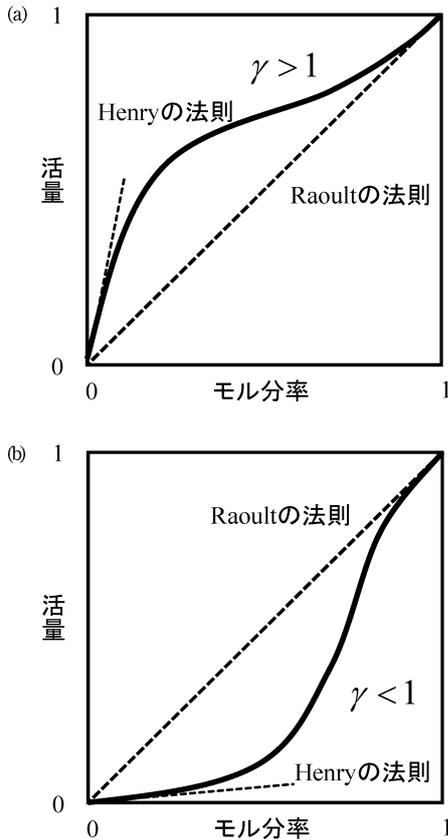


図5 活量とモル分率の関係.

1の直線となるが、通常の溶液では全組成範囲にわたって理想溶液であることは少なく、溶液の構成原子、分子間の相互作用により理想溶液から正または負の方向に偏倚した活量線となる。理想溶液からのずれの指標として活量係数 γ を用いる。活量係数は式(52)で定義され、図5からわかるように成分組成の関数である。

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (52)$$

成分間で反発力を示す相互作用のある溶液では、活量線が理想溶液より正に偏倚し活量係数は1より大きい(図5(a))。成分間で親和力を示す相互作用のある溶液では、活量線は負に偏倚し活量係数は1より小さくなる(図5(b))。また、活量線図上で成分濃度の小さい領域(図の左側)では活量はHenryの法則(傾き k の直線)に従い、成分濃度の大きい領域(図の右側)ではRaoultの法則(傾き1の直線)に従う。

活量は活量係数と組成(モル分率)を用いて表現できるので(式(52)), Gibbs-Duhemの式(式(49))は活量係数を用いて

$$\sum_{i=1}^c n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (53)$$

で表される。二元系では式(54)となり、モル分率で表すと式(55)となる。

$$n_1 d \ln \gamma_1 + n_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (54)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (55)$$

この関係を用いて、たとえば、二元系で第一成分の活量係数がわかっていると、第二成分の活量係数を求めることができる。

(2) Raoult 基準の活量

これまでに述べてきたように、ある温度、圧力での純物質を標準状態すなわち活量 $a_i = 1$ とするのがRaoult基準の活量である(式(56))。濃厚溶液の場合にRaoult基準を用いて活量を表すことが多い。モル分率が1に近づくと活量係数は1になるので、式(57)が成り立つ。添字(R)はRaoult基準の値を表す。

$$\mu_i = \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln a_i^{(R)} \quad (56)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i^{(R)} = 1 \quad (57)$$

また、溶質濃度が小さい希薄溶液の領域ではHenryの法則より活量係数は溶液の組成によらず一定値 $\gamma_i^{\circ(R)}$ となり(式(58))、活量はモル分率に比例する(式(59))。ここで γ_i° は無制限希薄での活量係数であり、ここでの添字「 \circ 」は前述の説明とは異なり、一定値の活量係数を γ° で表す。

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{(R)} = \gamma_i^{\circ(R)} \quad (58)$$

$$a_i^{(R)} = \gamma_i^{\circ(R)} x_i \quad (59)$$

(3) Henry 基準の活量

金属製錬における不純物元素を除去する場合のように、金属製錬では目的金属以外の溶質元素の濃度が小さいので、溶質濃度の小さい希薄領域の溶液を扱うことが多く、希薄溶液の濃度範囲で活量がモル分率や質量%濃度の値となるHenry基準の活量を用いることが便利である。

濃度をモル分率で表す場合には式(60)が成り立つ。 $\mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})}$ は無制限希薄領域でのHenryの法則に従う成分 i の活量の直線をモル分率 $x_i = 1$ へ外挿したときの成分 i の標準状態の化学ポテンシャルである。 $x_i = 1$ で活量は1となる。無限希薄溶液のときに活量がモル分率に等しくなり式(61), (62)となる。化学ポテンシャルの値はRaoult基準とHenry基準の活量基準の取り方によらないので、式(63)が成り立つ。

$$\mu_i = \mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})} + RT \ln a_i^{(H, \text{mole fraction})} \quad (60)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} a_i^{(H, \text{mole fraction})} = x_i \quad (61)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^{(H, \text{mole fraction})} = 1 \quad (62)$$

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})} + RT \ln a_i^{(H, \text{mole fraction})} \\ &= \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln a_i^{(R)} \end{aligned} \quad (63)$$

式(63)より、それぞれの標準状態の化学ポテンシャルの関係は式(64)となり、モル分率で表したときのRaoult基準とHenry基準の間の変換式となる。

$$\mu_i^{\circ(H, \text{mole fraction})} = \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln \gamma_i^{\circ(R)} \quad (64)$$

溶媒中に微量溶質成分 i およびその他の微量溶質成分 $j_1 \sim j_c$ がある場合、成分 i のモル分率 x_i と質量%([mass% i])の関係は式(65)で近似される。ここで M_i は i 成分の原子量、分子量である。式(65)より、希薄領域ではモル分率 x_i と質量%([mass% i])は比例すると近似できるので、簡便のた

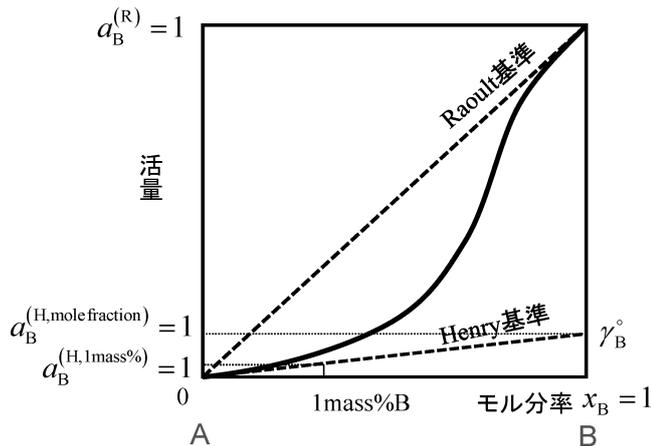


図6 Raoult 基準の活量と Henry 基準の活量の関係.

め, [mass%i]の数値を活量として扱うことが行われる.

濃度を質量%([mass%])で表す場合, 式(66)が成り立つ. $\mu_i^{\circ(H, \text{mass}\%)}$ は無限希薄領域での Henry の法則に従う成分 i の活量の直線を 1 mass% へ外挿したときの成分 i の標準状態の化学ポテンシャルである. 1 mass% で活量は 1 となる. 無限希薄溶液のときに活量が [mass%i] の値に等しくなり式(67), (68)となる. この場合の Henry 基準の i 成分の活量係数は f_i で示されることが多い. Raoult 基準と質量%での Henry 基準の間の変換式は式(69)となる.

これらの関係を図示すると図6となる.

なお, この場合, 活量は [mass%] の値となるが, 定義からわかるように活量には単位はないので, 活量の値に単位をつけて $\circ\text{mass}\%$ と表記しないように注意する必要がある.

$$x_i = \frac{\frac{[\text{mass}\%i]}{M_i}}{\frac{100 - [\text{mass}\%i]}{M_{\text{solvent}}} + \frac{[\text{mass}\%i]}{M_i} + \sum_{j=1}^c \frac{[\text{mass}\%j]}{M_j}} \quad (65)$$

$$\approx \frac{[\text{mass}\%i]M_{\text{solvent}}}{100M_i} \quad (65)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ(H, \text{mass}\%)} + RT \ln a_i^{(H, \text{mass}\%)} \quad (66)$$

$$\lim_{\text{mass}\%i \rightarrow 0} a_i^{(H, \text{mass}\%)} = [\text{mass}\%i] \quad (67)$$

$$\lim_{\text{mass}\%i \rightarrow 0} f_i^{(H, \text{mass}\%)} = \lim_{\text{mass}\%i \rightarrow 0} \frac{a_i^{(H, \text{mass}\%)}}{[\text{mass}\%i]} = 1 \quad (68)$$

$$\mu_i^{\circ(H, \text{mass}\%)} = \mu_i^{\circ(R)} + RT \ln \frac{\gamma_i^{\circ(R)} M_{\text{solvent}}}{100M_i} \quad (69)$$

金属製錬反応においては, 不純物元素濃度が非常に小さいため, 1 mass% を基準とした Henry 基準の活量を用いるのが便利であり, 実用的には金属中の微量不純物元素の質量% (mass%) の数値が活量として用いられている. この基準で測定された活量, 活量係数のデータが多数報告されている.

(4) 多成分系の活量係数

製錬反応では鉄などの溶媒中に多種の元素が溶解している

多元系の溶液を取り扱うので, それぞれの元素の存在が相互に各元素の活量に影響する相互作用がある.

溶媒 1 中に希薄な溶質 2, 3, ...c が溶解しているとき, 溶質 2 の活量係数は, 温度, 圧力が一定のとき, 溶質濃度の関数である. 溶質濃度が 0 (溶媒のモル分率 $x_1 = 1$) の近傍で Taylor 展開した形で式(70)となり, 希薄溶液であることから 2 次以上の偏微分係数項を無視すると, 近似的に式(71)を得る. ここで ε_i^j は式(72)で定義され, 一次の相互作用母係数という.

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\circ + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_3} + x_4 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_4} + \dots + x_c \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_c} + \sum_{i=2}^c \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_i^2} x_i^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \ln \gamma_2}{\partial x_i^3} x_i^3 + \dots \right)$$

$$+ \sum_{i=2, j=3}^c \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_2}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j \right) + \dots \quad (70)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^\circ + \varepsilon_2^2 x_2 + \varepsilon_2^3 x_3 + \dots + \varepsilon_2^c x_c \quad (71)$$

$$\varepsilon_i^j = \lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (72)$$

金属製錬反応で実用上よく用いる質量%濃度で表した Henry 基準の活量係数についても, 同様に相互作用助係数 e_i^j を用いて式(73), (74)のように表される.

$$\log f_2 = \log f_2^\circ + e_2^2 [\text{mass}\%2] + e_2^3 [\text{mass}\%3] + \dots + e_2^c [\text{mass}\%c], f_2^\circ = 1 \quad (73)$$

$$e_i^j = \lim_{[\text{mass}\%i] \rightarrow 100} \frac{\partial \log f_i}{\partial [\text{mass}\%i]} \quad (74)$$

三成分系で溶媒 1 に溶質 2 と 3 が希薄に溶解している溶液を考える. そのとき相互作用母係数と相互作用助係数には式(75)~(77)の関係が成り立つ.

$$\varepsilon_2^3 = 230 \frac{M_3}{M_1} e_2^3 + \frac{M_1 - M_3}{M_1} \quad (75)$$

$$\varepsilon_3^2 = \varepsilon_3^2 \quad (76)$$

$$e_2^3 = \frac{M_2}{M_3} e_2^3 + \frac{1}{230} \frac{M_3 - M_2}{M_3} \quad (77)$$

ここで M_1 は溶媒の原子量, 分子量, M_2, M_3 は溶質 2, 3 の原子量, 分子量である.

溶鉄や溶銅中の種々の元素の相互作用母係数, 相互作用助係数はデータ集にあるので, 各々の元素の活量係数を計算することができる. ここで述べた相互作用母係数, 相互作用助係数は溶質濃度が希薄な場合の値であるので, 溶質濃度が大きい場合には, 二次以上の相互作用母係数, 相互作用助係数も用いる必要がある. 相互作用母係数, 相互作用助係数を, 活量係数を求めるときの一次近似式の係数として適用範囲を吟味せずに用いている報告が散見されるが, 相互作用母係数, 相互作用助係数を用いて活量係数を求める際には, 相互作用母係数, 相互作用助係数の値を適用できる溶質の濃度範囲に十分注意する必要がある.

特に, 鉄鋼製錬において, 炭素飽和溶鉄中の種々の元素の活量係数を求めるときには, 炭素濃度が 4~5 mass% となるので, 溶鉄についての相互作用係数を外挿して用いることはできず, 炭素飽和鉄に対して求めた相互作用係数を用いる必

要があり注意しなければならない。また、脱酸反応の解析においても、相互作用の非常に大きい元素による二次以上の相互作用を考慮する必要性があり、適用には注意が必要である。

9. 溶 液

(1) 理想溶液

溶質、溶媒がランダムに分布し相互作用が同等で、各成分が全組成範囲で Raoult の法則に従う溶液を理想溶液という。理想溶液では Raoult の法則 ($\gamma_i=1$)、が成り立つので、部分モル Gibbs エネルギーは

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i = G_i^\circ + RT \ln (\gamma_i x_i) = G_i^\circ + RT \ln x_i \quad (78)$$

となる。混合による第 i 成分の部分モル Gibbs エネルギー変化は

$$\bar{G}_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln x_i < 0 \quad (x_i < 1) \quad (79)$$

となる。混合による溶液の Gibbs エネルギー変化は

$$G^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{G}_i^M = RT \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i < 0 \quad (80)$$

となる。体積については同様に

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial P} \right)_{T, x_i} = V_i^\circ \quad (81)$$

$$\bar{V}_i^M = \bar{V}_i - V_i^\circ = 0 \quad (82)$$

より、混合による溶液の体積変化は

$$V^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{V}_i^M = 0 \quad (83)$$

であり、理想溶液では混合による体積変化はない。

エンタルピーについては

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{\bar{G}_i}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, x_i} = \left(\frac{\partial \left(\frac{G_i^\circ}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P, x_i} = H_i^\circ \quad (84)$$

$$\bar{H}_i^M = \bar{H}_i - H_i^\circ = 0 \quad (85)$$

であり、理想溶液では混合による溶液のエンタルピー変化は

$$H^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{H}_i^M = 0 \quad (86)$$

となり、混合による発熱、吸熱はない。

エントロピーについては

$$\bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial T} \right)_{P, x_i} = - \left(\frac{\partial G_i^\circ}{\partial T} \right)_{P, x_i} - R \ln x_i = S_i^\circ - R \ln x_i \quad (87)$$

$$\bar{S}_i^M = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \ln x_i > 0 \quad (x_i < 1) \quad (88)$$

であり、混合による溶液のエントロピー変化は

$$S^M = \sum_{i=1}^c x_i \bar{S}_i^M = -R \sum_{i=1}^c x_i \ln x_i > 0 \quad (89)$$

となり正となる。

圧力 P 、温度 T が一定で、 c 成分系の $1, 2, \dots, c-1$ 成分が理想挙動をすれば c 成分も理想挙動をすることが示される。

$1, 2, \dots, c-1$ 成分が理想挙動をするので、化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad (i=1, 2, \dots, c-1) \quad (90)$$

となる。Gibbs-Duhem 式を用い、 $x_c=1$ のとき $\mu_c = \mu_c^\circ$ (純物

質)であるから

$$\mu_c = \mu_c^\circ + RT \ln x_c \quad (91)$$

となり、第 c 成分も理想挙動をする。

溶質成分が希薄であるような希薄溶液では、溶質成分について Henry の法則

$$a_i = \gamma_i^\circ x_i \quad (59)$$

が成り立つ。理想溶液の場合と同様に、 c 成分系 $1, 2, \dots, c-1$ 成分 (溶質) が希薄溶液挙動をすれば第 c 成分 (溶媒) は理想挙動をする。

(2) 過剰量

実在溶液の部分モル量と理想溶液の部分モル量の差を過剰部分モル量といい、添字 E で表す。たとえば、過剰部分モル Gibbs エネルギーは式 (92) で表される。

$$\begin{aligned} \bar{G}_i^E &= \bar{G}_i - \bar{G}_{i, \text{ideal}} = (G_i^\circ + RT \ln a_i) - (G_i^\circ + RT \ln x_i) \\ &= RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (92)$$

(3) 正則溶液

正則溶液は、ランダムに溶媒、溶質は分散している (理想溶液と同じ) が、構成分子、原子間の相互作用が同等でない溶液であり、混合によるエントロピー変化が理想溶液と同じになる溶液である。混合による i 成分のエントロピー変化は

$$\bar{S}_i^M = \bar{S}_i - S_i^\circ = -R \ln x_i > 0 \quad (x_i < 1) \quad (93)$$

で理想溶液と同じであるので、

$$\bar{G}_i^M = \bar{H}_i^M - T \bar{S}_i^M = \bar{H}_i^M + RT \ln x_i \quad (94)$$

また

$$\bar{G}_i^M = \bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (95)$$

より、部分モルエンタルピー変化は

$$\bar{H}_i^M = RT \ln \gamma_i \quad (96)$$

となる。 $\gamma_i > 1$ のとき $\bar{H}_i^M > 0$ で吸熱、 $\gamma_i < 1$ のとき $\bar{H}_i^M < 0$ で発熱である。また、

$$- \bar{S}_i^M = \left(\frac{\partial \bar{G}_i^M}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \bar{H}_i^M}{\partial T} \right)_P + R \ln x_i \quad (97)$$

となる。

$$\bar{S}_i^M = -R \ln x_i \quad (98)$$

であるので

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^M}{\partial T} \right)_P = 0 \quad (99)$$

となる。よって、正則溶液では \bar{H}_i^M は温度によらず一定値となるので、 $\bar{H}_i^M = RT \ln \gamma_i$ の関係を用いて、ある温度での活量係数の値から別の温度での活量係数が推定され、正則溶液近似といわれる。

溶液の化学ポテンシャル μ_i は活量係数と組成 (モル分率) (式 (100)) で表されるので、熱力学的平衡の見積もりでは溶液成分の活量係数の値を知ることが必要である。

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (100)$$

二成分系の溶液について考える。第一成分について $RT \ln \gamma_1$ が第二成分のモル分率 x_2 の関数として

$$RT \ln \gamma_1 = A_2 x_2 + B_2 x_2^2 + C_2 x_2^3 + \dots \quad (101)$$

と表されるとする。同様に第二成分について

$$RT \ln \gamma_2 = A_1 x_1 + B_1 x_1^2 + C_1 x_1^3 + \dots \quad (102)$$

と表されるとする (Margules 展開). 両式で定数項は, Raoult の法則から 0 となる. 活量係数についての Gibbs-Duhem の関係式 (55) から

$$RT \ln \gamma_1 = \left(B_2 + \frac{3}{2} C_2 \right) x_2^2 - C_2 x_2^3 + \dots \quad (103)$$

$$RT \ln \gamma_2 = B_2 x_1^2 + C_2 x_1^3 + \dots \quad (104)$$

となる. ここで 4 次以上の項を無視し, $C_2 = 0$ とおくと,

$$H_1^M = RT \ln \gamma_1 = B_2 x_2^2 \quad (105)$$

$$H_2^M = RT \ln \gamma_2 = B_2 x_1^2 = B_2 (1-x_2)^2 \quad (106)$$

となる. このような溶液を対称溶液という. 混合のエントルピー変化は

$$H^M = x_1 H_1^M + x_2 H_2^M = B_2 x_1 x_2 = B_2 x_2 (1-x_2) \quad (107)$$

となる.

二元系溶液において, 定圧で原子 1 と 2 が混合され, 溶液中でランダムに分散している状態を考える. ここで, N : アボガドロ定数, z : 配位数, x : モル分率, $\epsilon_{11}, \epsilon_{12}, \epsilon_{22}$: 1-1, 1-2, 2-2 のペアの結合エネルギーとする.

混合前のエネルギーは

$$U_1^0 + U_2^0 = \frac{Nz x_1}{2} \epsilon_{11} + \frac{Nz x_2}{2} \epsilon_{22} \quad (108)$$

混合後のエネルギーは

$$U = Nx_1 \frac{zx_1}{2} \epsilon_{11} + Nx_1 z x_2 \epsilon_{12} + Nx_2 \frac{zx_2}{2} \epsilon_{22} \quad (109)$$

であるので, 混合による内部エネルギー変化は

$$\begin{aligned} U^M &= U - (U_1^0 + U_2^0) = Nz \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right) x_1 x_2 \\ &= \Omega x_1 x_2 \end{aligned} \quad (110)$$

となる. 一定圧力での混合によるエネルギー変化は, 最近接原子のエネルギーの変化によるもののみとすると,

$$H^M \approx U^M = \Omega x_1 x_2 \quad (111)$$

と近似でき, 式 (107) と比較すると,

$$B_2 = \Omega = Nz \left(\epsilon_{12} - \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22}) \right) \quad (112)$$

と表される.

$\epsilon_{12} < \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ならば $H^M < 0$ で発熱反応であり, 混合に

よって原子 1 と 2 が引き合い安定状態になる. $\epsilon_{12} > \frac{1}{2} (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ ならば $H^M > 0$ で吸熱反応であり, 原子 1 と 2 が反発して分かれて存在する方が安定となる.

二元系対称溶液についてまとめると

$$H^M = \Omega x_1 x_2 \quad (113)$$

$$S^M = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (114)$$

$$\begin{aligned} G^M &= H^M - TS^M = \Omega x_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= \Omega(1-x_2)x_2 + RT((1-x_2)\ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (115)$$

であり, $\Omega = 0$ なら理想溶液となる.

G^M を x_2 の関数として式 (115) を図示すると, Ω と T の関係から図 7 のようになる.

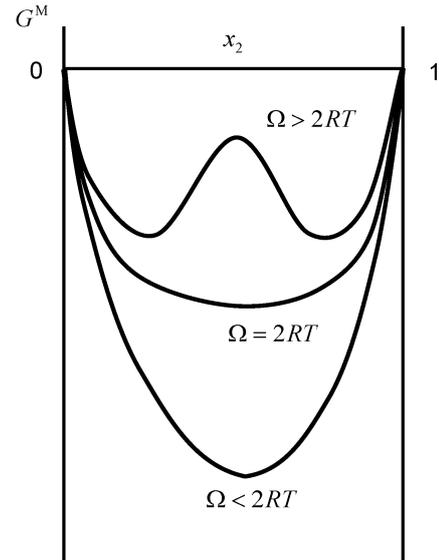


図 7 相安定と相分離.

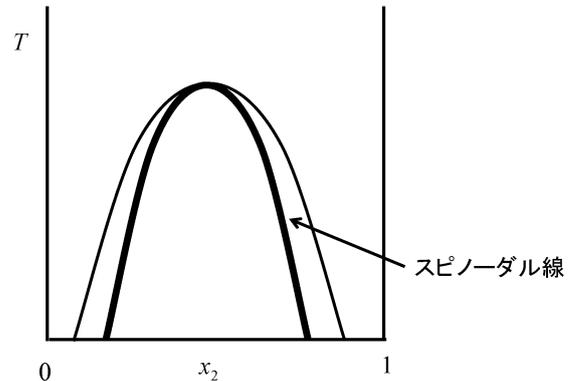


図 8 スピノーダル分解による相分離.

$\Omega < 2RT$ のときは安定に存在するが, $\Omega > 2RT$ のときは二相に分離した方が安定な組成領域がある.

$$\left(\frac{\partial G^M}{\partial x_2} \right)_{P,T} = \Omega(1-2x_2) + RT \ln \left(\frac{x_2}{1-x_2} \right) = 0 \quad (116)$$

これは, 二液相分離線の温度と組成の関係を示す式である. 図 7 において

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} \right)_{P,T} < 0 \quad (117)$$

の組成範囲では不安定状態では揺らぎによりスピノーダル分解による相分離がおこる.

$$\left(\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} \right)_{P,T} = -2\Omega + \frac{RT}{x_2(1-x_2)} = 0 \quad (118)$$

より

$$T = \frac{2\Omega x_2(1-x_2)}{R} \quad (119)$$

がスピノーダル分解がおこる境界の温度と組成の関係を示す式である (図 8).

