

§ § 平衡状態図 (Equilibrium Phase Diagram)

§ 合金の熱力学

熱力学的平衡の条件 = 系の自由エネルギーが最小

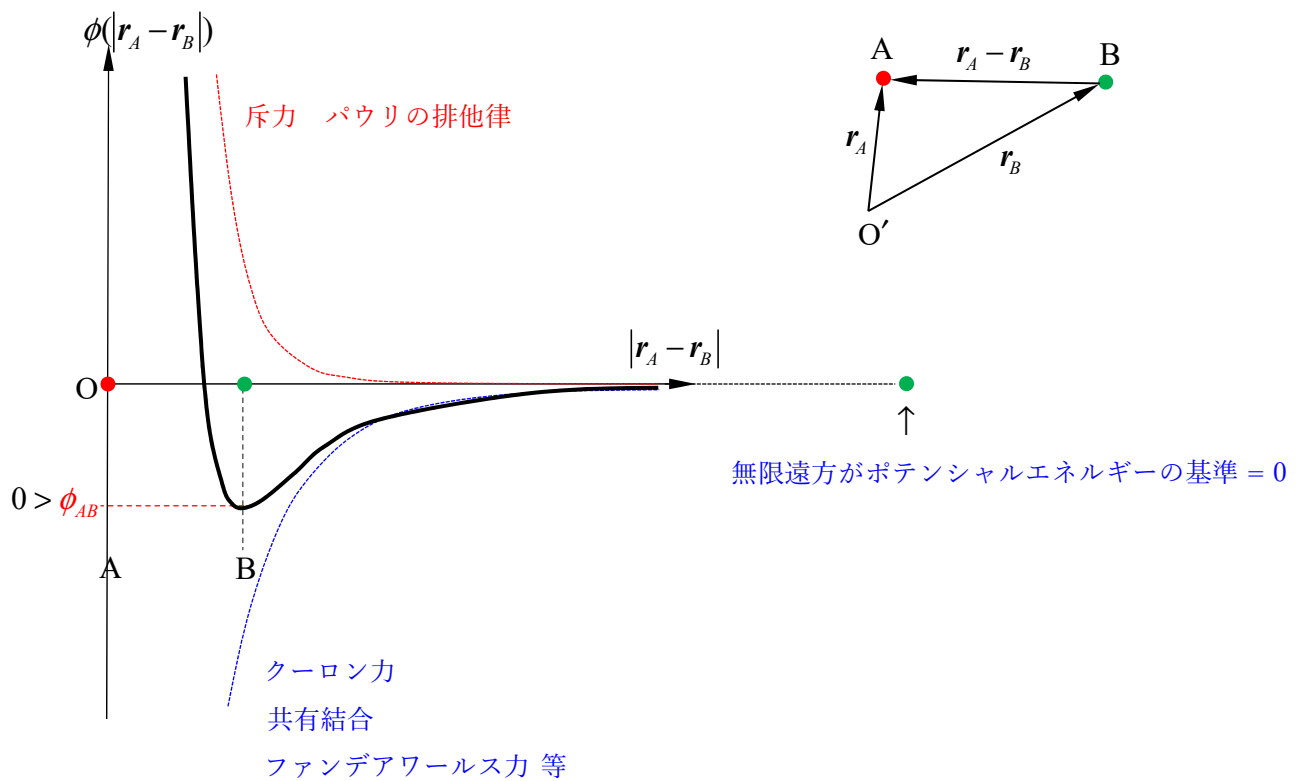
理論計算では系の体積が一定として取り扱うと考えやすいのでヘルムホルツの自由エネルギーを扱う。

$$F[T, V, N] = U - TS \quad (1)$$

通常の実験は系の圧力が一定の条件下で行うのでギブスの自由エネルギーを扱うことになる。

$$\begin{aligned} G[T, P, N] &= H - TS \\ &= U + PV - TS \end{aligned} \quad (2)$$

原子間相互作用 potential



§ 内部エネルギー

U : 系を構成しているすべての原子の運動エネルギーと位置エネルギーの総和

$$U = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

系の周囲から熱量 $d'Q$ が加えられ、外部から $d'L$ の仕事をした場合は

$$dU = d'Q + d'L \quad (\text{エネルギー保存則}) \quad (3)$$

最近接原子間に相互作用が働くとして以下に考察する.

n_A 個の A 原子と n_B 個の B 原子からなる二元置換型合金を考える. $n = n_A + n_B$ とする.

その格子点に A 及び B の原子がランダムに配列しているとする.

最近接原子対は $A-A$, $A-B$, $B-B$ の 3 種類である.

それらの相互作用エネルギーをそれぞれ, ϕ_{AA} , ϕ_{AB} , ϕ_{BB} とする.

一個の原子の最近接原子数が Z であるとする. (注 b.c.c.格子: $Z=8$, f.c.c.格子: $Z=12$)

$$A-A \text{ の対の数} = \frac{1}{2} \left(Z \frac{n_A}{n} \right) n_A = \frac{1}{2} \frac{Z n_A^2}{n}, \quad B-B \text{ の対の数} = \frac{1}{2} \frac{Z n_B^2}{n}, \quad A-B \text{ の対の数} = \frac{Z n_A n_B}{n}$$

また, $x_A = \frac{n_A}{n}$ とする. よって, B の濃度は $x_B = (1 - x_A) = \frac{n_B}{n}$ となる.

0 K における原子間の相互作用エネルギー: U_0 は $\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i v_i^2 = 0$ なので

$$U_0 = \frac{1}{2} \frac{Z n_A^2}{n} \phi_{AA} + \frac{1}{2} \frac{Z n_B^2}{n} \phi_{BB} + \frac{Z n_A n_B}{n} \phi_{AB}$$

$$= \frac{1}{2} Z \left(\frac{n_A^2}{n} \phi_{AA} + \frac{n_B^2}{n} \phi_{BB} + 2 \frac{n_A n_B}{n} \phi_{AB} \right)$$

$$\downarrow \leftarrow n_A = n - n_B, \quad n_B = n - n_A$$

$$= \frac{1}{2} Z \left(n_A \left(\frac{n - n_B}{n} \right) \phi_{AA} + n_B \left(\frac{n - n_A}{n} \right) \phi_{BB} + 2 \frac{n_A n_B}{n} \phi_{AB} \right)$$

$$= \frac{1}{2} Z \left(\left(n_A \cdot 1 - \frac{n_A n_B}{n} \right) \phi_{AA} + \left(n_B \cdot 1 - \frac{n_B n_A}{n} \right) \phi_{BB} + 2 \frac{n_A n_B}{n} \phi_{AB} \right)$$

$$= \frac{1}{2} Z n \left(\left(\frac{n_A}{n} - \frac{n_A n_B}{n^2} \right) \phi_{AA} + \left(\frac{n_B}{n} - \frac{n_B n_A}{n^2} \right) \phi_{BB} + 2 \frac{n_A n_B}{n^2} \phi_{AB} \right)$$

$$= \frac{1}{2} Z n \left(\frac{n_A}{n} \phi_{AA} + \frac{n_B}{n} \phi_{BB} + 2 \frac{n_A n_B}{n^2} \left(\phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2} \right) \right)$$

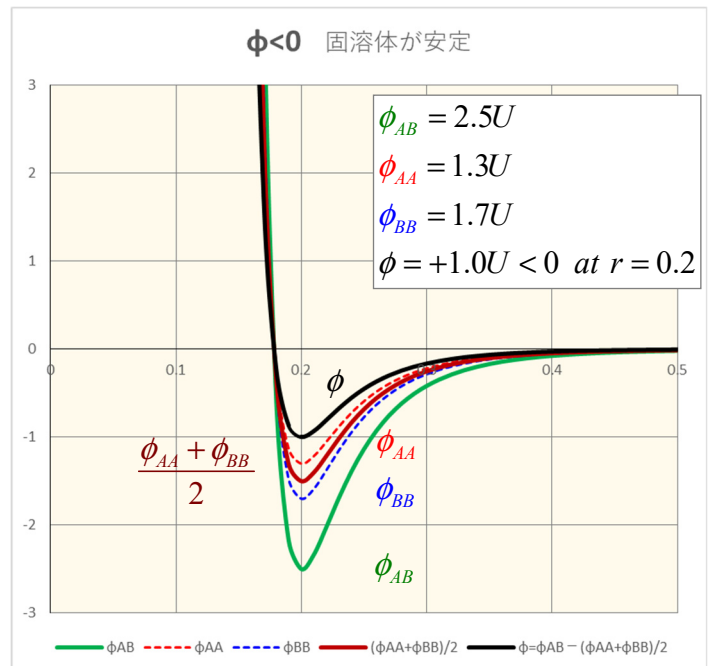
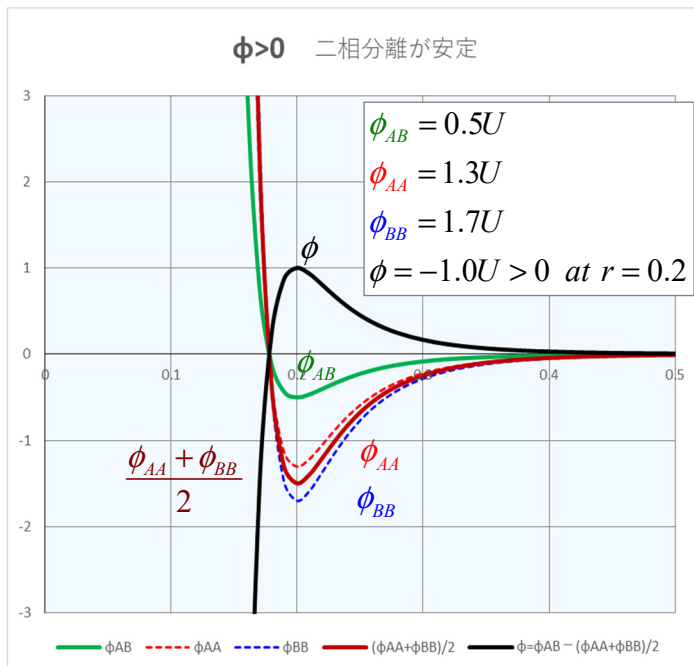
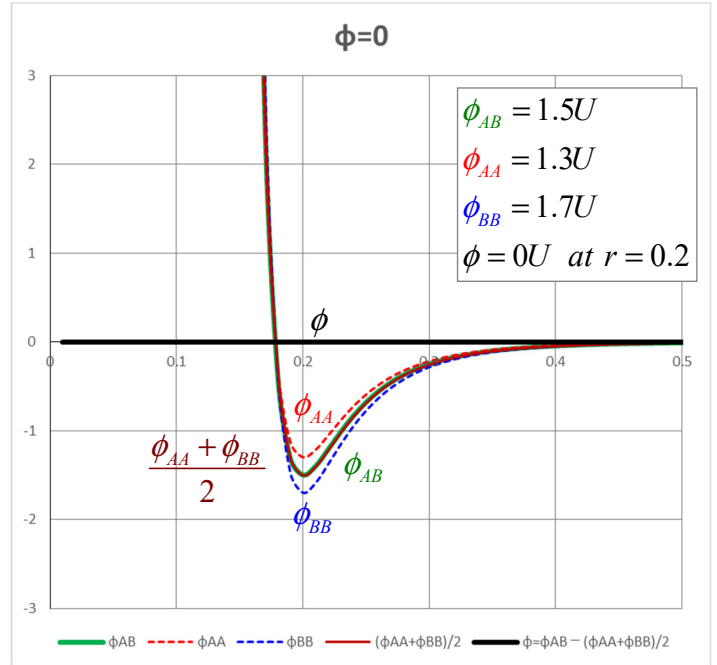
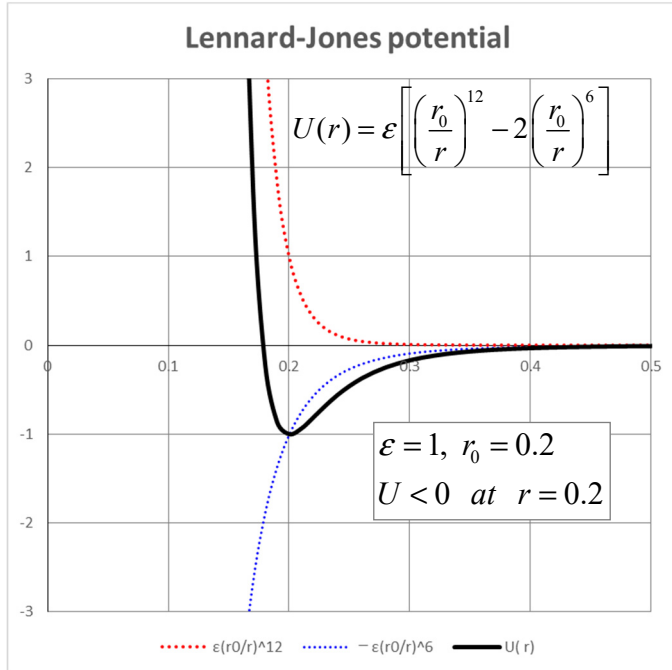
$$\downarrow \leftarrow \frac{n_A}{n} \equiv x_A, \quad \frac{n_B}{n} \equiv 1 - x_A, \quad \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2} \equiv \phi$$

$$= \frac{1}{2} Z n (x_A \phi_{AA} + (1 - x_A) \phi_{BB} + 2 x_A (1 - x_A) \phi)$$

//

$$U_0 = \frac{1}{2} Z n (x_A \phi_{AA} + (1 - x_A) \phi_{BB} + 2x_A(1 - x_A) \phi) \quad (4)$$

$$\text{ここで } \phi = \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2} \quad (5)$$



$\phi > \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$ ならば $\phi > 0$ 二相分離状態の内部エネルギーの方が固溶体より小さくなる。 $U_{\text{二相分離}} < U_{\text{固溶体}}$

$\phi = \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$ ならば $\phi = 0$ 二つの状態に内部エネルギー差はない。

$\phi < \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$ ならば $\phi < 0$ 固溶体の内部エネルギーの方が二相分離状態より小さくなる。 $U_{\text{固溶体}} < U_{\text{二相分離}}$

$$U_0 = \frac{1}{2} Zn(x_A \phi_{AA} + (1-x_A)\phi_{BB} + 2x_A(1-x_A)\phi) \quad (4) \text{ 再掲}$$

$$\text{ここで } \phi = \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2} \quad (5) \text{ 再掲}$$

$\phi > \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$ ならば $\phi > 0$ 二相分離状態の内部エネルギーの方が固溶体より小さくなる.

$\phi = \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$ ならば $\phi = 0$ 二つの状態に内部エネルギー差はない.

$\phi < \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$ ならば $\phi < 0$ 固溶体の内部エネルギーの方が二相分離状態より小さくなる.

この関係を図示すると図1ようになる.

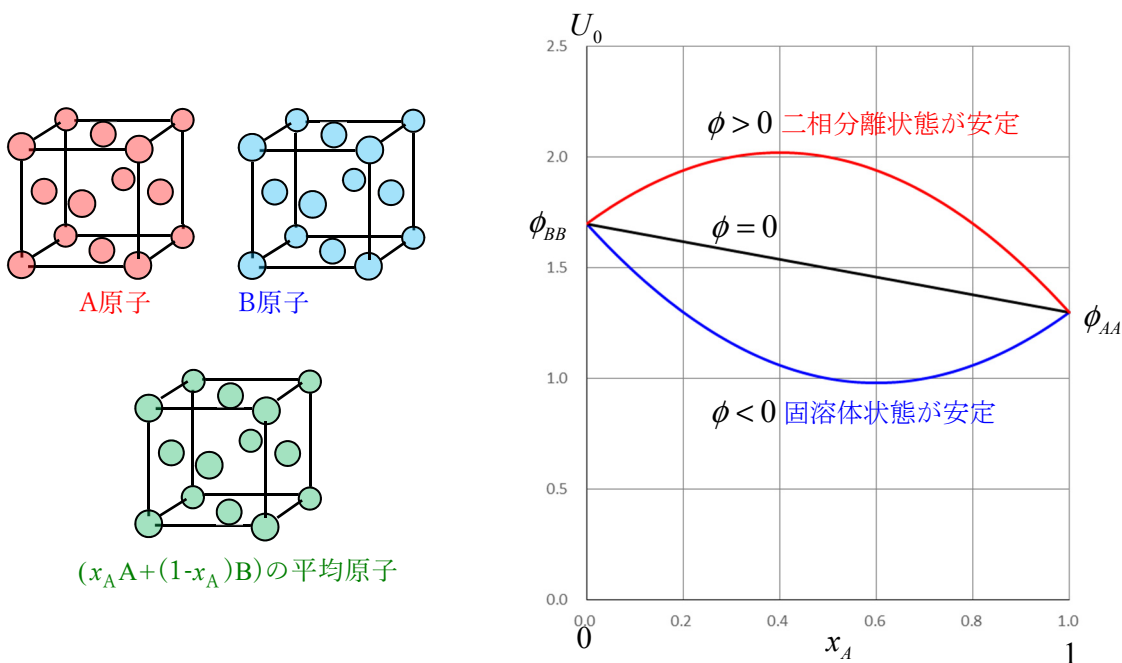


図1

上記 U_0 は 0K (kinetic energy = 0) における値である.

有限温度では,

$$U = U_0 + \int_0^T C_p dT \quad (6)$$

§ エンタルピー H

$$H = U + PV \quad (7)$$

エンタルピーは非状態量であり，系の変化の道筋によらない。

予め決めた標準状態に対する差だけを考慮すればよく，絶対的値を知る必要はない。

式(7)より

$$dH = dU + PdV + VdP$$

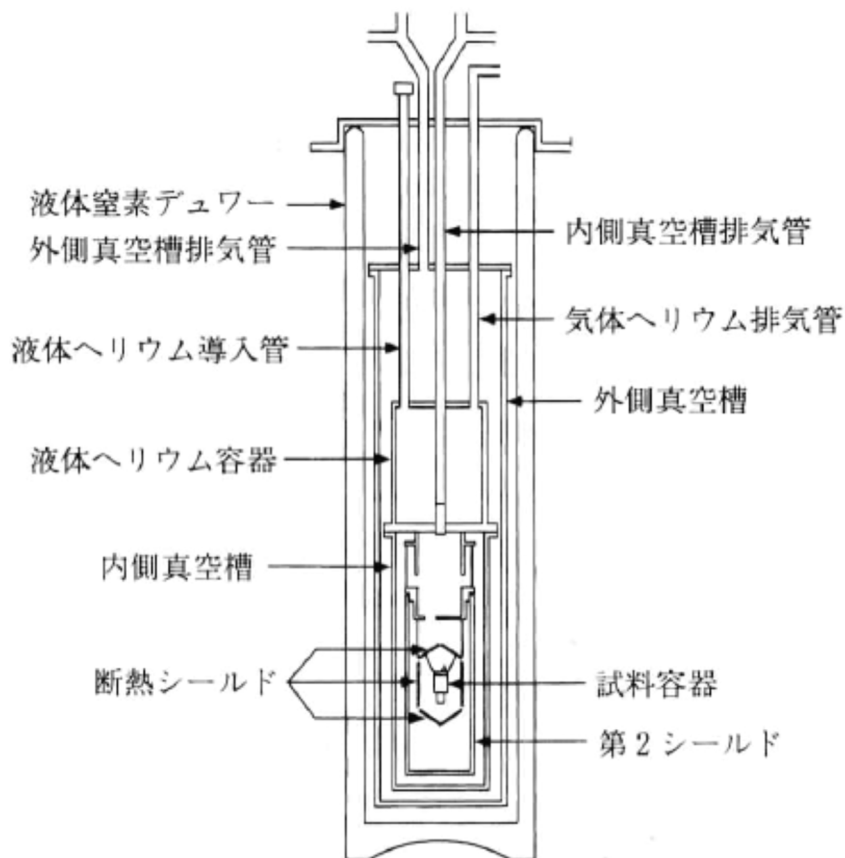
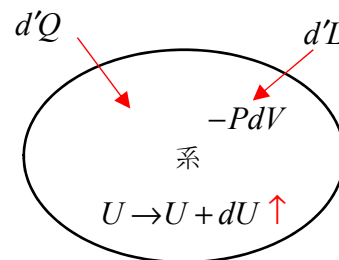
$$\downarrow \leftarrow dP = 0$$

$$\downarrow \leftarrow dU = d'Q - PdV$$

$$= d'Q - PdV + PdV$$

$$\therefore dH = d'Q$$

$$\therefore C_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (8)$$



阿竹徹 熱力学 より <https://www.msl.titech.ac.jp/~kawaji/html/Equipment.html> 東工大 川路研

断熱型熱量計による熱容量測定が熱力学関数の温度変化を高い精度で得るのに適している。試料を白金温度計とヒーターが付いた試料容器に入れ，この容器を断熱状態に保っておく。断熱状態は高真空中で試料容器の周りを試料容器と全く同じ温度に制御したシールドで包むことによって実現する。この状態で試料容器に埋め込まれたヒーターに電流を通じると，ジュール熱により加熱される。加えた熱量を昇温幅で割ることで熱容量が得られる。ただし試料容器の熱容量が事前に測定しておき，差し引く。液体ヘリウム温度（5 K）から400K付近までの温度領域で用いられる実際の熱量計の例が上図である。

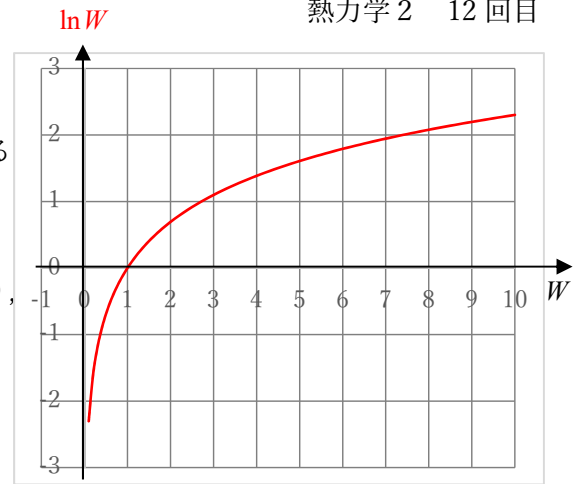
§ エントロピー S

エントロピーは熱力学的には極めて抽象的な概念をもって導入される統計力学的には具体性を持っている。

つまりエントロピーは系を構成している原子が

その配列状態(微視的力学的状態)をとるための確率に関する量であり、確率が最も起こりやすい配列状態(微視的力学的状態)で

エントロピーが最大になるようになっている。



例, 原子配列が W とおりの仕方では実現できるような場合

$$S = k_B \ln W \quad (9)$$

厳密には、配列に関係したエントロピーに加えて、原子の格子振動、電子の状態に関連したエントロピーも考慮する必要がある。

以下の議論ではこれらを見捨て、 A と B の原子数が 1 : 1 である固溶体の配置のエントロピーのみを考える。

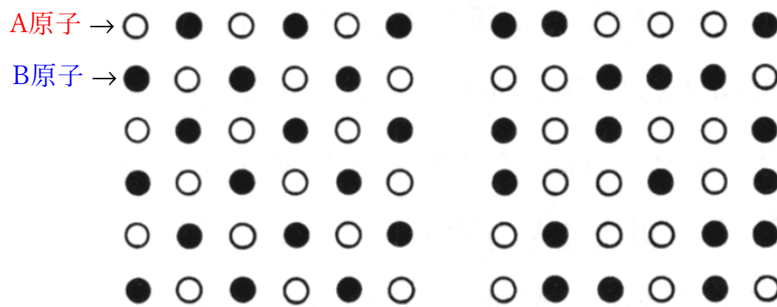


図2 (a) 規則配列

(b) 不規則配列

(a)のような規則配列の仕方は極めてわずかしがなく、(b)のような不規則配列の仕方は無数にある。

(b)の状態のエントロピーは(a)に比べて著しく大きい。温度を上げると(a)の状態から(b)のような状態になるだろう。しかも一旦(b)の状態になったものが自発的に(a)の状態に戻ることは確率的にほとんど不可能である。

このようにして、エントロピーが最大である(b)の状態が最も安定なものとして実現しやすい。

※ ランダムな状態数は極めて多く、我々はそれら 1 つ 1 つの状態を区別できない。→“安定“と感じている

式(1), (2)をおもいだせばエントロピーが大きい程自由エネルギーが小さくなることが分る。

つまり、これらの自由エネルギーを用いて、系の安定性を議論できる。

$$F = U - TS \quad (1) \text{ 再掲}$$

$$G = H - TS \quad (2) \text{ 再掲}$$

A と B の原子の固溶体のエントロピーの組成変化を考える。

このエントロピーは“**混合のエントロピー**”と呼ばれる。

簡単のために、4 個の格子点からなる結晶を考える。

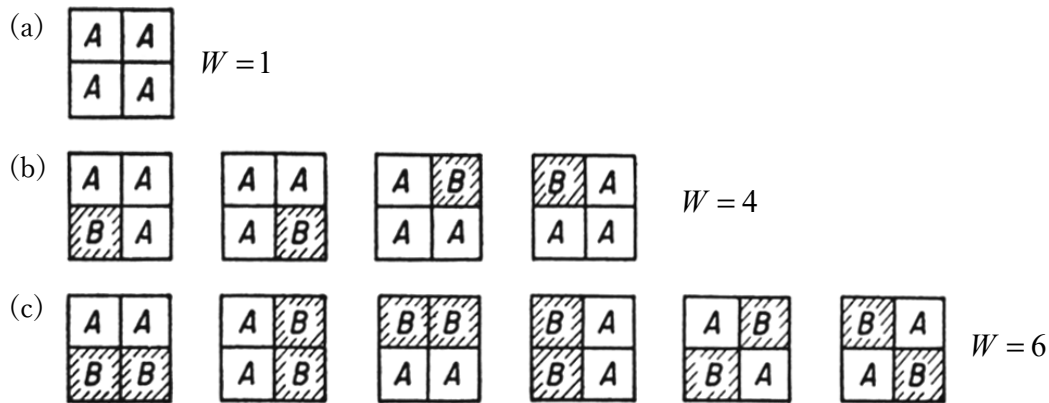


図 3

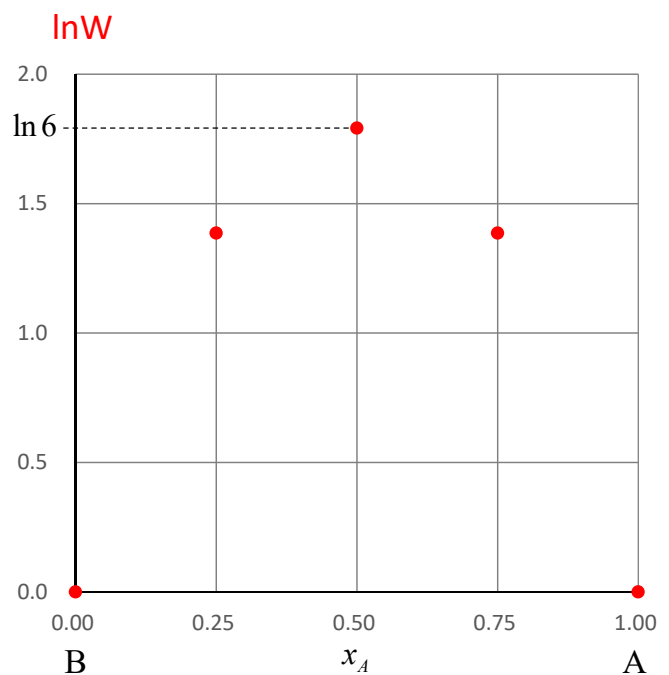
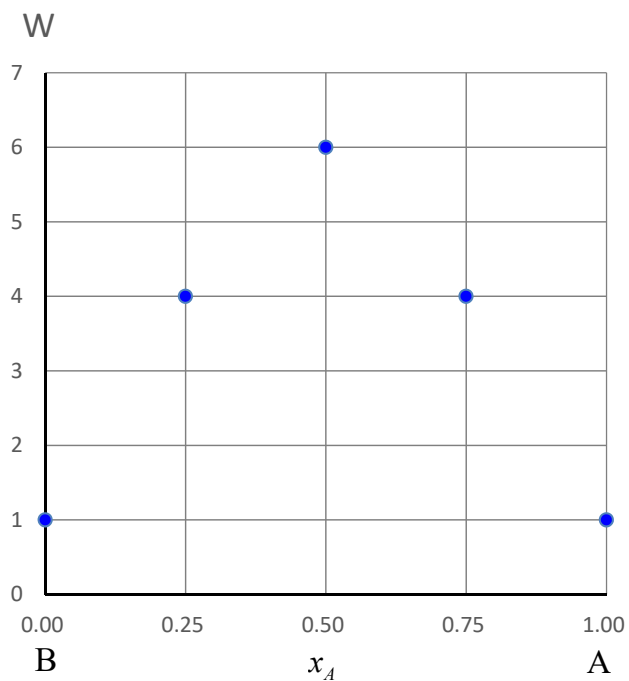
純粋な A 原子だけの場合、図 3 (a) の配列の仕方は 1 つである。

純粋な B 原子だけの場合も同じである。

しかし (b) のように A 原子 3 個と B 原子 1 個の合金の場合は 4 通りの配列方法がある。

(c) のように A 原子 2 個と B 原子 2 個の合金の場合は 6 通りの配列方法がある。

つまり 1 : 1 の組成比のときにエントロピーは最大になる。



n 個の格子点の合金で m 個の A 原子と $n-m$ 個の B 原子を配列する仕方は,

※※

$$W = \frac{n!}{m!(n-m)!} = {}_n C_m = \binom{n}{m} = \frac{n!}{m!} \quad \text{通りとなる.}$$

式(9)に代入すると, 混合のエントロピー: S_0 は,

$$S_0 = k_B \ln W = k_B \ln \left(\frac{n!}{m!(n-m)!} \right) \quad (10)$$

スターリングの公式: $\ln n! \approx n \ln n - n$ ($n \gg 1$) を用いて

$$S_0 = k_B (n \ln n - m \ln m - (n-m) \ln(n-m)) \quad (11)$$

A 原子, B 原子の原子分率をそれぞれ x_A , $x_B = 1 - x_A$ とする.

$$x_A = \frac{m}{n}, \quad x_B = \frac{n-m}{n}$$

$$\therefore S_0 = -n k_B (x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)) \quad (12)$$

1mol の場合, $N_A k_B = R = 8.3173 [\text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol})]$ として図 4 のようになる.

実際のエントロピー S は S_0 に熱エントロピーが加わる.

$$S = S_0 + \int_0^T \left(\frac{C_P}{T} \right) dT \quad (13)$$

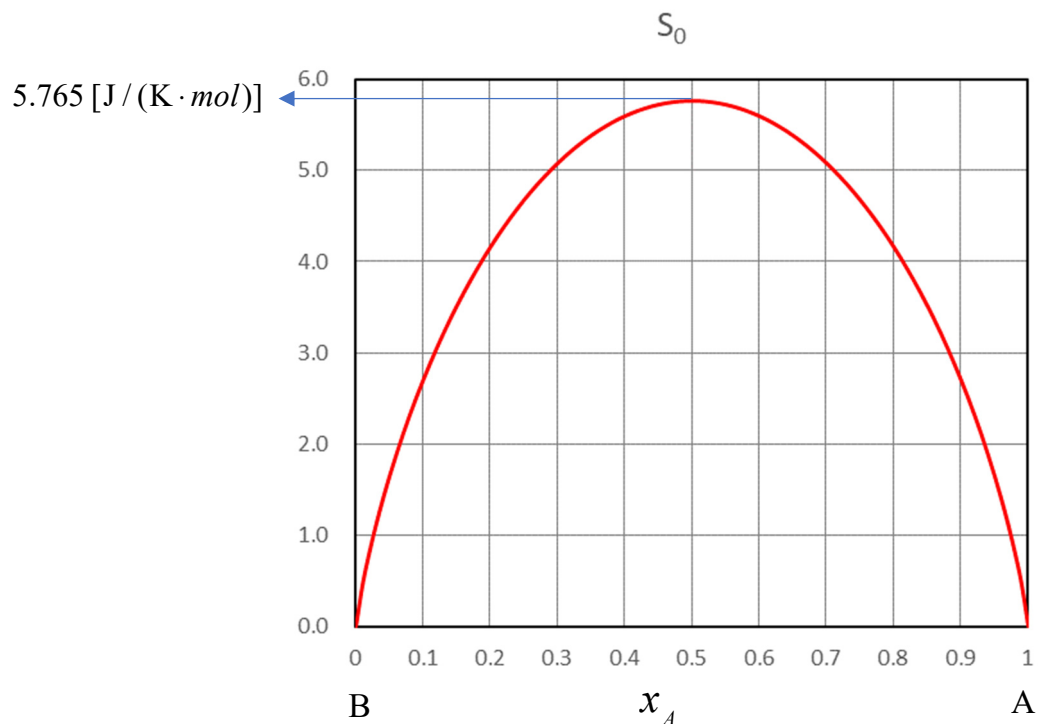


図 4

※※

$$S_0 = k_B \ln W$$

$$\begin{aligned}
 \Downarrow \leftarrow W &= \frac{n!}{m!(n-m)!} \\
 &= k_B \ln \frac{n!}{m!(n-m)!} = k_B (\ln n! - \ln m! - \ln(n-m)!) \\
 \Downarrow \leftarrow \ln n! &\simeq n \ln n - n \\
 &= k_B \{n \ln n - n - (m \ln m - m) - ((n-m) \ln(n-m) - (n-m))\} \\
 &= k_B \{n \ln n - m \ln m - (n-m) \ln(n-m)\} \\
 &= nk_B \left\{ 1 \times \ln n - \frac{m}{n} \ln m - \frac{n-m}{n} \ln(n-m) \right\} \\
 &= nk_B \left\{ \frac{m + (n-m)}{n} \times \ln n - \frac{m}{n} \ln m - \frac{n-m}{n} \ln(n-m) \right\} \\
 &= nk_B \left\{ \frac{m}{n} (\ln n - \ln m) + \frac{n-m}{n} (\ln n - \ln(n-m)) \right\} \\
 &= nk_B \left\{ \frac{m}{n} \ln \frac{n}{m} + \frac{n-m}{n} \ln \frac{n}{n-m} \right\} \\
 &= -nk_B \left\{ \frac{m}{n} \ln \frac{m}{n} + \frac{n-m}{n} \ln \frac{n-m}{n} \right\} \\
 \Downarrow \leftarrow \frac{m}{n} &= x_A, \quad \frac{n-m}{n} = 1 - x_A
 \end{aligned}$$

$$S_0 = -nk_B (x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A))$$

§ 二元合金の自由エネルギーと平衡状態

$$(1): \quad F = U - TS$$

$$(6): \quad U = U_0 + \int_0^T C_p dT = \frac{1}{2} nZ \{x_A \phi_{AA} + (1-x_A) \phi_{BB} + 2x_A(1-x_A) \phi\} + \int_0^T C_p dT, \quad \phi = \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$$

$$(13): \quad S = S_0 + \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right)_P dT = -nk_B (x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)) + \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right)_P dT$$

(6), (13)を(1)に代入して,

$$F = U_0 + nk_B T (x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)) + \boxed{\int_0^T C_p dT - T \int_0^T \left(\frac{C_p}{T} \right)_T dT} \quad (14)$$

この式の積分は x_A と T の関数である.

C_p は x_A に対してほぼ直線的に変化し, F の積分項の x_A 依存性は小さい. よって, 以下の議論では無視する.

$$(4): \quad U_0 = \frac{1}{2} nZ \{x_A \phi_{AA} + (1-x_A) \phi_{BB} + 2x_A(1-x_A) \phi\}, \quad \phi = \phi_{AB} - \frac{\phi_{AA} + \phi_{BB}}{2}$$

これを(14)に代入して,

$$\boxed{F} = U_0 - TS_0 = \boxed{\frac{nZ}{2} \{x_A \phi_{AA} + (1-x_A) \phi_{BB} + 2x_A(1-x_A) \phi\}} + \boxed{T nk_B \{x_A \ln x_A + (1-x_A) \ln(1-x_A)\}} \quad (15)$$

これを, 図5に示す.

单相状態(固溶体)の自由エネルギー F の組成 x_A 依存性は, (a), (b)のように下に凸もしくは, (c)のように二つの極小値を持つ曲線となる.

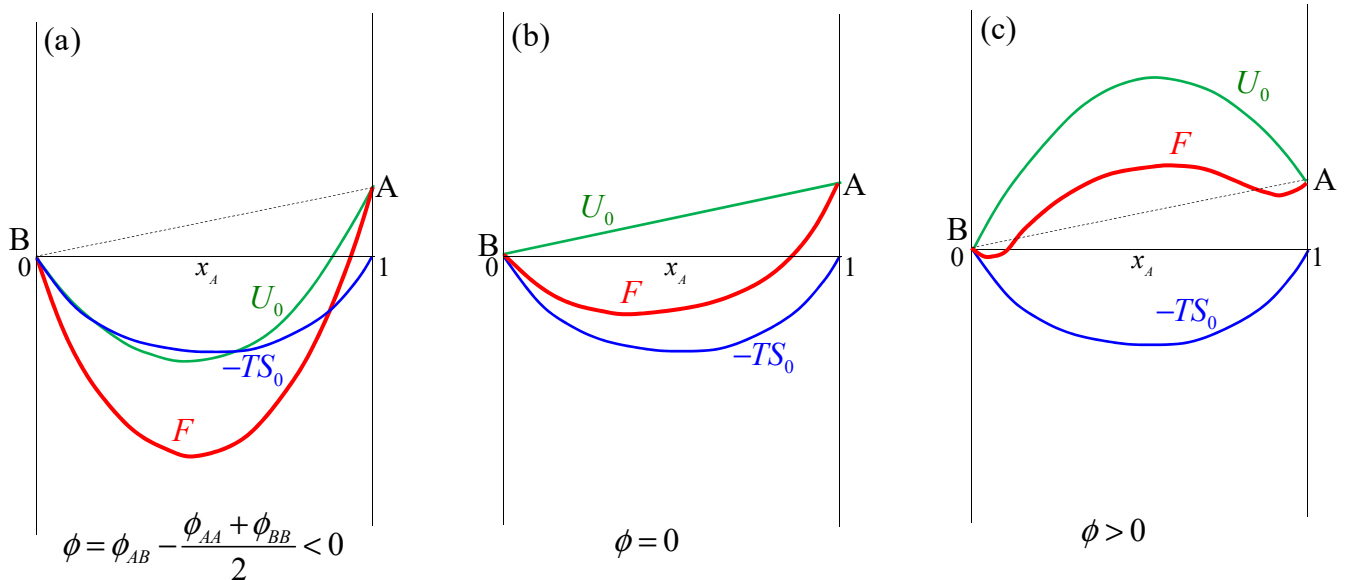


図5

§ § 多成分系の状態

§ 多成分系の状態

多成分系の状態は、下記3項を指定することで記述される。

- (1) 系に含まれる相の種類と数
- (2) 各相の存在比
- (3) 各相の組成

1成分系の場合には、(3)は自明であり、不要であった。

問題： 常温常圧で食塩と砂糖を混ぜ合わせた時、いくつの相を生じるか？

解： 2つ。

単一の相とはならない。

微視的視点で見た時、砂糖や食塩の1粒はそれぞれ小さな固相の砂糖と食塩であって、
微視的に均一な混合物ではない。この場合、系は2相共存状態にある。 //

相とは、「系に存在する化学元素が作りうる化合物の一様な混合物」である。

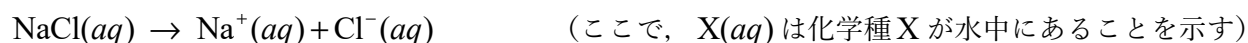
ある相の組成を表すのに必要な「成分 (component)」とは、系に含まれる構成成分 (constituent)ではなく、
相の組成を表すのに必要十分な化学的に独立な構成成分のことを指す。

1成分系では、成分＝構成成分であり、こうした区別はない。

例： 食塩水の構成成分は Na^+ 、 Cl^- 、 H_2O の3つである。

成分（＝即ち独立な構成成分）としては NaCl 、 H_2O の2つである。

Na^+ と Cl^- は、 NaCl の電離：



により生じるため、それらの数が等しいという制限があるので、

制約条件により独立な成分が1つ減ったと考えることができる。

問題： 常温常圧の条件で、水蒸気、水素、酸素の混合物の系の成分はいくつと考えるべきか？

解： 3つ。

常温常圧の条件では、 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ の反応は著しく遅く、構成成分間に従属的關係を付与することができない。もし、適当な触媒が存在する場合や、十分な高温条件下では、 H_2 、 O_2 の 2成分系と考えるほうが適切となる。 //

§ ギブスの相律

例えば、水のような純物質の気液共存線は、線状で1次元である。

3相が共存する場合は、相図上では点であり、0次元である。

熱力学的自由度： f を求めるための式（ギブスの相律）がある。

※ 熱力学的自由度とは、独立な示強変数の数のことである。

ギブスの相律

熱力学的自由度： f は、 $f = 2 + c - p$ ここで、 c ：成分数、 p ：相の数 である。

（ $2 + c = f + p$ ： Two cups make father pink. たった二杯でお父さんは桜色）

問題： 1成分系で、1相が単独で存在する場合、2相共存の場合、3相共存の場合、それぞれの自由度を求め、それらがどのような状況か説明せよ。

解： 1成分系で、

1相が単独で存在する場合

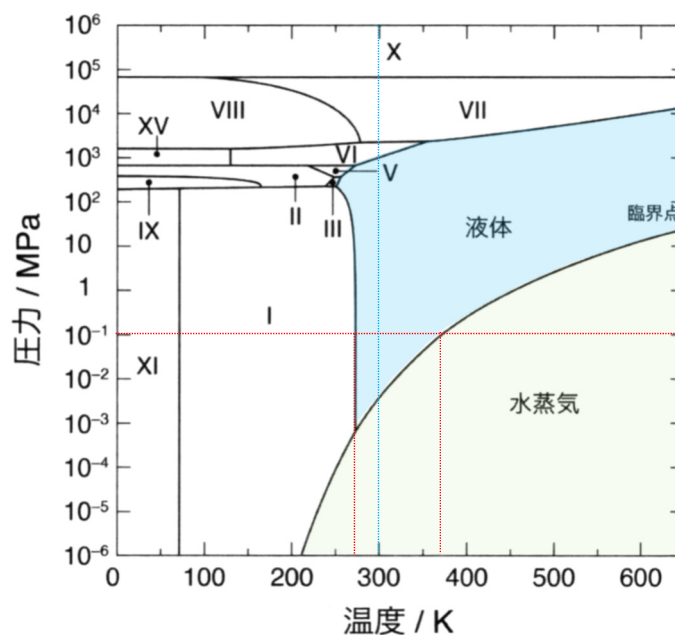
$$f = (2 + c - p) \Big|_{\substack{c=1 \\ p=1}} = 2 + 1 - 1 = 2 \rightarrow \text{圧力 } P \text{ と温度 } T \text{ を独立に変えることができる。}$$

2相共存の場合

$$f = (2 + c - p) \Big|_{\substack{c=1 \\ p=2}} = 2 + 1 - 2 = 1 \rightarrow \text{例えば温度 } T \text{ を与えると圧力は自動的に決まる。 (共存線)}$$

3相共存の場合

$$f = (2 + c - p) \Big|_{\substack{c=1 \\ p=3}} = 2 + 1 - 3 = 0 \rightarrow \text{圧力 } P \text{ も温度 } T \text{ も物質に応じた固有の値となる。 (三重点) //$$



水の状態図

§ § 二成分系

§ 二成分系での相律

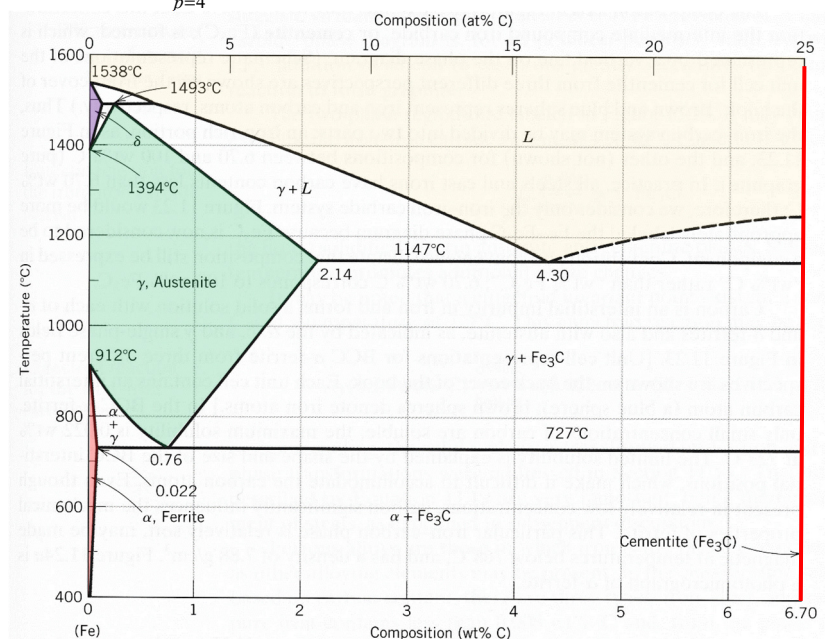
二成分系では一般に、 $f = (2 + c - p)|_{c=2} = 4 - p$ が成立する。

1 相の場合 $f = (2 + c - p)|_{c=2}^{p=1} = 3 \rightarrow$ 温度 T と圧力 P に加えて系の組成 x を独立に変更可能。

2 相共存の場合 $f = (2 + c - p)|_{c=2}^{p=2} = 2 \rightarrow$ 温度 T , 圧力 P , 系の組成 x の内 2 つの変数を独立に変更可能。

3 相共存の場合 $f = (2 + c - p)|_{c=2}^{p=3} = 1 \rightarrow$ 温度 T , 圧力 P , 系の組成 x の内 1 つの変数を独立に変更可能。

4 相共存の場合 $f = (2 + c - p)|_{c=2}^{p=4} = 0 \rightarrow$ 温度 T , 圧力 P , 系の組成 x は、物質固有の値となる。



Fe-Fe₃C 状態図 (圧力 P = 一定)

問題： 常温常圧条件で、コップの中に食塩水と、溶け残った食塩が存在している。

相律の観点から食塩水の濃度について言えることは何か？

解： 食塩水と固体食塩は 2 相共存 ($p = 2$) である。成分は NaCl, H₂O の 2 つ ($c = 2$)。

$$\therefore f = (2 + c - p)|_{c=2}^{p=2} = 2 \text{ である。}$$

しかし、常温常圧なので、 T, P で 2 つ自由度が減る。

したがって、系の組成 x に関する自由度は残っていない。系の組成 x とは食塩水の濃度である。

よって食塩水の濃度は一意に決まることになる。

このことは、飽和食塩水濃度が温度と圧力に応じて決まることに対応している。

§ 二成分系での相図

自由度は最大 3 なので、2 成分系の完全な状態図には、温度 T , 圧力 P , 系の組成 x の 3 次元座標が必要。通常は、この内 1 つを固定し、残る 2 変数の座標で表現する。次の 3 パターンがある。

- (1) 圧力 P - 組成 x 状態図
- (2) 温度 T - 組成 x 状態図
- (3) 圧力 P - 温度 T 状態図