



入門講座

材料技術者・研究者のための熱力学-1

溶液の成分活量の基準とその変換

Standard States of Activity of Solution Component and their Conversion

三木貴博

Takahiro Miki

中里英樹

Hideki Ono-Nakazato

東北大学 大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻 助手

大阪大学 大学院工学研究科
マテリアル応用工学専攻 助教授

1 はじめに

鉄鋼プロセスに多くの場面で、例えば、製鉄では鉄鉱石の還元、製鋼では脱炭・脱酸工程や精錬に化学反応が深く関与している。化学反応は平衡に向かって進み、最終的に正反応と逆反応の速度が等しい平衡状態となる。もちろん、全ての高温プロセスで、必ずしも平衡状態となるまで反応する時間的な余裕があるとは限らないが、反応容器の中で何が起きており、反応がどこに向かっているのかを把握することは、プロセスの設計・制御に不可欠である。

平衡状態を熱力学的に計算できれば、化学反応のゴール地点を最初から知ることができる。但し、そのためには、熱力学の知識が必要である。熱力学に関しては、多くの良書、教科書¹⁻⁶⁾が揃っており、詳細に説明されていることから、これらの書籍を使って知識を得ることが一番良い方法であるが、短期間で多くを理解することは簡単ではないと思われる。本講座では、熱力学に対する最初のハードルを越えていただけるよう、熱力学計算、平衡計算に最低限必要なエッセンスを抽出して紹介したい。分かりやすさを優先し、また、紙面の制限もあることから、厳密性に欠く表現、記述があることを、予めご了承ください。

2 活量とは？

熱力学計算で、重要な概念の一つが活量である。活量とは、一言でいえば、「ある相の中の成分がどれだけ反応しやすいかを表す指標」である。例えば、ある熔融A-B合金からの成分Bの蒸発反応を考えると、Bの平衡蒸気圧が高いほど反応(蒸発)しやすい、つまり、活量が高いことになる。反応のしやすさを表す活量を定量的に記述するためには、ある基準点(基準状態)を設定し、その基準点で規格化する必要がある。図1のように、基準状態として、純粋なBを選ぶ

Raoult基準(純物質基準)と合金中のB濃度が希薄な状態を基準とするHenry基準がある。活量は、「対象としている溶液A-B合金と平衡するBの蒸気圧 P_B と、基準状態でのBの蒸気圧 P_B° の比」で表すことができる。図1では、Henry基準の基準状態として1 mass % B-A合金を例として示す。但し、1 mass % Bまで、合金中B濃度とBの蒸気圧が比例関係にあるHenry則が成り立つ場合を仮定している。

活量の厳密な定義は、「対象としている溶液A-B合金と平衡するBのフガシティーと、基準状態でのBのフガシティーの比」である。フガシティーとは、理想気体でない気体が、理想気体であったならば示す仮想的な圧力のことである。ほとんどの冶金学的プロセスでは系の圧力が低いので、理想気体との差は小さいことから、フガシティーを蒸気圧と置き換えても差し支えない。

図2に、熔融A-B合金のB濃度と活量の関係を示す。Raoult基準とHenry基準では、活量が1となる状態が異なる

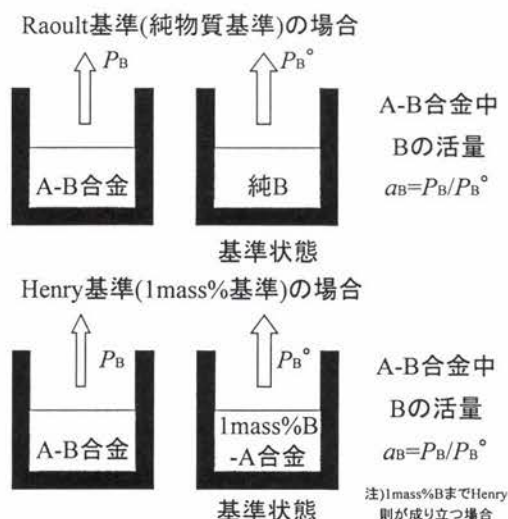


図1 Raoult基準とHenry基準(1mass%表示)の比較

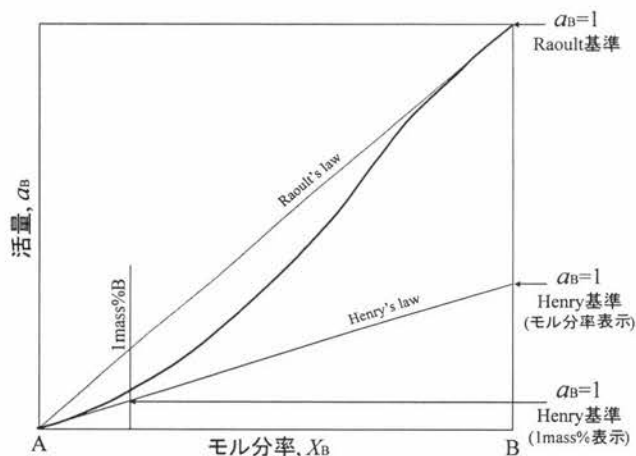


図2 活量線図を用いた活量基準の比較

ることは図からも読み取れる。Raoult 基準では、純粋な B の活量が 1 になるのに対し、Henry 基準では、図中の原点近傍の直線関係を 1 mass % B、および B のモル分率が 1 となるまで外挿した点の活量が、それぞれ 1 mass % 表示、モル分率表示で 1 となる。Raoult 基準の場合、純粋な液体 B あるいは純粋な固体 B のどちらを基準とするのかを明記する必要がある。実際に良く使用するのは、Raoult 基準と Henry 基準の 1 mass % 表示であり、モル分率表示はあまり使用しない。

同じ溶融 A-B 合金であっても、選択する基準状態が変われば、活量の値も変わる。基準状態は、使用目的に沿って選択され、対象としているのが濃厚溶液や合金であれば Raoult 基準が適しており、例えば、普通鋼の精錬を考える場合は、Fe を溶媒として考えた Henry 基準の 1 mass % 表示が使いやすい。このように、活量の基準は、使用目的に応じて使い分ける必要がある。

③ 活量係数とは？

活量係数とは、活量と濃度の関係をつなぐ係数である。図 2 から、濃厚溶液の場合 (B のモル分率が 1 近傍) は Raoult 則が成立、つまり Raoult 基準の活量は濃度 (B のモル分率) と等しい。希薄溶液の場合は Henry 則、つまり Henry 基準の活量は濃度 (B のモル分率あるいは質量 %) と等しい関係が成り立つ。しかし、Raoult 則、Henry 則が成り立たない濃度範囲では、活量と濃度は等しくない。そのため、濃度と活量を関連付けるのが活量係数である。

Raoult 基準、Henry 基準 (モル分率表示)、Henry 基準 (1 mass % 表示) の i 成分の活量を濃度、活量係数を用いて表すとそれぞれ以下の式となる。

$$a_i(R) = \gamma_i(R) X_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$a_i(H, X) = \gamma_i(H) X_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$a_i(H, \%) = f_i [\text{mass \% } i] \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $a_i(R)$ 、 $a_i(H, X)$ 、 $a_i(H, \%)$ 、 $\gamma_i(R)$ 、 $\gamma_i(H)$ 、 f_i 、 X_i は、それぞれ Raoult 基準の i 成分の活量、Henry 基準 (モル分率表示) の i 成分の活量、Henry 基準 (1 mass % 表示) の i 成分の活量、Raoult 基準の活量係数、Henry 基準 (モル分率表示) の活量係数、Henry 基準 (1 mass % 表示) の活量係数、 i 成分のモル分率である。それぞれの基準の活量係数には、以下の関係がある。

$$\lim_{X_i \rightarrow 1} \gamma_i(R) = 1 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_i(H) = 1 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\lim_{[\text{mass \% } i] \rightarrow 0} f_i = 1 \quad \dots\dots\dots (6)$$

本講座では、基準状態を明確にするために (R)、(H) 等を用いているが、通常は活量の基準を明記した上、(R)、(H) 等は省略する。

金属精錬反応では、大量の溶媒 (鉄等) に多種成分が少量ずつ溶解している多元系溶液が多い。溶媒成分 1 の中に 2, 3, 4 等多種溶質が溶解しているとき、Raoult 基準の成分 2 の活量係数の近似式として、C. Wagner⁷⁾ は、温度・圧力が一定のもとで、以下のような関係式を提案している。

$$\ln \gamma_2(R) = \ln \gamma_2^\circ + \epsilon_2^2 X_2 + \epsilon_2^3 X_3 + \epsilon_2^4 X_4 + \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 γ_2° 、 ϵ_2^j はそれぞれ、Raoult 基準の無限希薄溶液における成分 2 の活量係数、成分 2 の活量係数に及ぼす成分 j の影響を表す相互作用母係数である。同様に、Henry 基準 (1 mass % 表示) の活量係数を濃度関数で表すと、以下の式が得られる。

$$\log f_2 = e_2^2 [\text{mass \% } 2] + e_2^3 [\text{mass \% } 3] + e_2^4 [\text{mass \% } 4] + \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 e_2^j は、成分 2 の活量係数に及ぼす成分 j の影響を表す相互作用助係数である。(8) 式において、(7) 式の γ_2° に相当する項は、(6) 式より 0 となり必要ないことがわかる。相互作用母係数 ϵ_i^j 、相互作用助係数 e_i^j には、以下の関係が成り立つ⁸⁾。

$$\epsilon_i^j = e_j^i \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\epsilon_i^i = 230 \frac{M_i}{M} e_i^i + \frac{M_i - M_j}{M_i} \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで、 M 、 M_i 、 M_j はそれぞれ溶媒、成分 i 、 j の分子量で

ある。

活量係数を濃度関数として表すことができるので便利であり、平衡計算の際に良く用いられるが、(7)、(8) 式は希薄溶液の近似式であるので、溶質濃度が高い場合には適用できないことに注意しなくてはならない。

4 活量基準の変換

既に述べたように、活量の基準としてはRaoult 基準、Henry 基準のモル分率表示、Henry 基準の1 mass %表示があげられる。温度、組成が一定であれば、溶融A-B 合金と平衡するBの蒸気圧も一定である。しかし、溶融A-B 合金の成分Bの活量の値は、基準状態の取り方によって変化してしまう。よって、必要に応じて活量基準の変換を行う必要がある。

ここで、化学ポテンシャル（部分モルギブス自由エネルギー）を導入して、活量基準の変換を行う。化学ポテンシャルの定義、説明を限られた紙面で行うのは簡単ではないため、文献を参照していただきたいが、「温度、圧力、他の各成分のモル数が一定で非常に多い条件で、ある成分を1モル導入した際の自由エネルギーの変化量」であり、活量の基準状態に依存しない。また、化学ポテンシャル（部分モルギブス自由エネルギー）には、次式の関係があり、平衡状態においては、各相中で全ての成分の化学ポテンシャル（部分モルギブス自由エネルギー）が等しい。

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln a_i \quad \cdots (11)$$

ここで、 $\bar{G}_i$ は*i*成分の部分モルギブス自由エネルギー、 G_i° は基準状態における*i*成分のギブス自由エネルギー、*R*は気体定数、*T*は絶対温度である。Raoult 基準、Henry 基準（モル分率表示）、Henry 基準（1 mass %表示）を用いた場合の*i*成分の部分モルギブス自由エネルギーは以下の3式で表せる。

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &= G_i^\circ(R) + RT \ln a_i(R) \\ &= G_i^\circ(R) + RT \ln \gamma_i(R) + RT \ln X_i \quad \cdots (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &= G_i^\circ(H, X) + RT \ln a_i(H, X) \\ &= G_i^\circ(H, X) + RT \ln \gamma_i(H, X) + RT \ln X_i \quad \cdots (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_i &= G_i^\circ(H, \%) + RT \ln a_i(H, \%) \\ &= G_i^\circ(H, \%) + RT \ln f_i + RT \ln [\text{mass \% } i] \quad \cdots (14) \end{aligned}$$

(12) - (14) 式の左辺は全て、共通で等しい。(12)、(13) 式を組み合わせると、以下の式が得られる。

$$G_i^\circ(H, X) - G_i^\circ(R) = RT \ln \gamma_i(R) - RT \ln \gamma_i(H, X) \quad \cdots (15)$$

(15) 式の左辺は、Raoult 基準、Henry 基準（モル分率表示）での*i*成分のギブス自由エネルギーの差であり、次式の反応のギブス自由エネルギー変化（ $\Delta G_i^\circ(R \rightarrow H, X)$ ）に相当する。

$$i(R) = i(H, X) \quad \cdots (16)$$

(15) 式左辺の基準状態における*i*成分のギブス自由エネルギーの差は、溶液組成に関係しない定数であるので、*i*が希薄な場合について考えると、

$$\lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_i(R) = \gamma_i^\circ, \quad \lim_{X_i \rightarrow 0} \gamma_i(H, X) = 1$$

の関係から次式が得られる。

$$\Delta G_i^\circ(R \rightarrow H, X) = G_i^\circ(H, X) - G_i^\circ(R) = RT \ln \gamma_i^\circ \quad \cdots (17)$$

同様に、(12) - (14) 式から以下の関係を導出することができる。

$$i(H, X) = i(H, \%) \quad \cdots (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_i^\circ(H, X \rightarrow H, \%) &= G_i^\circ(H, \%) - G_i^\circ(H, X) \\ &= \lim_{X_i \rightarrow 0} (RT \ln \gamma_i(H, X) + RT \ln X_i - RT \ln f_i \\ &\quad - RT \ln [\text{mass \% } i]) \\ &= RT \ln 1 + RT \ln X_i - RT \ln 1 - RT \ln \frac{100X_i M_i}{M} \\ &= RT \ln \frac{M}{100M_i} \quad \cdots (19) \end{aligned}$$

$$i(R) = i(H, \%) \quad \cdots (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_i^\circ(R \rightarrow H, \%) &= G_i^\circ(H, \%) - G_i^\circ(R) \\ &= (G_i^\circ(H, \%) - G_i^\circ(H, X)) + (G_i^\circ(H, X) - G_i^\circ(R)) \\ &= \Delta G_i^\circ(H, X \rightarrow H, \%) + \Delta G_i^\circ(R \rightarrow H, X) \\ &= RT \ln \gamma_i^\circ + RT \ln \frac{M}{100M_i} \\ &= RT \ln \frac{\gamma_i^\circ M}{100M_i} \quad \cdots (21) \end{aligned}$$

(16) - (21) 式を用いることで、活量の基準状態の変換を行うことができる。

5 化学平衡の計算例

前章で、活量の基準状態を変換する際に必要な自由エネルギー変化の関係を導くことができた。ここでは、実際に活量の基準を考えながら、例を用いて化学平衡の計算を行う。

化学平衡の計算を行うためには、まず反応のギブス自由エ

エネルギー変化と平衡定数の関係を用いる必要がある。(22)式に示す反応式の平衡定数は、(23)式で表せる。



$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad \dots\dots\dots (23)$$

気体を含む反応の場合は活量のかわりに分圧を用いる。平衡状態では、(22)式のギブス自由エネルギー変化と平衡定数 K の間には以下の関係が成立する。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \dots\dots\dots (24)$$

以上の関係を用いて、以下の例題を解いてみる。

(例題)

SiO_2 をつばに Fe を入れ 1800K 一定に保持した炉内に装入したところ、Fe 中 Si 濃度が 0.5 mass % となり平衡した。このときの炉内の平衡酸素分圧を次の2通りの方法で求めよ。

(1) Fe 中 Si に対して Raoult 基準の活量を用いて計算する。

(2) Fe 中 Si に対して Henry 基準 (1 mass % 表示) の活量を用いて計算する。

ただし、 $\gamma_{\text{Si}} = 0.0008$ 、 $M_{\text{Fe}} = 56$ 、 $M_{\text{Si}} = 28$ とし、 $\text{Si(l)} + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SiO}_2(\text{s})$ のギブス自由エネルギー変化として $\Delta G^\circ = -557800$ (J/mol) を用いる。また、Fe 中の溶質成分間の相互作用は無視できるとする。

(解答例)

(1) Raoult 基準の活量を用いて計算

反応式、ギブス自由エネルギー変化、平衡定数 K は、それぞれ次式で表せる。



$$\Delta G^\circ = -557800 \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} P_{\text{O}_2}} \quad \dots\dots\dots (27)$$

よって、ギブス自由エネルギー変化 ΔG° は (28) 式、平衡酸素分圧は (29) 式で表せる。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} P_{\text{O}_2}} \quad \dots\dots\dots (28)$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}}} \exp \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (29)$$

SiO_2 をつばを用いていることから、 SiO_2 の活量を 1 とおく

ことができ、Si の活量を活量係数とモル分率で置き換えると (30) 式が得られる。Fe 中の溶質成分間の相互作用は無視できる、つまり、本例題中では Si の活量係数は変化しないとできるので、 γ_{Si}° を用いることができる。

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{\gamma_{\text{Si}}^\circ X_{\text{Si}}} \exp \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad \dots\dots\dots (30)$$

また、Fe 中 Si のモル分率は、以下のように計算できる。

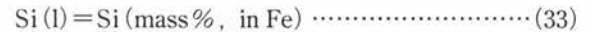
$$X_{\text{Si}} \approx \frac{[\text{mass \% Si}] M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{Si}}} = \frac{0.5 \cdot 56}{100 \cdot 28} = 0.010 \quad \dots\dots\dots (31)$$

よって、平衡酸素分圧は以下の通りである。

$$P_{\text{O}_2} = \frac{1}{0.0008 \cdot 0.010} \exp \left(\frac{-557800}{8.314 \cdot 1800} \right) = 8.1 \times 10^{-12} \text{ (atm)} \quad \dots\dots\dots (32)$$

(2) Henry 基準 (1 mass % 表示) の活量を用いて計算

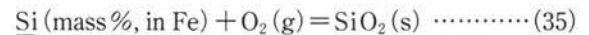
まず Fe 中 Si の活量に関して、Raoult 基準から Henry 基準 (1 mass % 表示) への変換を行う。次式の反応のギブス自由エネルギー変化は、(21) 式を用いて以下のように計算できる。



$$\Delta G^\circ (\text{R} \rightarrow \text{H, \%})$$

$$\begin{aligned} &= RT \ln \frac{\gamma_{\text{Si}}^\circ M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{Si}}} \\ &= 8.314 \cdot 1800 \cdot \ln \frac{0.0008 \cdot 56}{100 \cdot 28} = -165300 \text{ (J/mol)} \\ &\dots\dots\dots (34) \end{aligned}$$

(25)、(26)、(33)、(34) 式より、以下の関係が得られる。



$$\Delta G^\circ = -557800 - (-165300) = -392500 \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots (36)$$

SiO_2 の活量は 1 であり、また、溶質成分間の相互作用は無視できるので、 $f_{\text{Si}} = 1$ とおける。したがって、ギブス自由エネルギー変化は (37) 式で表せる。

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}}{f_{\text{Si}} [\text{mass \% Si}] P_{\text{O}_2}} \\ &= -RT \ln \frac{1}{[\text{mass \% Si}] P_{\text{O}_2}} \dots\dots\dots (37)\end{aligned}$$

よって、平衡酸素分圧は以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}P_{\text{O}_2} &= \frac{1}{[\text{mass \% Si}]} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \\ &= \frac{1}{0.5} \exp\left(\frac{-392500}{8.314 \cdot 1800}\right) = 8.1 \times 10^{-12} \text{ (atm)} \\ &\dots\dots\dots (38)\end{aligned}$$

当然ながら、Raoult 基準、Henry 基準 (1 mass % 表示) の活量のいずれを用いても、同じ平衡酸素分圧が得られる。これらの計算の対比から、溶質成分間の相互作用が無視できる場合では、あらかじめ Henry 基準 (1 mass % 表示) でギブス自由エネルギー変化を与えることで、活量係数を考慮せずに質量濃度を直接代入して計算ができることがわかる。

まとめると、平衡計算は以下の手順で行う。

- 1) 反応に関係する成分の活量基準を確認し、反応式を立てる。
- 2) 反応のギブス自由エネルギー変化を計算する。その際、活量基準の変換が必要ならば、それも考慮する。
- 3) 反応のギブス自由エネルギー変化から平衡定数を計算し、反応に関わる成分の活量 (分圧) との関係式を求める。
- 4) 活量を、活量係数と濃度で置き換えて、目的の値を導出する。希薄溶液で溶質成分間の相互作用が無視できない場合、活量係数を補正する相互作用母係数または相互作用助係数を用いる。

6 おわりに

熱力学は、式が多く、難解で、とっつきにくいイメージがあり、なかなか最初のハードルを越えることが難しい。また、大学の授業で教える機会も減っており、非常に重要な学問分野であるにも関わらず、実際に熱力学を使いこなせる技術者、

研究者が減っていることに強い危機感を抱いている方も少なくないと思われる。しかし、高温反応プロセスにおける多くの問題を解決する際、熱力学という折角のツールを有効に使わないのはもったいない。

熱力学の多くの教科書は、熱力学関数や熱力学法則等の基礎から説明し、後半部分でようやく熱力学計算に必要な説明が始まる。熱力学をはじめて勉強する場合は、前半部分で力尽きてしまう方も多いと思われる。前半部分はもちろん非常に重要であるが、まず、後半から読み、実際に例題を解くところからスタートし、その後に、前半部分に取り組んだ方が、全体像を早くとらえやすいと思う。例えば、筆者らが授業で使用している市販の問題集²⁾を例に取れば、Ⅲ.9の「気体を含む反応」からスタートして、適宜、前半部分に戻りながら学ぶ方が効率的である。もちろん、異論のある方も多いと思うが、最初に抽象的な事柄に取り組むよりも、具体的に熱力学計算を先に学ぶ方が実践的で効果があると感じている。熱力学に関しても、「習うより、慣れろ」が通用する。

参考文献

- 1) D.R. Gaskell : Introduction of Metallurgical Thermodynamics, Taylor & Francis Inc, (1981)
- 2) 早稲田嘉夫 : 熱力学 新版, アグネ技術センター, (1999)
- 3) C.H.P. Lupis : Chemical Thermodynamics of Materials, Elsevier, (1983)
- 4) 金属物理化学 金属化学入門シリーズ, 日本金属学会編, (1996)
- 5) D.L. Johnson, G.B. Stracher, 井口泰孝, 岩瀬正則, 金児絃征, 泰松齊 : 材料科学のための熱力学入門—ループ解析による解法, 講談社, (1998)
- 6) D.V. Ragone : Thermodynamics of Materials, Vol. 1, John Wiley & Sons Inc., (1994)
- 7) C. Wagner : Thermodynamics of Alloys, Addison Wesley Pub Co. Inc., (1952)
- 8) C.H.P. Lupis and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 257.

(2005年11月1日受付)