製銅に関する物理化學的研究* (第 5 報) 熔銅と硫化水素、 水素混合瓦斯との平衡に関する統計熱力學的解析

柳 橋 哲 夫**

Tetsuo Yagihashi: Physico-Chemical Investigation of Copper Smelting (5th Report). Statistical-thermodynamical Analysis on the Equilibrium Relations in the System of Molten Copper and Gas-mixtures of H_2S and H_2 . Assuming that the liquid state of copper is quasicrystalline and the gas atoms dissolved are situated interstitially in the vacant positions of the lattice, the theoretical formulae on the equilibrium between H_2S - H_2 gas mixture and sulphur in molten copper has been derived by the statistical thermodynamical method. Next, for comparing with the experimental data obtained by the author, the values of some unknown constants $\mathcal{V}_S$, $\mathcal{V}_{SS}$, $\mathcal{V}_H$ in theoretical formulae, which correspond to the interaction energy between S-Cu and S-S pairs and the vibrational characteristic temperature of sulphur atom in molten copper have been determined numerically. So, when these values are substituted into the theoretical formulae, the following semi-theoretical equations can be obtained:

$$\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} = \frac{-1665.9}{T} - 0.206 - \frac{x}{1-x} \cdot \frac{37666}{T}$$

$$\log P_{H_2S} \cdot \frac{\{1-2(x+y)\}^3}{xy^2} = \frac{7209}{T} + 9.05 - \frac{x}{1-x-y} \cdot \frac{37666}{T}$$

in which, x and y are the atomic concentration of sulphur and hydrogen in molten copper respectively.

(Received May 25, 1963)

I. 緒 言

銅精錬に重要な役割をなしている亜硫酸瓦斯と熔銅中の酸素と硫黄の反応機構は直接解析することは不可能であり、またその測定結果にも幾多の疑問の點がある。この問題を充分に解析するには熔銅中における溶質元素である酸素および硫黄の各々の挙動が明瞭に把握されねばならない。酸素の問題は第2報で詳細な報告を行つた一方硫黄の問題については数人の研究者によつて報告されているが、すべて稀薄溶液として取扱ひその熱力學的解析にも疑問の點が多い。そこで著者は前報告⁽¹⁾による測定結果から次ぎのような結論を得た。すなわち P_{H_2S}/P_{H_2} と熔銅中の硫黄含量との関係は直線関係を示さず、直線からの明瞭な背違が認められ、いわゆる非理想溶液の現象であつて熔銅中の硫黄-硫黄原子間には相互作用として吸引力が存在することである。このような凝縮系の反応を取扱う場合には、従来は氣相反應における化學方程式と同じ考え方で熱力學的に解析している。しかしこの方法は不合理であると、もにごく狭い範囲に限定され、特に非理想溶液の場合の溶質原子間の相互作用については充分満足出来る表現を行うことが出来ない。そこで著者は統計熱力學的方法によつてこの反應の解析を行つた。すなわち氣體素と凝縮系の自由エネルギーの和が與えられた條件で最低の時平衡が成立すること、この場合熔銅の状態は quasi-crystall の構造を存するもの

と假定し、溶質原子はその格子間に侵入型に位置するものとして分配函數を求めて平衡關係式を導いた。次に測定値と比較對照して理論式における基本常數を決定した。この常數を用いて銅の精錬温度範囲でかつ熔銅へその硫黄の溶解限まで適用される半實驗半理論式を提示することが出来た。

II. 理論的考察

熔銅中に水素と硫化水素の混和ガスを任意の割合で通じた場合にはガス相においては次ぎのような分解反應を起して熔銅に溶解するものと考えられる

この反應を化學ポテンシャルをもつて表わすと

$$\mu_S^G = \frac{1}{2} \mu_{S_2}^G = \mu_{H_2S}^G - \mu_{H_2}^G \quad \mu_H^G = \frac{1}{2} \mu_{H_2}^G$$

ここで μ_S^G , μ_H^G は原子狀の硫黄および水素の化學ポテンシャルで $\mu_{H_2S}^G$, $\mu_{H_2}^G$, $\mu_{S_2}^G$ は各々硫化水素、水素、硫黄分子の化學ポテンシャルである。次に化學ポテンシャルと絶體活量の間には $\lambda = e^{-\frac{\mu}{RT}}$ の關係があるので (1) 式の反應は次式でもあらわすことが出来る。

$$\lambda_S^G = [\lambda_{S_2}^G]^{1/2} = \frac{\lambda_{H_2S}^G}{\lambda_{H_2}^G}, \quad \lambda_H^G = [\lambda_{H_2}^G]^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

上式において瓦斯相中の H_2S , H_2 分子 1 個ずつの分配函數が知られているので、各分子の絶體活量の値が求められるので λ_S^G , λ_H^G の値は計算出来る。

次に熔銅中に溶解した水素と硫黄原子の構造については、最近の研究によると金屬の熔融状態においては固體の

** 東北大學金屬材料研究所

* 1953 年 4 月本會東京大會にて發表

(1) 著者, 本誌, 17 (1953), 491.

状態と本質的に違つた状態ではなく、準結晶構造を作つて
いるものと考えられる。ただ固體と違ふ點は金屬原子と溶
質原子間の相互作用エネルギーが異なること、金屬原子
と溶質原子とが結合して振動する場合の特性温度が異なるも
のと考えられる。以上の考えのもとに溶質原子はすべて熔
銅の準結晶體中に侵入型に配列するものとして熔銅中の硫
黄と水素の絶對活量 λ_S^L, λ_H^L の値を統計力學的に濃度と温
度の函数として求められる。今ガス相中の硫化水素と水素の
混合ガスと熔銅が平衡状態になつた場合には次ぎの關係が
成立する。

$$\lambda_S^L = \lambda_S^G, \quad \lambda_H^L = \lambda_H^G \quad \dots\dots\dots (3)$$

そこで (3) 式に以上の値を各々代入すると次ぎのような
平衡關係式が導き出される(2)。

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \frac{x}{1-2(x+y)} \cdot e^{\frac{\Psi_S - (X_{H_2S} - X_{H_2})}{kT}} \cdot T^{-\frac{5}{2}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) \cdot \frac{B_{H_2S}}{B_{H_2}} \cdot \frac{\theta}{j_S} \cdot e^{\left\{ \frac{2}{1-x-y} \left(x \frac{\varphi_{SS}}{kT} + y \frac{\varphi_{SH}}{kT} \right) \right\}} \cdot \pi_v \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$P_{H_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{y}{1-2(x+y)} \cdot e^{\frac{\Psi_H - 1/2 X_{H_2}}{kT}} \cdot T^{-\frac{5}{4}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^{-\frac{1}{2}} \cdot B_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\theta_H^3}{j_H} \cdot e^{\left\{ \frac{2}{1-x-y} \left(x \frac{\varphi_{SH}}{kT} + y \frac{\varphi_{HH}}{kT} \right) \right\}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

上式において

$$B_{H_2S} = \frac{(2\pi m_{H_2S}) \cdot k^{2/5}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 (2\pi k)^{2/3} (I_A I_B I_C)}{h^3} \cdot \frac{\varepsilon_{H_2S}}{2}$$

$$B_{H_2} = \frac{(2\pi m_{H_2})^{2/3} \cdot k^{5/2}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 \cdot I \cdot k}{h^2} \cdot \frac{\varepsilon_{H_2}}{2}$$

$$x = \frac{N_S}{N_{Cu} + N_S + N_H}, \quad y = \frac{N_H}{N_{Cu} + N_S + N_H}$$

こゝで x, y は熔銅中の硫黄と水素の原子濃度であり
 N_{Cu}, N_S, N_H は各々熔銅中の銅、硫黄水素の原子の数を
示す。 P_{H_2S}, P_{H_2} は硫化水素と水素の分壓、 θ_v, θ は硫化
水素と水素分子の振動に關する特性温度 X_{H_2S}, X_{H_2} は硫化
水素水素分子のポテンシャルエネルギーでその値は解離エ
ネルギーによつて示される。 k はボルツマン恒數、 T は絶
體温度、 Ψ_S, Ψ_H は熔銅中の硫黄、水素原子を取囲む銅原
子の相互作用エネルギー $\varphi_{SS}, \varphi_{SH}, \varphi_{HH}$ は熔銅中におけ
る S-S, S-H, H-H, 原子間の相互作用エネルギーの
寄與を示す。 $\varepsilon_S, \varepsilon_H$ は熔銅中の硫黄と水素の特性温
度、 j_S, j_H は硫黄と水素原子の最低電子状態の重價、 m_{H_2S} 、
 m_{H_2} は硫化水素、水素分子の分子量、 I_A, I_B, I_C と I は硫
化水素と水素分子の迴轉の慣性能率、 $\varepsilon_{H_2S}, \varepsilon_{H_2}$ はガス相中
における硫化水素と水素分子の最低電子状態の重價であ
る。次ぎに (4) 式と (5) 式の兩邊の對數を取り整頓す
ると、

$$\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2(x+y)}{x} = \frac{\Psi_S - (X_{H_2S} - X_{H_2})}{kT} + \log T^{-5/2} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right) + \log \frac{B_{H_2S}}{B_{H_2}} \cdot \frac{\theta}{j_S} + \frac{2}{1-x-y} \left(x \frac{\varphi_{SS}}{kT} + y \frac{\varphi_{SH}}{kT} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\log P_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1-2(x+y)}{y} = \frac{\Psi_H - 1/2 X_{H_2}}{kT} + \log T^{-5/4} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)^{-1/2} + \log B_{H_2}^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\theta_H^3}{j_H} + \frac{2}{1-x-y} \left(x \frac{\varphi_{SH}}{kT} + y \frac{\varphi_{HH}}{kT} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

上式は温度と濃度によつて示される函数式で、反應の平
衡點を示すもので、一般に熱力學的に導かれた平衡恒數と
は意味を異にしている。

III. 理論式に對する實驗結果の検討

1. 熔銅中における硫黄原子間 の相互作用の寄與について

統計熱力學的考察による理論式と著者の測定結果との比
較検討を行つた。まず前報告の Fig. 1⁽¹⁾ に示されるよう

Fig. 1 Relation between $\log P_{H_2S}/P_{H_2}$

$\frac{1-2x}{x}$ and $\frac{2x}{1-x}$ at Various Temperatures.

に硫黄濃度の増加とともに明瞭に直線關係からの脊違が認
められ、前研究者⁽³⁾の報告によるような稀薄溶液の理論は
成立しないことがわかる。すなわち熔銅中の硫黄原子間
には吸引力が存在することが認められる。この相互作用を示
す力について考察する。まず(6)式において水素の値は硫黄
の濃度に比較して非常に小さいので次ぎの條件が成立す
る。

$$x > y, \quad \frac{2x}{1-x-y} \varphi_{SS} \doteq \frac{2x}{1-x} \varphi_{SS}, \text{ また } x \frac{\varphi_{SS}}{kT} \text{ に對し}$$

$$y \frac{\varphi_{SH}}{kT} \text{ は無視される。}$$

以上の條件から (6) 式は

(2) 竹内、本誌, 14 (1950), 1950 年 9 月本會北海道大
會に發表、熔鐵中の硫黄の活動度について。

$$\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} = \log A \cdot B + \frac{2x}{1-x} \frac{\varphi_{SS}}{kT} \dots (8)$$

$$\text{ここで } A(T) = \left(\frac{eS}{T}\right)^3 \cdot \frac{1}{f_S} e^{\frac{\varphi_S}{kT}}, \quad B(T) = T^{1/2}$$

$$\times \frac{\left(1 - e^{-\frac{v}{T}}\right)}{v \left(1 - e^{-\frac{\theta v}{T}}\right)} \cdot \frac{B_{H_2S}}{B_{H_2}} \cdot e^{-\frac{(\chi_{H_2S} - \chi_{H_2})}{kT}}$$

(8) 式に従つて $\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x}$ の値に對し $\frac{2x}{1-x}$ の

値の關係を計算した結果は、前報告の Table 1(4) の 7 行目と 9 行目に掲げられそれを圖示したのが Fig. 1 である。縦軸の値はいわゆる平衡恒數であるが稀薄溶液の場合には溫度を指定した時に圖の破線で示す直線上に硫黃濃度に無關係に存在しなければならない。ところが著者の測定結果は濃度の増加とともに平衡恒數の値が減少しておることが認められる。すなわち溫度とともに濃度によつて變化することがわかる。次に 1150° の著者の値を代表する直線の傾斜より φ_{SS}/kT の値、およびこの直線が縦軸を切る點より $\log A \cdot B$ の値が各々決定される。

$$\varphi_{SS}/kT = -13.235, \quad \log A \cdot B = -1.375.$$

$$\varphi_{SS} = -37666 \text{ cal/mol.}$$

以上の結果を標準にして 1100°, 1200°, 1250° の各溫度について次のような値が得られた。

Table 1 Estimated Values of φ_{SS}/kT and $\log A \cdot B$ at Various Temperatures.

Temperature	T_K	$1/T \times 10^5$	φ_{SS}/kT	$\log A \cdot B$ (cal)	φ_{SS}
1100°	1373	72.82	-13.716	-1.419	3766 cal/mol
1150°	1423	70.2	-13.235	-1.375	
1200°	1473	67.88	-12.785	-1.336	
1250°	1523	65.65	-12.365	-1.299	

次に (8) 式に對して $\left[\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} \right]_{x \rightarrow 0} = A \cdot B$ を活動度の標準状態に取ると、熔銅中の硫黃の活動係數 f_S は次式で示される。

$$f_S = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} \cdot \left[\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1}{x} \right]_{x \rightarrow 0}^{-1} = \frac{1}{1-2x} \cdot e^{\frac{2x}{1-x} \frac{\varphi_{SS}}{kT}} \dots (9)$$

上記の活動係數 f_S と熔銅中の硫黃含量の關係を圖示したものが Fig. 2 である。活動係數は硫黃濃度の増加とともに減少し、溫度の上昇につれてその割合が小さくなっている。たゞし溫度の影響は非常に小さいように思われる。以上の結果から S-S 原子間の相互作用がこの活動係數から判斷される。

2. 溶質原子間の相互作用無き場合の解析

(6) 式で溶質原子間の相互作用が無視される場合には

(3) 梅津, 日本鑛業會誌, 66 (1950) 337; 須藤, Sci. Rep. T. U. (1950), A 2519; 平社, 田中, The Memoris of the Faculty of Eng. Hokkaido Univ., 9 (1952), No. 2125.

(4) 柳橋, 本誌, 17 (1953), 485.

Fig. 2 Relation between Activity Coefficient f_S and Sulphur Concentration at Various Temperatures.

$$\frac{2}{1-x-y} \left(x \frac{\varphi_{SS}}{kT} + y \frac{\varphi_{SH}}{kT} \right) = 0$$

従つて (6) 式は次のようになる。

$$\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2(x+y)}{x} = \frac{\varphi_S - (\chi_{H_2S} - \chi_{H_2})}{kT} + \log T^{-5/2} \frac{(1 - e^{-\frac{\theta}{T}})}{\pi v (1 - e^{-\frac{\theta v}{T}})} + \log \frac{B_{H_2S}}{B_{H_2}} \cdot \frac{\theta^S}{f_S} \dots (10)$$

上式の右邊は (8) 式における $\log A \cdot B$ に相當するものである。すなわち Fig. 1 において各直線が縦軸を切る點を示す。Fig. 3 は相互作用無き場合の平衡恒數 $\log A \cdot B$

Fig. 3 Relation $\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x}$, $\log A \cdot B$ and Reciprocal of Temperature.

と相互作用も含めた平衡點の値 $\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x}$ と $1/T$ の關係を圖示したものである。⊗印は $\log A \cdot B$ の値を示し、⊙印は相互作用の含まれた實測値である。○印は 1115° における須藤氏の結果で参考のために $\log A \cdot B$ の値を求めてみたが大體著者の得た直線上に乗ることが認められた。前研究者⁽³⁾は側定結果から稀薄溶液と考え、各溫度における平衡恒數の實測値の平均を取つて溫度函數式を導いている。一應その結果から計算した値が破線で示され、かなりの相違が認められる。従つて熔銅中の硫黃濃度によつて

平衡恒数がこのように広い範囲にわたって変化する場合に、その平均をとることは、無意味と考えられる。次ぎに $\log A \cdot B$ の値は、大體直線上にあるので次ぎの温度函数式を導いた。

$$\log A \cdot B = \frac{-165.9}{T} - 0.206 \quad \dots\dots\dots (11)$$

(10) 式の第二項については $\theta = 6100$, θ_v は $\theta_1 = 3760$, $\theta_2 = 3740$, $\theta_3 = 1770^{(5)}$ の値が分光學的に測定されているので、1090~1350°の製銅温度範囲では Fig. 4 の 1 の直線であ

Fig. 4 Relation between $\log T^{-5/2} \frac{(1 - e^{-\theta/T})}{\pi v (1 - e^{-\theta_v/T})}$, $\log T^{-5/2} \pi v (1 - e^{-\theta_v/T})^{-1}$ and Reciprocal of Temperature.

示されるように直線になる。その温度函数式は次式で示される。

$$\log T^{-5/2} \frac{(1 - e^{-\theta/T})}{\pi v (1 - e^{-\theta_v/T})} = \frac{2391}{T} - 19.359 \dots\dots (12)$$

次ぎに (10) 式の第一項における χ_{H_2S} , χ_{H_2} は硫化水素分子の解離エネルギーで與えられるから、

$$\chi_{H_2S} - \chi_{H_2} = -(173.82 - 102.9) = -70.920 \text{ kcal/mol}$$

第三項目の

$$\log \frac{B_{H_2S}}{B_{H_2}} = i_{H_2S} - i_{H_2} = -2.068 + 7.761 = 5.693^{(6)}.$$

こゝで i_{H_2S} , i_{H_2} は硫化水素および水素の化學恒数である。従つて (10) 式に (11) 式と (12) 式と上記の数値を代入すると、

$$\frac{\Psi_S - (\chi_{H_2S} - \chi_{H_2})}{kT} + \frac{2391}{T} - 19.359 + \log \frac{B_{H_2S}}{B_{H_2}} \cdot \frac{\theta_S^3}{j_S} = \frac{-1665.9}{T} - 0.206 \dots\dots\dots (13)$$

(13) 式の温度に依存する項と依存しない項から、次ぎのような未知常数の値を決定することが出来る。

(5) Moelwyn-Hughe, *Physical Chemistry*, (1940).

(6) Fowler & Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, (1939).

$$\Psi_S = -79033 \text{ cal/mol} \log \frac{\theta_S^3}{j_S} = 13.459.$$

以上の著者の測定結果と理論式との比較検討によつて、銅の精錬温度 1100~1350°の範囲で熔銅に對し硫黄が飽和する範囲まで適用され、かつ硫黄-硫黄原子の相互作用を表現しうる次ぎのような半理論半實驗式が導き出された。

$$\log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} = \frac{-1665.9}{T} - 0.206 - \frac{x}{1-x} \cdot \frac{37669}{T} \dots\dots\dots (14)$$

上式は自然對數であるから、普通使用しやすいように常用對數で示すと、

$$\log_{10} \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} = \frac{-723.3}{T} - 0.089 - \frac{x}{1-x} \cdot \frac{16355}{T} \dots\dots\dots (15)$$

次ぎに上記の反應の遊離エネルギーの値は (18) 式から求められる。

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \log \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \cdot \frac{1-2x}{x} = \Delta G^\circ + \Delta G' \\ &= 3309.09 + 0.407T + \frac{x}{1-x} \times 74824 \dots\dots (16) \end{aligned}$$

$$\text{ただし } \Delta G^\circ = 3309.09 + 0.407T$$

$$\Delta G' = \frac{x}{1-x} \times 74824.$$

こゝで ΔG は S-S 原子間の相互作用が存在する場合の爐内反應の遊離エネルギーで、もし $\Delta G'$ なる溶質原子間の相互作用がない場合には ΔG° のみとなる。これがいわゆる理想溶液における標準遊離エネルギーになる。一方 $\Delta G'$ の値は溶質原子の濃度による項で理想溶液からの偏差を示すものである。このような表現によつて與えられた温度において、任意の硫黄濃度における反應の實際の遊離エネルギーの比較を合理的に行うことが出来る。

3. 瓦斯相中の硫化水素と熔銅中の

硫黄、水素の平衡關係

銅精錬操作において考えられる反應として、硫化水素瓦斯と熔銅中の硫黄と水素の關係がある。その統計力學的に導かれる式は (4) 式に (5) 式を代入し、兩邊の對數を取ると次式で示される。

$$\begin{aligned} \log P_{H_2S} \frac{\{1-2(x+y)\}}{xy^2} &= \frac{\Psi_S - 2\Psi_H - \chi_{H_2S}}{kT} + \log T^{-5/2} \\ &\quad \pi v \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right)^{-1} + \log B_{H_2} \cdot \frac{\theta_S^3}{j_S} \left(\frac{\theta_H^3}{j_H}\right)^2 \\ &\quad + \frac{2}{1-x-y} \left(x \frac{\varphi_{SS}}{kT} + y \frac{\varphi}{kT} + 2x \frac{\varphi_{SH}}{kT} + 2y \frac{\varphi_{HH}}{kT} \right) \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

(17) 式で熔銅中の水素は硫黄の濃度に比較して値が小さいことから、また Severts⁽⁷⁾ の水素の熔銅に對する吸收實驗から考へて一應次ぎのような假定を行つた。

(7) A. Siverts, *Z. Phys. Chem.*, **77** (1911), 591.

$y \frac{\varphi_{SH}}{kT}, 2x \frac{\varphi_{SH}}{kT}, 2y \frac{\varphi_{HH}}{kT}$ などの項は $x \frac{\varphi_{SS}}{kT}$ に對し無視の出来るものとした。次ぎに熔銅中の水素の値は溶解したそのもの、 λ 値で一般に瓦斯分析などで測定されているような試料を一度固体にしたもの、 λ 分析値ではない。このような方法では、固体と液体との水素の溶解度の相違によつて、正確な熔銅中の水素の値は求めることが出来ないで、著者は上式に Siverts の實驗値を用いた半理論半實驗式⁽⁸⁾の値を使用した。たゞこの實驗式は熔銅中に硫黄が存在しても、水素の收値は變化がないという假定が含まれている。

(20) 式で $\log T^{-5} \pi_v \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right)^{-1}$ の項は 1100~1350° の温度範囲では直線で示され、Fig. 4 の II の直線で示される。その温度函数式は

$$\log T^{-5} \pi_v \left(1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}}\right)^{-1} = \frac{5950}{T} - 40.003 \dots \dots (18)$$

(20) 式における他の數値はすべて求められている。

$$\Psi_S = -79033 \text{ cal/mol} \quad \Psi_H = -46134 \text{ cal/mol}^{(8)}$$

$$x_{H_2S} = -173.82 \text{ cal/mol} \quad \log \frac{\theta_S^3}{j_S} = 13.459.$$

$$\log \frac{\theta_H^3}{j_H} = 18.831^{(8)} \quad \log B_{H_2S} = i_{H_2S} = -2.068$$

$$\varphi_{SS} = 37666 \text{ cal/mol}.$$

以上の諸條件と數値を (18) 式に代入すると次ぎのような S-S 原子間の相互作用を含めた平衡關係式が導き出される。

$$\log P_{H_2S} \frac{\{1-2(x+y)\}}{xy^2} = \frac{7209}{T} + 9.05 - \frac{x}{1-x-y} \cdot \frac{37666}{T} \dots \dots (19)$$

常用對數で表わすと

$$\log_{10} P_{H_2S} \frac{\{1-2(x+y)\}}{xy^2} = \frac{3130}{T} + 3.92 - \frac{x}{1-x-y} \cdot \frac{16355}{T} \dots \dots (20)$$

上式から爐内の P_{H_2S} の分壓を知ることによつて熔銅中の硫黄と水素の關係を平衡論的に知ることが出来る。次ぎに S-S 原子間の相互作用の存在する場合の反應の遊離エネルギーの式は次ぎようになる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G' = -14319 - 17.93 T + \frac{x}{1-x-y} \times 74824 \dots \dots (21)$$

$$\text{たゞし } \Delta G^\circ = -14319 - 17.93 T, \Delta G' = \frac{x}{1-x-y} \times 74824.$$

前述の如く ΔG° はいわゆる標準遊離エネルギーである。 $\Delta G'$ は標準遊離エネルギーからの偏差を示す値である。

IV. 結 括

(8) 柳橋, 本誌, 17 (1953), No. 1, 15.

銅精鍊の主體である亜硫酸瓦斯と熔銅中の硫黄と酸素の問題を解析せんとし、熔銅中の硫黄の舉動に關し前報告の著者の測定結果に對し統計力學的に導かれた理論式と比較検討を行つた。前研究者の報告ではすべて稀薄溶液として取扱つてゐるが、本研究においては熔銅中の硫黄-硫黄原子間の相互作用の寄與として吸引力が作用して稀薄溶液として考えられないことがわかつた。その相互作用エネルギーの寄與は次の値になる。

$$\varphi_{SS} = -37666 \text{ cal/mol}$$

理論式において未知數である熔銅中の硫黄原子を取圍んでいる銅原子の相互作用エネルギーの値は、

$$\Psi_S = -79033 \text{ cal/mol}$$

次ぎに熔銅中の硫黄の振動の特性温度の値は、

$$\log \frac{\theta_S^3}{j_S} = 13.459$$

以上のように決定され、これらの數値を用いて銅の精鍊温度で硫黄の熔銅に對する溶解限まで適用される次ぎのような半實驗半理論式が得られた。

$$\log P_{H_2S} / P_{H_2} \frac{1-2x}{x} = \frac{-1665.9}{T} - 0.206 - \frac{x}{1-x-y} \times \frac{37666}{T}$$

次ぎに平衡恒數と遊離エネルギーの關係を求めたその値は次式で示される。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G' = 3309.09 + 0.4071 T + \frac{x}{1-x} \times 74824.$$

こゝで ΔG とは S-S 原子間の相互作用の存在する場合の反應の實際の遊離エネルギーで、 ΔG° はいわゆる標準遊離エネルギーに相當する値である。 $\Delta G'$ とは S-S 原子間の相互作用によつて起る標準遊離エネルギーからの偏差を示す値である。さらに熔銅に對する水素吸収の測定値を利用して、熔銅中の硫黄と水素と瓦斯相中の硫化水素との平衡關係式を導いた。その結果は次式で示される。

$$\log P_{H_2S} \frac{\{1-2(x+y)\}^3}{xy^2} = \frac{7209}{T} + 9.05 - \frac{x}{1-x-y} \cdot \frac{37666}{T}$$

上式は前述と全く同じ條件で適用され、同時に熔銅中における S-S 原子の相互作用も含まれたもので、この平衡恒數は、温度と λ にも濃度の函数として示されている。この反應の遊離エネルギーの値は次式で與えられる。

$$\Delta G = \Delta G^\circ + \Delta G' = -14319 - 17.93 T + \frac{x}{1-x-y} \times 74824.$$

以上のような精鍊反應の遊離エネルギーの比較のために從來使用されている標準遊離エネルギーの意味を一步擴張して、反應系中の原子間の相互作用が含まれた場合の遊離エネルギーの値を示す方法を試みてみた。

本研究に對し御助言をいただきました東北大學教授竹内榮先生に心より感謝するものであります。