

化学熱力学のすすめ (その 5)

樋口 善彦*

Encouragement for Chemical Thermodynamics V

Yoshihiko HIGUCHI*

Synopsis: The reactivity of the materials depends on the concentration in the solution because interactions exist between the materials. Therefore, effective concentration, that is, activity is used instead of concentration or mole fraction. In general, the relationship between the activity and the mole fraction is examined with time-consuming and elaborate experiments. Gibbs-Duhem equation enables the conversion of the activity of one material into that of the other material using integral operation. The time and effort of the experiments could be saved using the equation. In the present report, the procedures for applying the equation are introduced from the fundamental equations to the calculation of the examples.

(Received Sep. 10, 2022)

Key words: thermodynamics, carburization, mixed gas partial pressure, heat treatment

1. 緒 言

化学反応はあらゆる場面で生じているが、溶液中での反応のしやすさは反応物質の濃度の大きさによって変わる。低濃度の物質は反応しにくく、高濃度の物質は反応しやすい。しかし、厳密に言うと、質量濃度やモル濃度ではなく実効濃度で評価する必要がある。何故なら物質間には相互作用が働いており、その相互作用に応じて、質量濃度やモル分率から予想されるより反応が進みやすくなる、逆に進みにくくなるといった現象が生じるからである。この反応の進みやすさを表現するために定義されたのが実効濃度であり、化学熱力学では活量と呼ばれている。活量は物質間の相互作用で決まるため、例えば溶液中にモル分率が 0.3 だけある物質 A の活量は、物質 B と溶液を形成している場合には 0.2 に

なり、物質 C と溶液を形成している場合は 0.4 になる可能性がある。

ここで、物質 A と B からなる溶液中の A の活量とモル分率の関係がわかると、化学反応の平衡論的な取り扱いが可能となり、反応プロセスの解析に利用することができる。この活量とモル分率の関係は主に実験的に求められてきたが、物質の組合せは無数にあり、それぞれの条件での関係を求めようとすると実験の負荷が大きい。たとえば、上記のような A と B で構成される溶液の場合に、A の活量とモル分率の関係から、B の活量を算出することができれば、必要な実験量を削減することができる。化学熱力学では、Gibbs-Duhem の式を用いることにより、それが可能になっている。

本稿では、二元系平衡状態図から一方の物質の活量とモル分率の関係を求め、他方の他の物質の関係を求める手法について、基礎式の導出から具体的な計算例までを紹介する。

* 産業技術短期大学教授 博士 (工学) 機械工学科

2. Gibbs-Duhem の関係

複数成分から構成される溶液中の*i*成分のモル当りの標準自由エネルギーを G_i^0 とすると、溶液全体の自由エネルギー G は式(1)ではなく、式(2)で定義され化学ポテンシャルと呼ばれる部分モル量 \bar{G}_i を用いた式(3)で表される。式(3)を全微分すると式(4)が得られる。

$$G = n_1 \cdot G_1^0 + n_2 \cdot G_2^0 \cdots + n_i \cdot G_i^0 \cdots \quad (1)$$

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2)$$

$$G = \bar{G}_1 \cdot n_1 + \bar{G}_2 \cdot n_2 \cdots + \bar{G}_i \cdot n_i \cdots \quad (3)$$

$$dG = \bar{G}_1 \cdot dn_1 + \bar{G}_2 \cdot dn_2 \cdots + \bar{G}_i \cdot dn_i \cdots + d\bar{G}_1 \cdot n_1 + d\bar{G}_2 \cdot n_2 \cdots + d\bar{G}_i \cdot n_i \cdots \quad (4)$$

一方、全微分 dG は式(5)でも表されるため、Gibbs-Duhem の式と呼ばれる式(6)が得られる。

$$dG = \bar{G}_1 \cdot dn_1 + \bar{G}_2 \cdot dn_2 \cdots + \bar{G}_i \cdot dn_i \cdots \quad (5)$$

$$d\bar{G}_1 \cdot n_1 + d\bar{G}_2 \cdot n_2 \cdots + d\bar{G}_i \cdot n_i \cdots = 0 \quad (6)$$

式(6)の両辺を全モル数で割ると、モル分率 N_i を使って、式(7)に変形できる。ここで、二元系を考えた単純化した式(8)を考える。

$$d\bar{G}_1 \cdot N_1 + d\bar{G}_2 \cdot N_2 \cdots + d\bar{G}_i \cdot N_i \cdots = 0 \quad (7)$$

$$d\bar{G}_1 \cdot N_1 + d\bar{G}_2 \cdot N_2 = 0 \quad (8)$$

ここで、*i*成分の活量、活量係数をそれぞれ a_i, γ_i とすると $d\bar{G}_1, d\bar{G}_2$ は式(9), (10)で表せる。両式を式(8)に代入すると式(11), (12)が得られる。

$$d\bar{G}_1 = R \cdot T \cdot \log_e(a_1) = R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_1 \cdot N_1) \quad (9)$$

$$d\bar{G}_2 = R \cdot T \cdot \log_e(a_2) = R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_2 \cdot N_2) \quad (10)$$

$$N_1 \cdot d\log_e(a_1) + N_2 \cdot d\log_e(a_2) = 0 \quad (11)$$

$$N_1 \cdot d\log_e(\gamma_1 \cdot N_1) + N_2 \cdot d\log_e(\gamma_2 \cdot N_2) \\ = N_1 \cdot d\log_e(\gamma_1) + N_2 \cdot d\log_e(\gamma_2) \\ + N_1 \cdot d\log_e(N_1) + N_2 \cdot d\log_e(N_2) = 0 \quad (12)$$

ところで、二成分系より成分 1,2 のモル分率の合計

は 1 (定数) であり、それを微分した式(13)の左辺第一項、第二項に 1 と等価なものを掛けると式(14)となり、式(15)に変換することができる。これを式(12)に代入すると式(16)が得られる。

$$dN_1 + dN_2 = 0 \quad (13)$$

$$\frac{N_1}{N_1} dN_1 + \frac{N_2}{N_2} dN_2 = 0 \quad (14)$$

$$N_1 \frac{dN_1}{N_1} + N_2 \frac{dN_2}{N_2} \\ = N_1 \cdot d\log_e(N_1) + N_2 \cdot d\log_e(N_2) = 0 \quad (15)$$

$$N_1 \cdot d\log_e(\gamma_1) + N_2 \cdot d\log_e(\gamma_2) = 0 \quad (16)$$

式(11), (16)を整理して積分すると式(17), (18)に示す Gibbs-Duhem の式になり、一方の活量または活量係数から他方の値を求めることができる。

$$\log_e(a_2) = - \int \frac{N_1}{N_2} d\log_e(a_1) \quad (17)$$

$$\log_e(\gamma_2) = - \int \frac{N_1}{N_2} d\log_e(\gamma_1) \quad (18)$$

ここで、*i*=1,2 の元素を Zn,Cu とした Cu-Zn 二元系での Zn のモル分率と活量の関係 (Table 1, Fig.1) に Gibbs-Duhem の式を適用し、Cu の活量を求めてみる。Table 1 に示した数値を活量係数の自然対数 $-\log_e(\gamma_{Zn})$ とモル分率比 N_{Zn}/N_{Cu} の関係に変換することで Fig.2 が得られる。

Table 1 Relation between mole fraction and activity of Zn in Cu-Zn binary system(1373K).

N_{Zn}	a_{Zn}	γ_{Zn}
0.000	0.000	0.100
0.050	0.005	0.100
0.110	0.016	0.145
0.310	0.099	0.319
0.520	0.290	0.558
0.730	0.610	0.836
0.820	0.750	0.915
0.900	0.870	0.967
1	1	1

Fig.2 に台形公式を適用して式(18)の積分をすることで Cu の活量係数 γ_{Cu} を求め、これに Cu のモル分率 N_{Cu} を使って Cu の活量を算出した結果を Fig.1 に黒丸(●)で示す. この計算で得た Zn, Cu の活量係数の自然対数値はモル分率の 2 乗と比例していた (Fig.3). このように二元系で一方の元素の活量係数の対数が他方の元素のモル分率の 2 乗に比例するのは後述する正則溶液 (regular solution) の場合である. 正則溶液では一方の活量係数 γ_1 が式(20)で表され、これを微分した式(21)を使うと、Gibbs-Duhem の関係より、式(22)が得られ、積分により式(23)になる. したがって、正則溶液である Cu-Zn 二元系で Fig.3 の関係が得られたのは当然の結果であるといえる.

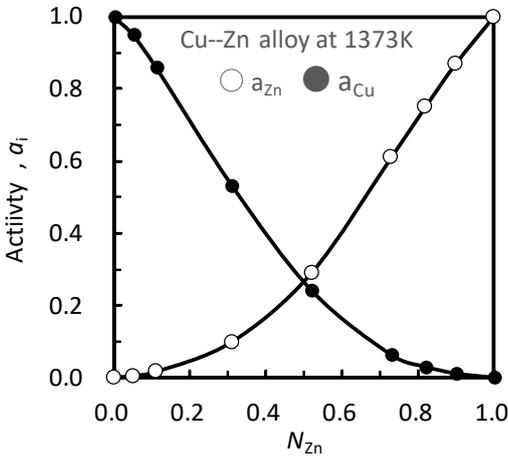


Fig.1 Relationship between activity and mole fraction (Cu-Zn system at 1373K).

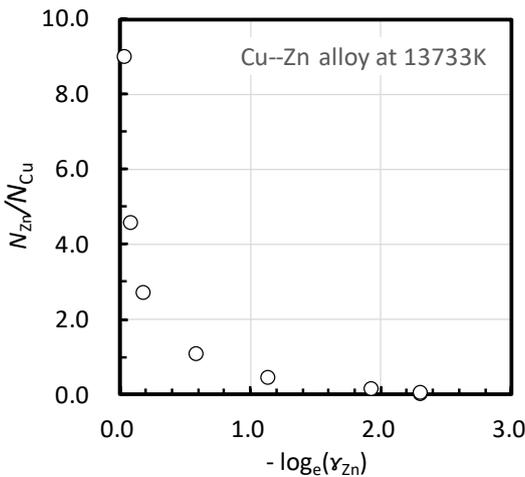


Fig.2 Relationship between N_{Zn}/N_{Cu} and $-\log_e(\gamma_{Zn})$ (Cu-Zn system at 1373K).

$$-R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_1) = a \cdot N_2^2 \tag{20}$$

$$-R \cdot T \cdot d\log_e(\gamma_1) = 2a \cdot N_2 \cdot dN_2 \tag{21}$$

$$\begin{aligned} -R \cdot T \cdot d\log_e(\gamma_2) &= \frac{N_1}{N_2} \cdot d\log_e(\gamma_1) \\ &= -\frac{N_1}{N_2} \cdot 2a \cdot N_2 \cdot dN_2 = -N_1 \cdot 2a \cdot (-dN_1) \\ &= 2a \cdot N_1 \cdot dN_1 = a \cdot d(N_1^2) \end{aligned} \tag{22}$$

$$-R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_2) = a \cdot N_1^2 \tag{23}$$

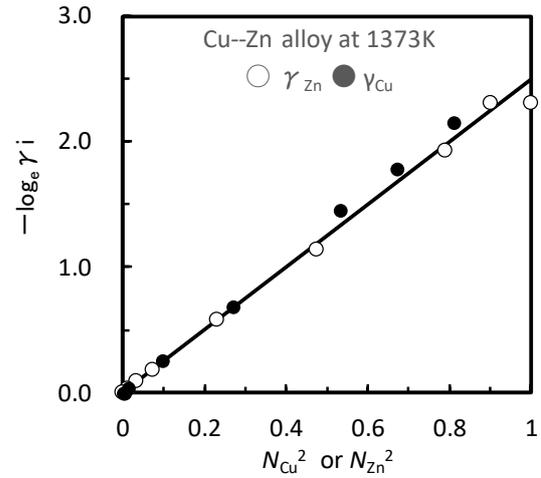


Fig.3 Relationship between activity coefficient and mole fraction (Cu-Zn system at 1373K).

なお、式(23)のような多項式で表される場合に Gibbs-Duhem の関係を適用すると、以下のように展開され、最終的に式(26)が得られる.

$$-\log_e(\gamma_1) = a \cdot N_2^2 + b \cdot N_2^3 \tag{23}$$

$$-d\log_e(\gamma_1) = (2a \cdot N_2 + 3b \cdot N_2^2) dN_2 \tag{24}$$

$$\begin{aligned} -d\log_e(\gamma_2) &= \frac{N_1}{N_2} \cdot d\log_e(\gamma_1) \\ &= -\frac{N_1}{N_2} \cdot (2a \cdot N_2 + 3b \cdot N_2^2) dN_2 \\ &= -N_1 \cdot (2a + 3b \cdot N_2) \cdot (-dN_1) \\ &= N_1 \cdot \{2a + 3b \cdot (1 - N_1)\} \cdot dN_1 \\ &= \{(2a + 3b) \cdot N_1 - 3b \cdot N_1^2\} \cdot dN_1 \\ &= \left(\frac{2a + 3b}{2} \cdot N_1^2 - b \cdot N_1^3 \right) \cdot dN_1 \end{aligned} \tag{25}$$

$$-\log_e(\gamma_2) = \left(a + \frac{3}{2}b \right) \cdot N_1^2 - b \cdot N_1^3 \tag{26}$$

3. 正則溶液

複数成分から構成される溶液において、混合による i 成分の自由エネルギー変化 ΔG_i^M は混合エンタルピー ΔH_i^M および混合エントロピー ΔS_i^M を用いて式(27)で表せる。また、 ΔG_i^M は活量および活量係数を用いて式(30)で表せるから、 ΔH_i^M と ΔS_i^M はそれぞれ式(31)、(32)となる。理想溶液(ideal solution)では $\gamma_i = 1$ であり $\Delta H_i^M = 0$ であるが、正則溶液では $\gamma_i \neq 1$ であり $\Delta H_i^M \neq 0$ である。なお、正則溶液における混合エントロピーは理想溶液と同じである。

$$\Delta G_i^M = \Delta H_i^M - T\Delta S_i^M \quad (27)$$

$$\Delta H^M = N_1 \cdot \Delta H_1^M + N_2 \cdot \Delta H_2^M + \dots \quad (28)$$

$$\Delta S^M = N_1 \cdot \Delta S_1^M + N_2 \cdot \Delta S_2^M + \dots \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_i^M &= R \cdot T \cdot \log_e(a_i) \\ &= R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_i) + R \cdot T \cdot \log_e(X_i) \end{aligned} \quad (30)$$

$$\Delta H_i^M = R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_i) \quad (31)$$

$$\Delta S_i^M = -R \cdot \log_e(X_i) \quad (32)$$

二元系における成分 1,2 の混合エンタルピーは式(20)、(23)を適用すると式(33)、(34)になる。溶液全体のエンタルピー変化 ΔH^M はこれらを代入すると式(35)で表せ、温度に依存しない量になる。また、式(33)、(34)より $R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_1)$ は温度に依存しないため、成分組成に変化がなければ式(35)、(36)で示されるように、温度換算が可能である。

$$\Delta H_1^M = R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_1) = -a \cdot N_2^2 \quad (33)$$

$$\Delta H_2^M = R \cdot T \cdot \log_e(\gamma_2) = -a \cdot N_1^2 \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \Delta H^M &= N_1 \cdot \Delta H_1^M + N_2 \cdot \Delta H_2^M \\ &= -a \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot (N_1 + N_2) = -a \cdot N_1 \cdot N_2 \end{aligned} \quad (35)$$

$$R \cdot T_A \cdot \log_e(\gamma_A) = R \cdot T_B \cdot \log_e(\gamma_B) \quad (36)$$

$$\log_e(\gamma_A) = \frac{T_B}{T_A} \cdot \log_e(\gamma_B) \quad (37)$$

4. 応用例

Ag-Si 二元状態図 (Fig.4) から、1693K での Si のモル分率と Si と Ag の活量の関係を求める。金属 Si が溶解する際の自由エネルギー変化 ΔG^0 (J/mol) は式(38)で与えられるとし、状態図の任意の

Si モル分率 N_{Si} における液相線温度 $T(K)$ をよみとり、固体 Si が純物質で $a_{Si(s)} = 1$ とすると、式(39)の平衡式から液体 Si の活量が求まる。これを N_{Si} で除して得られる活量係数は液相線温度での値であるため、正則溶液を仮定して式(37)を使い 1693K の活量係数を計算した。その結果を Fig.5 に示すが、Si の活量係数 γ_{Si} は Si モル分率の増加とともに増加した後に減少している。正則溶液では活量係数は単調に増加または減少するため、この二元系は正則溶液条件を完全には満たしていないことがわかる。したがって、本計算例は近似的な計算である点を認識しておく必要がある。

$$Si(s) = Si(\ell) \quad \Delta G^0 = 51139 - 30.335 \cdot T \quad (38)$$

$$\log_e \frac{a_{Si(\ell)}}{a_{Si(s)}} = -\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \quad (39)$$

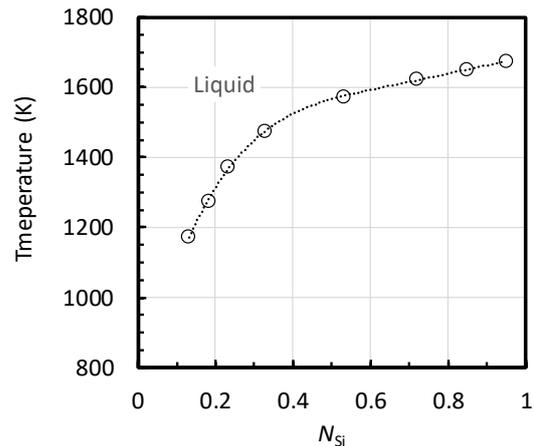


Fig.4 Phase diagram of Ag-Si binary system.

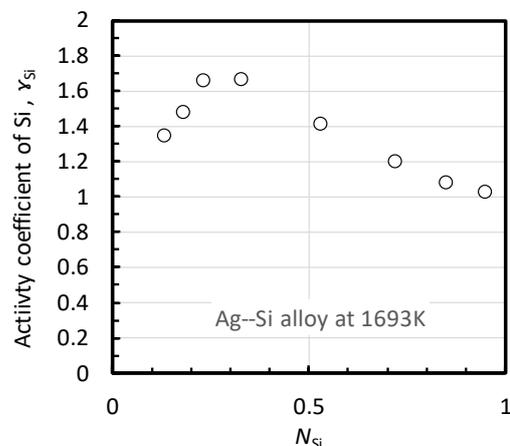


Fig.5 Relation between γ_{Si} and N_{Si} in Ag-Si binary system at 1693K.

Fig.5 の結果に Gibbs-Duhem の関係を適用するため、 $-\log_e(\gamma_{Si})$ と N_{Si}/N_{Ag} の関係を Fig.6 に示す. これに台形公式を適用して γ_{Al} を求め、 a_{Al} を計算した結果を Fig.7 に示す. 以上のように、状態図の情報から活量とモル分率の関係を求めることができる.

5. 結 言

本稿では、溶液中での物質間の相互作用を反映した実効濃度である活量について解説した. A-B 系溶液で、物質 A のモル分率と活量の関係が既知の場合に、物質 B のモル分率と活量の関係を Gibbs-Duhem の関係を使って求められることを示した. また、A-B 二元系状態図の情報から、物

質 A の活量とモル分率の関係を算出し、正則溶液仮定を用いてある温度の活量係数に変換する方法、および、その結果を用いて物質 B の活量係数および活量を計算する方法も紹介した. この手法を使うことにより、多くの物質の組合せについての活量を求めることができる.

参考文献

- 1) 日本金属学会編：“金属物理化学”，日本金属学会 (1996).
- 2) 早稲田嘉夫：“理工系学生・エンジニアのための新版熱力学—問題とその解き方—”，アグネ技術センター (1995).

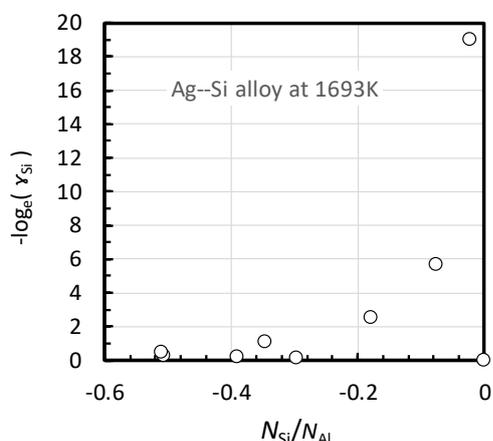


Fig.6 Relation between $-\log_e(\gamma_{Si})$ and N_{Si}/N_{Ag} in Ag-Si binary system at 1693K.

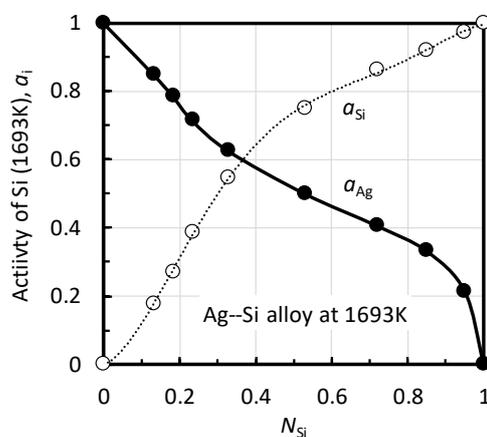


Fig.7 Relation between γ_{Si} and N_{Si} in Ag-Si binary system at 1693K.