金属-酸素2元系無限希薄溶液の会合溶液モデルに基づく熱力学的考察

和 才 京 子* 向 井 楠 宏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 49, No. 2 (1985), pp. 134-143

Thermodynamic Considerations of Infinite Dilute Solutions of Metal-Oxygen Liquid Binary Systems Based on Associated Solution Model

Kyoko Wasai* and Kusuhiro Mukai**

Equations (1) and (2) have been derived by applying an ideal associated solution model assuming associated compounds, $M_pO(a)$, for the analysis of the thermodynamics of oxygen dissolution into liquid metals, $1/2O_2(g) \rightarrow Q(at\%)$.

$$\Delta H_{sol}^\circ = \Delta H_{M_pO}^\circ(a) \quad (1)$$

$$\Delta S_{sol}^\circ = \Delta S_{M_pO}^\circ(a) - R \ln 100 \quad (2)$$

Standard free energies, $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$, enthalpies, $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, and entropies, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, of formation of the associated compounds, $M_pO(a)$, have been calculated from eq. (1) and (2) using the published values of ΔH_{sol}° and ΔS_{sol}° of the reaction, $1/2O_2(g) \rightarrow Q(at\%)$. Variations of the standard enthalpies and entropies of formation of M_pO with the atomic number of constituent metal, M , are analogous in the solid, liquid (associated compounds), and gaseous states. Linear relations are found in the following combinations of the quantities; $\Delta H_{M_pO}^\circ(s)$ vs $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$ vs $\Delta H_{M_pO}^\circ(g)$, $\Delta H_{M_pO}^\circ(s)$ vs $\Delta H_{M_pO}^\circ(g)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(s)$ vs $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ vs $\Delta S_{M_pO}^\circ(g)$, and $\Delta S_{M_pO}^\circ(s)$ vs $\Delta S_{M_pO}^\circ(g)$. Except for the relation of $\Delta S_{M_pO}^\circ(s)$ and $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, this linear relation is sub-divided into two different lines; one of which consists of transition metal oxides and the other of non-transition metal oxides. Standard enthalpies, ΔH_M° and ΔH_B° , of $M_pO(a)$ of melting and boiling are proportional to the melting and boiling temperatures T_M and T_B , respectively, and the relation between ΔH_B° and T_B agrees with Trouton's rule. If the associated solution is not ideal, the following equations hold.

$$\Delta H_{sol}^\circ = \Delta H_{M_pO}^\circ(a) \quad (3)$$

$$\Delta S_{sol}^\circ = \Delta S_{M_pO}^\circ(a) - R \ln 100. \quad (4)$$

In this case the thermodynamic values, $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$ and $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, of the infinite dilute associated compounds $M_pO(a)$ in liquid metal, not pure $M_pO(a)$, are calculated from eqs. (3) and (4). It is to be noted that all the results based on eqs. (1) and (2) are also effective when $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$ and $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ are replaced by $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$ and $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$.

(Received August 20, 1984)

Keywords: associated solution, metal-oxygen system, dilute solution, thermodynamics, solution of oxygen, associated compounds, theoretical calculation

I. 結 言

最近、液体合金の多方面の物性値が測定されるにおよび、それらの濃度依存性の異常や、X線、中性子線回折による構造解析の結果が、化合物形成傾向の間接的証拠として取り上げられるようになり、化合物形成合金についての論議が活発化してきた⁽¹⁾⁻⁽¹⁷⁾。

既に著者らは、液体合金中に存在すると推測される化合物を会合体と名づけ、理想会合溶液モデルにより、活量が負に偏倚する多くの金属-金属2元系液体の熱力学的性質を説明した⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。またこのモデルを用いて算出した会合

体の熱力学的性質は固体の金属間化合物と密接な関係がある事が明らかとなり、会合体の熱力学的性質の解明にとり、また液体合金の未知の熱力学的性質の予測にとっても重要な知見を得る事ができた⁽¹⁹⁾。

一方、金属(M)-酸素(O)2元系液体の熱力学的性質は金属の精錬にとって重要であり、会合体が存在するとした視点からの解析に興味を持たれる。既に Belton と Tankins は M-O 系希薄溶液中に分子種 MO が存在する可能性を種々の事実から推論しており⁽²⁰⁾、金属酸化物の結合力の強さからも M-O 液相中に会合体が安定に存在する可能性は大きい。従ってこの会合体の熱力学的性質と、信頼し得る

* 九州工業大学金属工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学金属加工工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

データの豊富な固体、気体酸化物の熱力学的性質の関係が明らかになれば、それらの関係から実用上重要な脱酸定数、相互作用母係数等の予測が可能になるものと期待される。

金属 (M_1)-金属 (M_2)-酸素 (O) 3 元系無限希薄溶液については統計熱力学的取り扱いが多くなされており、その中には分子種を仮定したものもあるが⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾, M-O 2 元系については次に述べる固体酸化物との経験的な関係づけなどがあるだけで、他に理論的取扱いは見当たらない。すなわち, Alcock と Richardson⁽²³⁾, Jacob⁽²⁴⁾, および大塚ら⁽²⁵⁾は, 酸素ガスが液体金属中に溶ける反応,

の標準自由エネルギー変化 $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ もしくは標準エンタルピー変化 $\Delta H_{\text{sol}}^\circ$ が, 最も安定な固体酸化物 $M_lO_m^\dagger$ (l, m は整数) の標準生成熱 $\Delta H_{M_lO_m}^\circ(s)$ (O 1 g 原子当たり) と関係がある事を報告している。Jacob と Alcock⁽²²⁾, Chang と Hu⁽²⁶⁾は M_1 - M_2 -O 3 元系液体の酸素の相互作用母係数の計算に際し, M-O 2 元系液体の酸素の活量係数を $\Delta H_{M_lO_m}^\circ(s)$ から予測しているが, これらもまた活量係数と $\Delta H_{M_lO_m}^\circ(s)$ との経験的関係を踏まえたものと推測される。また大塚ら⁽²⁵⁾と Jacob⁽²⁴⁾は $\Delta H_{\text{sol}}^\circ$ と反応 (1) の標準エントロピー変化 $\Delta S_{\text{sol}}^\circ$ との間にある種の間にある関係を指摘している。多くの M-O 系においては複数の固体酸化物が存在する (例えば Pb-O 系では PbO , PbO_2 など)。従って溶液中にも当然会合体として固体酸化物に相当する種々の会合体 M_pO_q ($p=1, 2, \dots, q=1, 2, \dots$) が存在すると思われるが, 理想会合溶液モデルを用いれば後述するように $\Delta H_{\text{sol}}^\circ$ および $\Delta S_{\text{sol}}^\circ$ は $q=1$ である会合体 M_pO の標準生成熱 $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, 標準生成エントロピー $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ と関係づけられる。従って $\Delta H_{\text{sol}}^\circ$, $\Delta S_{\text{sol}}^\circ$ から会合体の熱力学的諸量, $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ が算出できる。本報告は得られた $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ を固体, 気体酸化物の熱力学的諸量と比較し会合体の熱力学的性質を詳しく考察した。また各会合体, 単原子種が理想溶液を形成しない場合についても, 無限希薄溶液である事を利用した会合溶液モデルを提出し, 理想会合溶液モデルから得られた結果との比較検討を行った。最後に $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ の予測の可能性について検討を行った。

II. 酸素溶解反応と会合体生成反応の熱力学的諸量の関係

反応 (1) の $\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ を次式のように定義する。

$$\Delta G_{\text{sol}}^\circ = \mu_{\text{O}}^\circ(\text{at}\%) - (1/2)\mu_{\text{O}_2}^\circ(g) \quad (2)$$

μ_{O}° は金属液体中の酸素 (O) の活量をヘンリー基準, 濃度を at% にとった時の標準化学ポテンシャル, $\mu_{\text{O}_2}^\circ(g)$ は O_2 ガスの標準化学ポテンシャルである。いま M-O 2 元系溶液中に M_pO_q, O_r ($r=2, 3$)^{††}, O_1, M_1 などの会合分子種, 単

原子種が存在すると仮定する。M-O 溶液中の金属 (M) の活量を a_M (ラウール基準), また O_1, M_1 の活量を a_{O_1}, a_{M_1} (ラウール基準) とし, 金属元素同志の会合はないと考えれば $a_M = a_{M_1}$ ⁽¹⁸⁾ である。従って理想会合溶液モデルより⁽¹⁸⁾ 次式が成り立つ。

$$a_{O_1} + a_M + \sum_i K_{M_pO_q} a_M^p a_{O_1}^q + \sum_r K_{O_r} a_{O_1}^r = 1 \quad (3)$$

$$X_O = \frac{a_{O_1} + \sum_i q K_{M_pO_q} a_M^p a_{O_1}^q + \sum_r r K_{O_r} a_{O_1}^r}{1 + \sum_i (p+q-1) K_{M_pO_q} a_M^p a_{O_1}^q + \sum_r (r-1) K_{O_r} a_{O_1}^r} \quad (4)$$

ここで $K_{M_pO_q}, K_r$ は次式で示される会合体, M_pO_q, O_r の生成反応の平衡定数であり, i は会合体 M_pO_q につけた番号, X_O は全酸素濃度をあらわす。

$$pM(l) + qO_1(l) \rightleftharpoons M_pO_q(a) \uparrow \uparrow \uparrow \quad (5)$$

$$-RT \ln K_{M_pO_q} = \mu_{M_pO_q}^\circ(a) - p\mu_M^\circ(l) - q\mu_{O_1}^\circ(l) \quad (6)$$

$$rO_1(l) \rightleftharpoons O_r(a) \quad (7)$$

$$-RT \ln K_{O_r} = \mu_{O_r}^\circ(a) - r\mu_{O_1}^\circ(l) \quad (8)$$

$\mu_{M_pO_q}^\circ(a), \mu_{O_r}^\circ(a), \mu_M^\circ(l), \mu_{O_1}^\circ(l)$ は会合体 M_pO_q, O_r および金属液体, 酸素単原子液体の純粋成分における標準化学ポテンシャルである。 μ_{O}° の化学ポテンシャル (μ_{O}°) は O_1 のそれ ($\mu_{O_1}^\circ$) に常に等しく⁽¹⁸⁾, また無限希薄溶液である事から次式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{O}}^\circ &= \mu_{\text{O}}^\circ(\text{at}\%) + RT \ln(100X_O) \\ &= \mu_{O_1}^\circ(l) + RT \ln a_{O_1} = \mu_{O_1}^\circ \end{aligned} \quad (9)$$

従って式 (2) から

$$\Delta G_{\text{sol}}^\circ = RT \ln(a_{O_1}/X_O) + (\mu_{O_1}^\circ(l) - (1/2)\mu_{\text{O}_2}^\circ(g)) - RT \ln 100 \quad (10)$$

無限希薄溶液中では $a_{O_1} \rightarrow 0, a_M \rightarrow 1$ であるから式 (4) より

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sol}}^\circ &= -RT \ln(1 + \sum_p K_{M_pO}) + (\mu_{O_1}^\circ(l) - (1/2)\mu_{\text{O}_2}^\circ(g)) \\ &\quad - RT \ln 100 \\ &= -RT \ln(1/C + \sum_p K_{M_pO}) - RT \ln 100 \\ &\approx -RT \ln K_{M_pO} - RT \ln 100 \end{aligned} \quad (11)$$

と変形できる。ここで

$$C = \exp\{(\mu_{O_1}^\circ(l) - (1/2)\mu_{\text{O}_2}^\circ(g))/RT\} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} -RT \ln K_{M_pO} &= \mu_{M_pO}^\circ(a) - p\mu_M^\circ(l) - (1/2)\mu_{\text{O}_2}^\circ(g) \\ &= \Delta G_{M_pO}^\circ(a) \end{aligned} \quad (13)$$

である。式 (11) の最後の変形においては $1/C \ll \sum_p K_{M_pO}$ (後述), $\sum_p K_{M_pO} \approx K_{M_pO}$ とした。 $\sum_p K_{M_pO} \approx K_{M_pO}$ となるのは M_pO の形をした固体金属酸化物は状態図など⁽²⁷⁾⁻⁽³⁰⁾を見ると多くの M-O 系の場合ただ 1 つと判断され, また複数存在する場合でも, 両者の $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ が等しい程度にならない限り, $\sum_p K_{M_pO}$ は最も大きな K_{M_pO} のみで近似的にあらわせるためである。式 (13) を用いて式 (11) を次のように変形する。

$$\Delta G_{M_pO}^\circ(a) = \Delta G_{\text{sol}}^\circ + RT \ln 100 \quad (14)$$

$\Delta G_{\text{sol}}^\circ$ の実測値は一般にそのエントロピー, エンタルピー項を一定とした温度に関する直線式としてあらわされている。すなわち

$$\Delta G_{\text{sol}}^\circ = \Delta H_{\text{sol}}^\circ - T\Delta S_{\text{sol}}^\circ \quad (15)$$

†† 添字 (a) は会合体である事, もしくは会合体の熱力学的諸量である事を示す。

† M_lO_m は最も安定な固体酸化物の化学量論組成をあらわし, 後述の M_pO_q は種々の p, q (整数) をもつ複数の会合体を示している。

†† 酸素気体中に種々の分子種 (O_1, O_2, O_3) が存在する事から酸素液体中にも O_1, O_2, O_3 などが存在する可能性はあると推測される。しかし M-O 無限希薄溶液中において酸素は大部分が O_1 の形で存在すると考えられ O_2, O_3 の濃度は無視できるであらう。これは $q \neq 1$ の M_pO_q に関しても同様である。この事は後述の式 (11) の形からも示される。

$\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ についても温度に関して一定とみなせば,

$$\Delta H_{M_pO}^\circ(a) = \Delta H_{sol}^\circ \quad (16)$$

$$\Delta S_{M_pO}^\circ(a) = \Delta S_{sol}^\circ - R \ln(100) \quad (17)$$

が成り立つ.

各会合分子種, 単原子種が理想溶液を形成しない場合, 式(3), (4)が成立せず, 従って式(16), (17)の形が異なってくるが, この場合については IV.4. で述べる事とし, 以下の結果, 考察は理想会合溶液モデルから導いた式(16), (17)に基づき行う.

III. 結 果

1. 会合体の標準生成自由エネルギー, $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$

式(16), (17)を用いれば, ΔH_{sol}° , ΔS_{sol}° の実測値より $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ が算出できる. ΔH_{sol}° と ΔS_{sol}° の値としては, 大塚らの測定値⁽³¹⁾⁻⁽³⁵⁾, および彼らが他の文献よりまとめた値⁽²⁵⁾, また Mn-O 系に関する Jacob の実測値⁽²⁴⁾を採用した. 会合体としては固体, 気体状態で M_pO として実在する酸化物に相当するものを選んだ. M_pO 酸化物が複数存在する場合には, 気相, 固相における標準生成自由エネルギー $\Delta G_{M_pO}^\circ(g, s)$ の大小関係が液相においても同様に成立しているものとみなし, 最も小さな $\Delta G_{M_pO}^\circ(g, s)$ をもつ酸化物, もしくは最も小さいと推測される酸化物を選んだ.

式(12)であらわされる C の値は現在の所は未知である. しかし酸素単原子の純粋液体は通常の ΔG_{sol}° の測定温度付近では存在せず, 熱力学的安定性から $\mu_{O_1}(l) > (1/2)\mu_{O_2}(g)$ の関係が成立するはずであり, 式(12)より $1/C$ の値は 1 よりかなり小さいと推測される. また大塚らにより ΔG_{sol}° の値が報告されている Ag-O 系では⁽³⁴⁾, 式(11)から $1/C + \sum_p K_{M_pO}$ の値は測定温度付近の 1273 K で 0.021 であり, 従って $1/C$ は大きくとも 0.021 程度である. 他の系の場

合, $1/C + \sum_p K_{M_pO}$ の値は全て 2 桁以上であり $1/C$ は無視できる. ただし Ag-O 系は $1/C$ の値が大きく効いている可能性があり, 考察から除外した.

式(16), (17)より得られた $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ の値を Table 1 に示す.

2. 会合体の $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$

(1) 周期律表との対応

Fig. 1 に, 式(16), (17)より求めた各会合体の $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$ (a), および固体, 気体酸化物 $M_pO(g, s)$ の標準生成熱 $\Delta H_{M_pO}^\circ(g)$, $\Delta H_{M_pO}^\circ(s)$ ⁽³⁶⁾⁻⁽⁴²⁾ を構成金属元素の原子番号順, 族別に示した. Fig. 2 に同じく標準生成エントロピー $\Delta S_{M_pO}^\circ(g)$ ⁽³⁶⁾⁻⁽⁴²⁾, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(s)$ ⁽³⁶⁾⁻⁽⁴²⁾ を示した. これらの $\Delta H_{M_pO}^\circ(g, s)$ と $\Delta S_{M_pO}^\circ(g, s)$ は次式で示す生成反応の 298 K での値である.

その際の $M(s) \rightarrow M(l)$ の変換は融解と相変態の熱力学的諸量⁽³⁶⁾から近似的に計算した. Fig. 1, 2 中 M_p は M_pO の略である. また UO はアクチニウム系列元素であるが便宜上 6B 族中に示した. () で示した値は硫化物 (M_pS) からの予測値であり, この予測は Mills ら⁽⁴²⁾によるデータベースに記載された方法によった. $\Delta S_{Ti_2O}^\circ(s)$ はデータベースにより値が大きく異なっており⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾, Kubaschewski ら⁽⁴³⁾による値も測定誤差が大きい. 従って Ti_2O ⁽⁴²⁾から予測した値を Fig. 2 に示した. この値は Kubaschewski らによる値の誤差範囲内にある. $\Delta H_{SbO}^\circ(g)$ の値は $SbO(g)$ の解離エネルギー ($D_0 = 104 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁽⁴⁰⁾から計算した. $BiO(s)$, $InO(s)$ はその存在がはっきり確認されていないようであるが⁽³⁰⁾, Samsonov らの酸化物便覧⁽⁴¹⁾には熱力学数値が記載されているので採用した. Fig. 1, 2 中に示されていない金属元素は M_pO の形をした固体, 気体酸化物が存在しないか, もしくは 298 K の明確な値が測定されていないものである. なお, 固体酸化物に

Table 1 The standard free energies of formation, $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$, the standard entropies of melting and boiling, ΔS_M° , ΔS_B° , and the temperature of melting and boiling, T_M , T_B , of associated compounds, M_pO .
 $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$: Calculated from eq. (11) and the data of ΔG_{sol}° ⁽²⁵⁾.
 ΔS_M° , ΔS_B° , T_M , T_B : Calculated from eq. (28), (29), (30), (31).

M_pO	$\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ (J·mol ⁻¹)	ΔS_M° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	T_M (K)	ΔS_B° (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	T_B (K)	Literature	
						Solid compound	Gas compound
Li ₂ O	-569100 + 145.7 T	—	—	172.4	2172	(36)	(36)
Na ₂ O	-364400 + 114.4 T	29.39	1999	126.5	2306	(36)	(37)
UO	-311300 + 64.59 T	34.80	6920	120.2	2320	(41)	(40)
MnO	-233100 + 43.94 T	43.87	3878	89.13	3087	(36)	(40)
FeO	-115580 + 23.88 T	54.07	3181	91.24	3327	(36)	(40)
CoO	-84940 + 30.68 T	58.76	2904	100.3	3327	(36)	(40)
NiO	-79470 + 33.90 T	70.54	2532	103.6	3210	(36)	(40)
Cu ₂ O	-75500 + 38.17 T	57.20	2172	—	—	(36)	—
CdO	(-145000 + 51.3 T) *	—	—	—	—	(36)	(40)
Ga ₂ O	-213850 + 61.29 T	65.60	2143	117.6	942	(41)	(37), (42)
InO	-177640 + 52.16 T	55.07	1775	93.46	—	(41)	(37), (40)
Tl ₂ O	-91970 + 41.35 T	58.94	1623	—	—	(43), (42)	(42)
GeO	-177020 + 60.50 T	53.42	2281	113.1	932	(37)	(36)
SnO	-176300 + 58.81 T	52.34	2226	106.1	1665	(36)	(36)
PbO	-117170 + 51.19 T	58.79	1818	99.37	1704	(36)	(39)
SbO	-134130 + 56.48 T	—	—	111.2	1578	—	(40)
BiO	-102310 + 52.58 T	64.62	1831	104.5	1685	(41)	(40)
TeO	-91380 + 81.39 T	40.40	3975	115.8	1424	(41)	(40)

* Estimated values in this work from ΔG_{sol}° at 773 K⁽²⁵⁾ and eq. (25).

Fig.1 Relation between the standard enthalpies of formation of M_pO and the groups of periodic table of constituent metals, M.

$\Delta H_{M_pO}^0(a)$: The standard enthalpies of formation of associated compounds, $M_pO(a)$, (eq. (16)).

$\Delta H_{M_pO}^0(s)$: The standard enthalpies of formation of solid compounds, $M_pO(s)$, (eq. (18)) at 298 K.

$\Delta H_{M_pO}^0(g)$: The standard enthalpies of formation of gaseous compound, $M_pO(g)$, (eq. (18)) at 298 K.

Fig.2 Relation between the standard entropies of formation of M_pO and the groups of periodic table of constituent metals, M.

$\Delta S_{M_pO}^0(a)$: The standard entropies of formation of $M_pO(a)$ (eq. (16)).

$\Delta S_{M_pO}^0(s)$: The standard entropies of formation of $M_pO(s)$ (eq. (18)).

$\Delta S_{M_pO}^0(g)$: The standard entropies of formation of $M_pO(g)$ (eq. (18)).

(M_p) : Estimated from sulphides $M_pS^{(42)}$.

比べ気体酸化物はデータブックによりその熱力学的数値に若干差があり測定誤差が大きいと思われるが、その大きさは Fig.1, 2 に示す $\Delta H_{M_pO}^0(g)$, $\Delta S_{M_pO}^0(g)$ の原子番号順の変化には大きな影響を及ぼさない程度であった。

Fig.1, 2 より明らかなように、会合体の $\Delta H_{M_pO}^0(a)$,

$\Delta S_{M_pO}^0(a)$ の変化は固体、気体酸化物の変化と著しい類似性を示す。ただし $\Delta S_{Li_2O}^0(a)$ だけは $\Delta S_{Li_2O}^0(s)$ より小さい。

Fig.1 より遷移金属酸化物(4B~8 族, U を含む)はその昇華熱($=\Delta H_{M_pO}^0(g) - \Delta H_{M_pO}^0(s)$)の値が非遷移金属酸化物(3A~6A 族)に比べ約 250 kJ·mol⁻¹ 程度大きく、Fig.2 から昇華のエントロピー変化($=\Delta S_{M_pO}^0(g) - \Delta S_{M_pO}^0(s)$)も約 10 J·K⁻¹·mol⁻¹ 大きい事がわかり、遷移金属と非遷移金属の酸化物ではその昇華に際しての熱力学的性質に明らかな差のある事がわかる。

(2) 固体、気体酸化物との対応

(i) $\Delta H_{M_pO}^0(a)$

Fig.3 に $\Delta H_{M_pO}^0(s)$ と $\Delta H_{M_pO}^0(a)$ を、Fig.4 に $\Delta H_{M_pO}^0(g)$ と $\Delta H_{M_pO}^0(a)$ の関係を示した。ここで $\Delta H_{M_pO}^0(s)$ と $\Delta H_{M_pO}^0(g)$ は 298 K の値である。Fig.3, 4 より $\Delta H_{M_pO}^0(s)$ または $\Delta H_{M_pO}^0(g)$ と $\Delta H_{M_pO}^0(a)$ の間に各々直線的な関係があると判断できる。また遷移金属(A)と非遷移金属(B)の酸化物はその傾向が異なり並行した 2 本の直線で示されるグループ(今後それらを A, B グループと呼ぶ)を形成している。しかし Fig.3 の両グループ間の差は Fig.4 に比べ小さく、ばらつきの範囲内ではあるが Cu_2O は B グループに、 TeO は A グループに属するように見える。そこで $\Delta H_{M_pO}^0(g)$ と $\Delta H_{M_pO}^0(s)$ の関係を調べた。その結果を Fig.5 に示す。なお TiO , VO , CrO , CuO , AgO にも $\Delta H_{M_pO}^0(g)$ と $\Delta H_{M_pO}^0(s)$ のデータがあり(36)(39)-(41)(44), Fig.5 中に記載した。Fig.5 は Fig.4 と類似しており TeO は Fig.4 と同様 B グループに属する。 Cu_2O は気体のデータがないため Fig.5

Fig.3 Relation between $\Delta H_{M_pO}^0(a)$ and $\Delta H_{M_pO}^0(s)$.

Fig.4 Relation between $\Delta H_{M_pO}^0(a)$ and $\Delta H_{M_pO}^0(g)$.

Fig.5 Relation between $\Delta H_{MPO}(s)$ and $\Delta H_{MPO}(g)$.

ではどちらのグループに属するか判断できないが, Fig.5 中の CuO および Cu と同族元素の酸化物 AgO⁽⁴⁴⁾はBグループに属する傾向を示している. 最小自乗法により A, B 両グループについて算出した直線の式を以下に示す. TeO, Cu₂O はBグループに含め計算を行なった.

A グループ

$$\Delta H_{MPO}(a) = 114800 + 0.7960 \Delta H_{MPO}(s) \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (19)$$

$$\Delta H_{MPO}(a) = -317800 + 0.8057 \Delta H_{MPO}(g) \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (20)$$

B グループ

$$\Delta H_{MPO}(a) = 73740 + 0.8224 \Delta H_{MPO}(s) \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (21)$$

$$\Delta H_{MPO}(a) = -156000 + 0.5658 \Delta H_{MPO}(g) \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (22)$$

なお, Fig.3 では, AグループはBグループの上に, Fig.4 では下に位置しており, $\Delta H_{MPO}(g)$ または $\Delta H_{MPO}(s)$ と $\Delta H_{MPO}(a)$ の差はAグループの方が常に大きい. アルカリ金属酸化物, Li₂O と Na₂O は Fig.3, 4, 5 より A, B グループとは別のグループを形成しているようである. しかし他の酸化物や会合体との相対的位置関係が Fig.4 と Fig.5 とでは異なることから, Li₂O, Na₂O に関しては明瞭な関係は見出せない.

(ii) $\Delta S_{MPO}(a)$

$\Delta S_{MPO}(s)$ と $\Delta S_{MPO}(g)$ と $\Delta S_{MPO}(a)$, $\Delta S_{MPO}(g)$ と $\Delta S_{MPO}(s)$ の関係を各々 Fig.6, 7, 8 に示した. $\Delta S_{MPO}(s)$, $\Delta S_{MPO}(g)$ は 298 K での値である. Fig.8 には TiO, VO, CrO, ZnO, CdO, CuO, AgO のデータ^{(38) (39) (40) (42) (44)}も記載した. Fig.6 より Na₂O と Li₂O を除き $\Delta S_{MPO}(a)$ と $\Delta S_{MPO}(s)$ は左下がりの直線的な関係を示しているが遷移金属と非遷移金属の間の明瞭な差は認められない. Na₂O と Li₂O を除き最小自乗法により次式を算出した.

$$\Delta S_{MPO}(a) = 41.56 + 0.8725 \Delta S_{MPO}(s) \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (23)$$

Fig.7, 8 は, Fig.3, 4, 5 と同様に遷移金属(A)と非遷移金属(B)酸化物の2本の直線で示されるグループに分けられる. Fig.7 より最小自乗法により次式を算出した.

A グループ

$$\Delta S_{MPO}(a) = -192.7 + 1.585 \Delta S_{MPO}(g) \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (24)$$

B グループ

$$\Delta S_{MPO}(a) = -158.2 + 1.571 \Delta S_{MPO}(g) \quad \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (25)$$

Fig.7 と 8 は各酸化物, 会合体の相対的位置関係において, また A, B 両グループへの酸化物のグループ分けに関しても互いに非常によく類似している. しかし Li₂O と

Fig.6 Relation between $\Delta S_{MPO}(a)$ and $\Delta S_{MPO}(s)$. Fig.7 Relation between $\Delta S_{MPO}(a)$ and $\Delta S_{MPO}(g)$. Fig.8 Relation between $\Delta S_{MPO}(s)$ and $\Delta S_{MPO}(g)$.

Na₂O は Fig.7, 8 において他の酸化物, 会合体との相対的位置関係が異なっており, Fig.5, 4 の場合と同様に明瞭な傾向が見出せない. CuO と AgO は Fig.8 ではAグループに属する傾向を示し Fig.5 の場合と異なる. Cu, Ag-O 系酸化物は従って両グループの境界に位置し, 中間的な性質を示すのではないかと推測される. CdO, ZnO は Fig.8 よりBグループに属していると判断すれば, 式(25)から予測すると $\Delta S_{CaO}(a) = 51.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる. この値と大塚らの Cd-O 系における ΔG_{sol} の測定値 ($\Delta G_{sol} = 135.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, at 773 K)⁽²⁵⁾より $\Delta H_{CaO}(a) = -145000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ を算出しその結果を Fig.3 および Fig.1, 2 中に () で示した. Fig.3 よりこの値はBグループの直線によくのっている. なおこれらの値は, 大塚らが経験的に得た ΔH_{sol} と

ΔS_{sol} の関係から予測した値とはほぼ一致している†.

3. その他の熱力学的性質

(1) 融点と沸点

Fig. 9 に 1 例として PbO が会合体, 固体, 気体の場合の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{a}, \text{s}, \text{g})$ の温度に対する変化を示した. $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{a})$ は式 (13), (14) であらわされるものであり, $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{s}, \text{g})$ の生成反応は式 (18) に示した. いま会合体を固体, 気体酸化物が融解, 凝縮して金属液体中に存在する液体酸化物の一形態であると考えれば, 次のように会合体の融点 (T_M), 沸点 (T_B) を定義する事が可能であろう.

Fig. 9 The standard free energies of formation of PbO(s), PbO(l), PbO(g), PbO(a) and temperature. PbO(l): The liquid at the stoichiometric PbO composition.

T_m : The temperature that PbO(s) melts actually.

T_b : The temperature that PbO(l) boils actually.

$$\begin{aligned} \text{at } T_M \mu_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}) &= \mu_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}), \\ \text{at } T_B \mu_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}) &= \mu_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}) \end{aligned} \quad (26)$$

$\mu_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}), \mu_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g})$ は固体, 気体で存在する純粋金属酸化物 $\text{M}_p\text{O}(\text{s}, \text{g})$ の標準化学ポテンシャルである. 式 (18) より $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{s}, \text{g})$ は次式のように書きあらわされる.

$$\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{s}, \text{g}) = \mu_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{s}, \text{g}) - \mu_{\text{Pb}}^{\circ}(\text{l}) - 1/2 \mu_{\text{O}_2}^{\circ}(\text{g}) \quad (27)$$

従って式 (13), (27) より $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{a})$ と $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{s})$ の交点の温度が T_M に, $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{g})$ と $\Delta G_{\text{PbO}}^{\circ}(\text{a})$ の交点の温度が T_B に相当する. この T_M, T_B は固体 PbO が現実には融解し, さらに沸騰する温度(それぞれ T_m, T_b)とは異なる. また T_M は T_m より高い. これは他の会合体においても同様であり, 式 (14), (16), (17) より求めた会合体 M_pO の熱力学的性質は固体 M_pO が融解した M_pO 組成液体 ($\text{M}_p\text{O}(\text{l})$) の熱力学的性質 (Fig. 9 中に PbO 組成液体の標準生成自由エネルギーを PbO(l) として示す) とは異なる事を示している. $\text{M}_p\text{O}(\text{a})$ と $\text{M}_p\text{O}(\text{l})$ の相違については後節で触れる. Fig. 9 中で T_B は T_M より低い. この関係は Table 1 中の多くの会合体にも見られ, 不合理のように思われる. しかし M_pO の T_M, T_B での融解, 蒸発の過程は現実には起こり得ず, また多くの M_pO 酸化物が昇華性が強く固体状態では不安定である事などから考えると $T_B < T_M$ の関係は十分にあり得る事と考えられる.

$\Delta G_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ の値は 298 K の $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}), \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ を用い, それらが温度に対して一定とみなし計算した. これは $\text{M}_p\text{O}(\text{s})$ の比熱式を T_m 以上に外挿し T_m から T_M に至る $\Delta G_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ を算出した所, $\text{M}_p\text{O}(\text{s})$ によっては $\Delta G_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ が温度に対してかなり湾曲し不自然だと考えられたためである. また 298 K の値を採る事により, 全ての $\text{M}_p\text{O}(\text{s})$ について取扱いが統一できる. 298 K から T_m までの $\Delta G_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ の実測値は温度に対してほぼ直線となっており, 上記の取扱いは十分に妥当な近似と考えられる. 一方, $\text{M}_p\text{O}(\text{g})$ は T_B においても安定に存在し, T_B 付近の比熱などの熱力学数値が各種データブック⁽³⁶⁾⁻⁽⁴²⁾に記載されている. 従って次に述べる蒸発熱と沸点の関係 (Trouton の規則) が成立するか否かを調べる目的もあり, 比熱等を用いて $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}), \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g})$ の温度変化を求め, それらより温度に対する $\Delta G_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g})$ の変化を算出した††.

(2) 融解熱と融解のエントロピー, 蒸発熱と蒸発のエントロピー

会合体の融解熱 (ΔH_M°), 融解のエントロピー (ΔS_M°) を次式であらわす.

$$\Delta H_M^{\circ} = \Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}) - \Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}) \quad (28)$$

$$\Delta S_M^{\circ} = \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}) - \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}) = \Delta H_M^{\circ} / T_M \quad (29)$$

ここで $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}), \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a})$ は各会合体について Table 1 に示した値を用い, $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}), \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ は 3.2. (1) で述べたように, 298 K の値を用いた. 従って 298 K の $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s}), \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{s})$ を用いた点で $\Delta H_M^{\circ}, \Delta S_M^{\circ}$ は一般に定義されている融解熱, 融解のエントロピーとは異なるが, それらの近似値を示すと考えられる.

蒸発熱 (ΔH_B°), 蒸発のエントロピー (ΔS_B°) は次式であらわされる.

$$\Delta H_B^{\circ} = \Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}) \text{ at } T_B - \Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}) \quad (30)$$

$$\Delta S_B^{\circ} = \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}) \text{ at } T_B - \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}) \quad (31)$$

ここでも $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a}), \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{a})$ は Table 1 の値であり, $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}) \text{ at } T_B, \Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}) \text{ at } T_B$ は Fig. 9 のようにして求めた沸点 T_B における値である. 各会合体の $T_M, \Delta S_M^{\circ}, T_B, \Delta S_B^{\circ}$ を Table 1 中に示した.

(3) ΔH_M° と $T_M, \Delta H_B^{\circ}$ と T_B の関係

Fig. 10, 11 に ΔH_M° と $T_M, \Delta H_B^{\circ}$ と T_B の関係を示す. Fig. 10 で, MnO, TeO, UO, Na₂O を除いた M_pO は原点を通る直線上に位置しているとみなすことができ, 最小自乗法を用いて次式を得た.

$$\begin{aligned} \Delta H_M^{\circ} &= 59.34 T_M \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ (\text{MnO, TeO, UO, Na}_2\text{O を除く}) \end{aligned} \quad (32)$$

MnO, TeO, UO, Na₂O は他に比べ ΔS_M° が小さく Fig. 10 では下方に位置している. Li₂O は式 (29) より ΔS_M° が負となるためプロットしていない. Fig. 11 より ΔH_B° と T_B は Li₂O と Na₂O を除き原点を通る直線関係にあるとみなせ, 最小自乗法を用いて次式を得た.

$$\begin{aligned} \Delta H_B^{\circ} &= 101.4 T_B \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Li}_2\text{O, Na}_2\text{O を除く}) \\ \text{式 (32), (33) の傾きは } \text{M}_p\text{O} \text{ の平均的な } \Delta S_M^{\circ}, \Delta S_B^{\circ} \text{ に相当} \end{aligned} \quad (33)$$

† 大塚らが提唱した $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ と $\Delta S_{\text{sol}}^{\circ}$ の関係 (文献 (25) 参照) についての検討は, 本報告ではその詳細は割愛するが, $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}, \text{a}, \text{s})$ と $\Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^{\circ}(\text{g}, \text{a}, \text{s})$ の間に $\Delta H_{\text{sol}}^{\circ}$ と $\Delta S_{\text{sol}}^{\circ}$ のものと類似の関係が得られ, これらの関係は酸化物 M_pO の熱力学的性質の特徴の 1 つと考えられる.

†† Samsonov⁽⁴¹⁾ による Ga₂O(g) の比熱は同族元素酸化物の Ti₂O(g), In₂O(g) に比べ異常に大きい. 従って 298 K の $\Delta H_{\text{Ga}_2\text{O}}^{\circ}(\text{g}), \Delta S_{\text{Ga}_2\text{O}}^{\circ}(\text{g})$ が温度に対して一定とみなし計算した. また Na₂O(g) の比熱は Li₂O(g) に準じ算出した⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾.

Fig.10 Relation between the standard enthalpies of melting, ΔH_M^0 , and the melting temperature, T_M , of associated compounds.

Solid line : Calculated by least square method except the data of MnO, TeO, UO, Na_2O .

Fig.11 Relation between the standard enthalpies of boiling, ΔH_B^0 , and the boiling temperature, T_B , of associated compounds.

Solid line : Calculated by least square method except the data of Na_2O , Li_2O .

する。式 (33) より ΔS_B^0 はカロリー単位で約 $24 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、Trouton の規則 ($22 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)⁽⁴⁵⁾ とはほぼ一致する。

IV. 考 察

1. ΔH_{sol}^0 , ΔS_{sol}^0 の実測値について

大塚、幸塚らによる ΔH_{sol}^0 , ΔS_{sol}^0 の実測値⁽³¹⁾⁻⁽³⁵⁾は精度が高いとみなすことができ、主に彼らの値をもとにして得られた会合体の熱力学的諸量は Fig.1, 2 に示すように固体、気体酸化物の値とよく似た変化、挙動を示す。Fe, Co, Ni, Ga-O 系については、大塚らが過去の測定値の中から選択した値⁽²⁵⁾を採用したが、Chang と Hu らの推奨値⁽²⁶⁾とも類似しており信頼性が高い。Mn⁽²⁴⁾, U-O 系⁽²⁵⁾については他に実測値が見当たらない。この MnO, UO, および大塚らの実測値を用いて算出した TeO ⁽³¹⁾については Fig. 10 および Table 1 中に示したように ΔS_M^0 が小さい。従ってその確認のためこれらの系について今後実測面からの検討が必要であろう。一方、 Na_2O は ΔS_M^0 が MnO, UO, TeO よりさらに小さく、 ΔS_B^0 も若干大きい。また Li_2O は ΔS_M^0 が負となり Trouton の規則が成り立たない。 Na_2O と Li_2O は Fig.4 と Fig.5, Fig.7 と Fig.8 の傾向も一致しない。この Na-O, Li-O 系の ΔH_{sol}^0 , ΔS_{sol}^0 は酸素の溶解度と既存の Li_2O (s), Na_2O (s) の熱力学数値を用いて求めたものである⁽²⁵⁾。この酸素溶解度の測定においては、これらのアルカリ金属液体は容器との反応性が高いはずであり誤差を生じる可能性が大きい。また Li_2O (s), Na_2O (s) は各種の状態図⁽²⁷⁾⁻⁽²⁹⁾を見る限りその存在組成範囲が明らかで

ない。従って例えば U-O 液体と平衡する UO_2 (s) が化学量論組成から大きくはずれている事⁽⁴⁶⁾から考えると、Li-O, Na-O 系においてもそれらの液体と平衡する Li_2O (s), Na_2O (s) が化学量論組成からはずれている可能性も考えられ、その際には化学量論組成の熱力学数値を用い ΔH_{sol}^0 , ΔS_{sol}^0 を計算する事は適切でない。以上より、Li-O, Na-O 系の ΔH_{sol}^0 , ΔS_{sol}^0 の値は他の系に比べ疑問が多く、今後の検討が必要であろう。

2. M_pO 組成液体 (M_pO (l)) と会合体の熱力学的性質の比較

会合体 M_pO (a) の熱力学的性質は固体 M_pO が融解して得られる M_pO 組成液体 (M_pO (l)) とあらかずの熱力学的性質とは一般に異なる。Fig.12, 13 にデータブック⁽³⁶⁾ (38)⁽³⁹⁾ から得られた M_pO 組成液体 M_pO (l) の融点 (T_m) における標準生成熱 $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l), 標準生成エントロピー $\Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l) (生成反応; $p\text{M}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{M}_p\text{O}(\text{l})$) の値を固体酸化物 M_pO (s) の値と比較した。ただしデータブックに示されている M_pO (l) の熱力学的数値は予測値が多く実測値は数が少ない。予測値は Fig.12, 13 中に () で示した。Fig.12, 13 と Fig.3, 6 を比べるならば、 $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l) と $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (a) との差は遷移金属酸化物 (A), 非遷移金属酸化物

Fig.12 Relation between $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l) and $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (s). $\Delta H_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l) : The standard enthalpies of formation of liquid at the stoichiometric M_pO composition, M_pO (l) ($p\text{M}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{M}_p\text{O}(\text{l})$), at melting temperature, T_m .

— — — : The line of group A in Fig.3.

— · — · — : The line of group B in Fig.3.

Fig.13 Relation between $\Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l) and $\Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (s). $\Delta S_{\text{M}_p\text{O}}^0$ (l) : The standard entropies of formation of liquid at the stoichiometric M_pO composition, M_pO (l) ($p\text{M}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{M}_p\text{O}(\text{l})$), at melting temperature, T_m .

— — — : The line in Fig.6.

(B) グループとで異なるが, A グループで $-130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, B グループで $-80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, とほぼ一定である. $4S_{M_pO}^{\circ}(l)$ も $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ より小さい. Fig. 6 と Fig. 13 両方にデータのある FeO, MnO, Cu_2O , Ti_2O_3 , PbO (Li_2O , Na_2O は除く) の $4S_{M_pO}^{\circ}(l)$ と $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ の差は, FeO に関しては多少大きい ($-30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), 他は $-16 \sim -22 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ の範囲にあり, ほぼ一定といえる. Fig. 9 に示したように一般に $4G_{M_pO}^{\circ}(l)$ も $4G_{M_pO}^{\circ}(a)$ より小さく $M_pO(l)$ は $M_pO(a)$ より安定であるといえよう. なお Fig. 12 には Fig. 3 に見られた A, B グループの差がない.

$M_pO(l)$ が $M_pO(l)$ のみで構成されていると仮定するならば, 上述の事からは次のような解釈が可能であろう. 会合分子は周囲を金属原子によって取り囲まれている. 理想会合溶液モデルの仮定においてはこの会合体と金属原子の間に働く相互作用エネルギーは金属原子間の相互作用エネルギーに近似的に等しく, 金属原子, 酸素単原子, 会合体の各成分はほぼ均一な弱い場の中にあると考えている. しかし Fig. 12 からは $M_pO(l)$ においては M_pO 同志の相互作用エネルギーは金属溶液中におけるものとは異なっており, それより大きいと考えられる. また Fig. 12 に A, B グループの差がないのは, $M_pO(l)$ では M_pO 同志の結合が強く固体の性質が大きく残っており, もともと存在する A, B グループの昇華熱の差が融解の際に全く解消されないためと考えられる. また M_pO 同志の結合が強く自由度が減少するため $4S_{M_pO}^{\circ}(l)$ は $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ より小さい.

一方, $M_pO(l)$ はその大部分が M_pO で構成されていると考えられるものの, 一部分は M, O などに分解しており, 質量作用の法則により他の液体酸化物 M_pO_q や O_2 , O_3 なども同時に生成していると考え事が自然のように思える. 例えば Cu-O 2 元系は状態図より固体化合物として Cu_2O , CuO などが存在する. Kayahara⁽⁴⁷⁾ によれば Cu-O 系溶液中の Cu, O の活量は Cu_2O 組成付近で大きく変化しているがその変化は連続であり, 解離 Cu, O が当然存在するとみなせる. 従って CuO などもわずかに存在するであろう. またこのような Cu_2O 解離の傾向は温度上昇に伴い増加すると考えられる. $M_pO(l)$ (Li_2O , TiO , PbO) の沸点において平衡する気相中に $\text{M}(g)$, $\text{O}_2(g)$, $M_pO(g)$, $M_pO_q(g)$ などが存在する⁽³⁶⁾⁽³⁹⁾ 事からも高温になるにつれての解離傾向の増大の可能性は裏付けられよう. しかしこれらの $M_pO(l)$ 中の各成分の濃度割合は現段階では明きらかでないし, 溶融酸化物の構造についても未だ定説はなく, これを議論する事は本研究の範囲をこえる.

3. 会合体の熱力的性質

Fig. 1~11 に示したように会合体の熱力学的性質は固体, 気体酸化物と密接な関係がある. 特に多くの無機, 有機化合物において成立する Trouton の規則が成立する事, 融解熱と融点の間に原点を通る直線関係がある事などから, 会合体はその多くが固体, 気体酸化物が融解, 凝縮して金属液相中に存在する液体酸化物の一形態であり, 一つの化合物として取り扱える可能性が高い. しかし, 質量作用の法則により単原子種や他の会合体と平衡した状態で存在しており, 常に生成, 解離を繰り返し寿命が短いために単離できないと思われる.

気体酸化物と会合体の熱力学的諸量の比較を示す Fig. 4

と Fig. 7 においては, A, B 両グループの 2 本の直線に分かれるのに対し, Fig. 11 においては Trouton の規則が成立しており, 両者の差は認められない. これは A グループの方が B グループに比べ T_B が高く, その分だけ温度の増加に伴う $4S_{M_pO}^{\circ}(g)$ の変化分が大きくなり, T_B においては A, B 両グループとも $4S_B^{\circ}$ の値が等しい程度になるためである. 一方, 固体化合物と会合体の比較において, Fig. 3 では A, B 両グループの差は小さく, Fig. 6 の $4S_{M_pO}^{\circ}(s)$ と $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ の比較ではその差が認められない. Fig. 6 の結果は $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ の値の誤差によるものと考えられる事もできるが, Fig. 7 に示す $4S_{M_pO}^{\circ}(g)$ と $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ の A, B 両グループのばらつきの少ない直線関係から判断すると $4S_{M_pO}^{\circ}(a)$ の誤差がさほど大きいとは考えられず, A, B グループの差はあったとしても小さく, 現段階では検出できない程度のものであると推測される. そのため式 (29) で定義される $4S_M^{\circ}$ は A, B 両グループではほぼ似た値をとり, 融解熱と融点の間に式 (32) で示す関係が成立するものと考えられる.

融解熱と融点の間の原点を通る直線関係は純金属の多くについて成立するが (Richards の規則)⁽⁴⁵⁾, 原子数, 構造などが異なる各種の化合物については一般に成立しない. しかし Fig. 14 に示す M_pO 組成液体の融点 (T_m) と融解熱 (ΔH_m°) の関係は, ばらついてはいるが融点が高くなるにつれ融解熱が増加する傾向が見られる. ただしその傾きは式 (32) のものより小さい. 従って類似の化合物を取り上げ検討するならば融点と融解熱の間に比例的な関係が成り立っている可能性はある. 本研究はこの M_pO という類似の化合物をとりあげたのに加え, 単原子種や複数の金属酸化物液体が部分的に混合している可能性があり, 固体の性質を強く残していると思われる M_pO 組成液体でなく, 金属液体中の会合体そのものの熱力学的性質を固体化合物のそれと比較した事により, $M_pO(l)$ のものより傾きが大きく, また Na_2O , TeO , MnO , UO を除くならば比較的直線性のよい式 (32) の関係が得られたものと考えていることができる. しかしこの融解熱と融点の関係, すなわち $4S_M^{\circ}$ の値は, 金属液体中の比較的自由的な会合体と結晶中に束縛された固体化合物との比較を示すものであり, 結晶構造や空孔, あるいは化合物の形や大きさなどに左右される可能性もある. 事実, Fig. 6 は Fig. 7 に比べばらつきが大きく A, B グループの差が認められないのもそれらに原因を帰する事ができるかも知れない. また Fig. 10 において Na_2O は除外したとしても, MnO , UO , TeO などは他の傾向とはずれており Table 1 に示すようにこれらの酸化物は $4S_M^{\circ}$ が

Fig. 14 Relation between the standard enthalpies of melting, ΔH_m° , and the melting temperature, T_m , for the reaction of melting, $M_pO(s) \rightarrow M_pO(l)$.

小さい。特に MnO は式 (32) を満足するように $\Delta S_{M_pO}(a)$, を選ぶと Fig. 11 に示した関係から大きくはずれてしまう結果となり、 ΔS_M の小さな値が実測値の誤差によるものとは必ずしも断定できず、これらの系においては結晶構造その他の何らかの影響をうけている可能性がある。しかし ΔS_M と結晶構造、空孔、分子形状などとの関係は現段階では不明であり、それらの考察を行うためのデータの数、また結晶構造などについての参考資料も不足しており、今後の検討課題であらう。

4. 溶液が非理想性を示す場合も含めた本取扱いの有効性と ΔH_{sol} , ΔS_{sol} の予測について

ΔH_{sol} と $\Delta H_{M_{10}O_m}(s)$ の関係については既に述べたように過去にいくつか指摘されているが、それらのいずれもが両者の関係の具体的意味づけに欠けている。理想会合溶液モデルからすれば $m=1$ でない酸化物 $M_{10}O_m$ と ΔH_{sol} との対応はほとんど意味がない[†]。理想会合溶液モデルから導いた式 (14), (16), (17) は無限希薄溶液の熱力学的性質においては、複数存在すると思われる会合体 $M_pO_q(a)$ のうち $q=1$ の会合体 $M_pO(a)$ が主要な役割を果たしている事を示している。これは次に述べる溶液の非理想性を考慮した場合にも同様にいえる。

M-O 2 元系溶液は各々その性質が大きく異なる金属と酸素の混合溶液であり、各会合分子種、単原子種が理想溶液を形成するとの仮定 (理想会合溶液モデル) に基づいて行なった前節までの考察の有効性について疑問もあり得るだろう。従って各成分が非理想性を示す場合について次に検討を行なった。M-O 溶液中の単原子種、会合分子種のモル分率濃度を x_{M_1} , x_{O_1} , $x_{M_pO_q}$, x_{O_r} とするならば次式が成り立つ。

$$x_{M_1} + x_{O_1} + \sum_i x_{M_pO_q} + \sum_r x_{O_r} = 1 \quad (34)$$

$$X_O = \frac{x_{O_1} + \sum_i q x_{M_pO_q} + \sum_r r x_{O_r}}{1 + \sum_i (p+q-1) x_{M_pO_q} + \sum_r (r-1) x_{O_r}} \quad (35)$$

M_1 の活量はラウール基準とし、 O_1 , M_pO_q の活量をヘンリー基準、その標準状態の化学ポテンシャルを $\mu_{O_1}^\circ(l)$, $\mu_{M_pO_q}^\circ(a)$ とするならば無限希薄溶液であるから

$$x_{O_1} = a_{O_1}, \quad x_{M_pO_q} = a_{M_pO_q}, \quad x_{O_r} = a_{O_r} \quad (36)$$

が成り立ち、II 章と同様にして次式が得られる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{sol} &= -RT \ln \left(1 + \sum_p K_{M_pO} \right) + (\mu_{O_1}^\circ(l) - (1/2) \mu_{O_2}^\circ(g)) - RT \ln 100 \\ &= -RT \ln (1/C' + \sum_p K_{M_pO}) - RT \ln 100 \\ &\approx -RT \ln K_{M_pO} - RT \ln 100^{\dagger\dagger} \end{aligned} \quad (37)$$

ここで、

$$-RT \ln K_{M_pO} = \mu_{M_pO}^\circ(a) - p \mu_M^\circ(l) - \mu_{O_1}^\circ(l) \quad (38)$$

† 大塚らが指摘した ΔH_{sol} と $\Delta H_{M_{10}O_m}(s)$ (0.1 g-原子当たり) の直線的関係は、Fig. 3 で得られた関係とよく似ている。これは $\Delta H_{M_{10}O_m}(s)/m \approx \Delta H_{M_pO}(s)$ が近似的に成り立つ事によると考えられる。

†† III. 1. で述べたように、Ag-O 系の実測値から求めた $1/C' + K_{Ag_2O}$ の値は 0.021 であり、これから類推すれば他の系においても $1/C'$ は 1 より小さいと考えられる。また前節までの検討結果から、 $\Delta G_{sol} + RT \ln 100$ が十分によい近似で会合体の標準生成自由エネルギーを示しているといえ、 $1/C' \ll \sum_p K_{M_pO}$ が成り立つと判断できる。

$$\begin{aligned} -RT \ln K_{M_pO} &= \mu_{M_pO}^\circ(a) - p \mu_M^\circ(l) - (1/2) \mu_{O_2}^\circ(g) \\ &= \Delta G_{M_pO}^\circ(a) \end{aligned} \quad (39)$$

$$C' = \exp \{ (\mu_{O_1}^\circ(l) - (1/2) \mu_{O_2}^\circ(g)) / RT \} \quad (40)$$

従って各成分の非理想性を考慮するならば、 $\Delta G_{sol}^\circ + RT \ln 100$ から求めた会合体の標準生成自由エネルギー、 $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ は金属液体中に無限希薄に溶解している会合体 $M_pO(a)$ 1 モルの標準生成自由エネルギーであり、純粋な $M_pO(a)$ のものではないことになる。しかし式 (14), あるいは式 (37) のどちらを用いたとしても前節までの会合体の熱力学的性質の考察に本質的な相違はない。式 (37) が成立する場合には Table 1 により与えられる会合体の熱力学数値を各々 $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ だと解釈すればよく、これらは金属無限希薄溶液中の化合物 M_pO の熱力学的数値だと考える事ができ、その場合にも会合体の熱力学的性質に関する考察結果は有効である。

IV. 2. で考察した M_pO 組成液体 $M_pO(l)$ が M_pO 単体のみで構成されていると考えるならば $\mu_{M_pO}^\circ(l)$ は $\mu_{M_pO}^\circ(a)$ (純粋な会合体 M_pO の標準化学ポテンシャル) に等しく、 $\Delta G_{M_pO}^\circ(l)$ と $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ の差は $\mu_{M_pO}^\circ(a) - \mu_{M_pO}^\circ(l)$ に相当する。その場合には式 (37) が適用でき、遷移金属と非遷移金属とで異なっているが、そのエンタルピー項 ($H_{M_pO}^\circ(a) - H_{M_pO}^\circ(l)$)、またエントロピー項 ($S_{M_pO}^\circ(a) - S_{M_pO}^\circ(l)$) が IV. 2. で述べたように種々の M_pO において近似的にはば一定値を示すという事になり、 M_pO 純粋液体、および会合体の熱力学的性質を考慮する上で興味深いといえよう。

ΔH_{sol} , ΔS_{sol} が未知の金属元素については、これまで得られた会合体の熱力学的性質を用いれば、その値を予測する事が可能である。その際には、予測値の信頼性と精度の点で ΔS_{sol} は気体酸化物との関係 (Fig. 7, 8, 11) から、 ΔH_{sol} は固体、気体酸化物両者との関係 (Fig. 3, 4, 5) から総合的に判断し予測を行うのが適当であり、また信頼性の高い固体、気体酸化物の熱力学数値の選択が必要である。さらに、この予測値から種々の溶媒金属中での各種脱酸素による脱酸定数が計算でき、また酸素を含む 3 元系無限希薄溶液の相互作用母係数が計算できる可能性があり、今後この方面での研究の進展が望まれる。

V. 結 言

理想会合溶液モデルを用いて、金属中への酸素の溶解反応 (1) の熱力学的諸量 ΔG_{sol}° , ΔH_{sol}° , ΔS_{sol}° と会合体の標準生成自由エネルギー $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$, 標準生成熱 $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, 標準生成エントロピー $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$ とをそれぞれ関係づける式 (14), (16), (17) を導出した。この式 (16), (17) と ΔH_{sol}° , ΔS_{sol}° を用いて $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta S_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta G_{M_pO}^\circ(a)$ を算出し固体、気体酸化物の熱力学数値と比較する事により、以下の事項が明らかになった。

(1) 酸化物 M_pO の構成金属 (M) の原子番号と $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$ (s, a, g), $\Delta S_{M_pO}^\circ(a, g)$ との対応関係は、会合体、固体、気体 M_pO の三者とも互いに著しく類似している。

(2) $\Delta H_{M_pO}^\circ(s)$, $\Delta H_{M_pO}^\circ(a)$, $\Delta H_{M_pO}^\circ(g)$ の 3 者の中の互いの 2 つの間には直線的な関係があり、各々の関係はさらに M_pO の構成金属 (M) が遷移金属 (7B, 8 族, U) の場合と非遷移金属 (1B~6A) の場合とで異なる 2 本の直線のグループに分けられる。

(3) $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(s)$, $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(a)$, $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(g)$ 3 者の互いの 2 つの間にも (2) と同様な直線の関係がある。ただし $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(s)$ と $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(a)$ の間には遷移金属酸化物と非遷移金属酸化物の差は認められない。

(4) 会合体の融解熱と融点、蒸発熱と沸点の間に原点を通る直線関係がある。後者の傾きは Trouton の規則とほぼ一致した。

(5) 会合溶液が理想溶液でない場合には式 (14) と類似の式 (37) が成立し、これより ΔG_{sol}° を用い金属液体中に無限希薄に溶解している会合体の生成反応の熱力学的諸量、 $\Delta H_{M_2O}^{\circ}(a)$, $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(a)$ が算出される。この場合、上記の $\Delta H_{M_2O}^{\circ}(a)$, $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(a)$ について得られた結果はそれらを $\Delta H_{M_2O}^{\circ}(a)$, $\Delta S_{M_2O}^{\circ}(a)$ と置き換えればよい。

終りに本研究を遂行するに当たり、計算その他に御助力下さった小玉一郎君に謝意を表します。

文 献

- (1) S. Tamaki and N.E. Cusack : J. Phys. F, **9** (1979), 403.
- (2) K. Hoshino and W.H. Young: ibid., **10** (1980), 1367.
- (3) A.B. Bhatia and R.N. Singh : Phys. Letters, **78A** (1980), 460.
- (4) F. Sommer : Z. Metallk., **73** (1982), 72.
- (5) F. Sommer : ibid., **73** (1982), 77.
- (6) S. Tamaki, Y. Waseda, S. Takeda and Y. Tsuchiya : J. Phys. F, **12** (1982), 1101.
- (7) S. Tamaki, T. Ishiguro and S. Takeda : ibid., **12** (1982), 1613.
- (8) K. Hoshino : ibid., **12** (1982), 1891.
- (9) S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki : ibid., **15** (1982), 5203.
- (10) M. Elwenspoek, R. Brinkmann, P. Maxim, C. Paulick and D. Quitmann: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **87** (1983), 823.
- (11) Ch. Cunat and J. Hertz : ibid., **87** (1983), 826.
- (12) U. Gerling, M.J. Pool and B. Predel : Z. Metallk., **74** (1983), 616.
- (13) S. Takeda, T. Akasofu, Y. Tsuchiya and S. Tamaki : J. Phys. F, **13** (1983), 109.
- (14) S.F. Johnston, E.D. Crozier and B.P. Clayman : Can. J. Phys., **61** (1983), 1503.
- (15) S. Takeda, S. Tamaki, A. Takano and H. Okazaki : J. Phys. C, **16** (1983), 467.
- (16) F. Sommer : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **87** (1983), 749.
- (17) 田巻 繁, 武田信一: 日本金属学会会報, **23** (1984), 145.
- (18) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **45** (1981), 593.
- (19) 和才京子, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **46** (1982), 266.
- (20) G.R. Belton and E.S. Tankins : Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 1892.
- (21) K.T. Jacob and J.H.E. Jeffes : Trans. Inst. Min. Metall. C, **80** (1971), 32.
- (22) K.T. Jacob and C.B. Alcock: Acta Met., **20** (1972), 221.
- (23) C.B. Alcock and F.D. Richardson : ibid., **6** (1958), 385.
- (24) K.T. Jacob : Met. Trans. B, **12B** (1981), 675.
- (25) S. Otsuka and Z. Kozuka : Trans. JIM, **22** (1981), 558.
- (26) Y.A. Chang and D.C. Hu : Met. Trans. B, **10B** (1979), 43.
- (27) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., (1958).
- (28) R.P. Elliott : *Constitution of Binary Alloys*, First Supplement, McGraw-Hill Book Co., (1965).
- (29) F.A. Shunk : *Constitution of Binary Alloys*, Second Supplement, McGraw-Hill Book Co., (1969).
- (30) 理化学辞典, 第 3 版, 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏編集, 岩波書店, (1971).
- (31) S. Otsuka and Z. Kozuka : Met. Trans. B, **11B** (1980), 119.
- (32) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka : ibid., **11B** (1980), 313.
- (33) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka : ibid., **12B** (1981), 427.
- (34) S. Otsuka and Z. Kozuka : ibid., **12B** (1981), 501.
- (35) S. Otsuka and Z. Kozuka : ibid., **12B** (1981), 616.
- (36) I. Barin and O. Knacke: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, (1973).
および I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Supplement, Springer-Verlag, (1977).
- (37) National Bureau of Standards : *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, N.B.S. Technical Note, 270-3 (1968), 270-4 (1969), 270-5 (1971), 270-6 (1971), 270-8 (1981), U.S. Department of Commerce.
- (38) *JANAF Thermochemical Tables*, Second Edition, Ed. by D.R. Stull and H. Prophet, (1971), 堀越研究所, (1975).
- (39) *JANAF Thermochemical Tables*, 1974, 1975, 1978, Supplements Ed. by M.W. Chase *et al.*, 堀越研究所, (1980).
- (40) L. Brewer and G.M. Rosenblatt: Adv. High Temp. Chem., **2** (1969), 1.
- (41) 酸化物便覧, G.V. Samsonov 監修, (1969), 日・ソ通信社, (1970).
- (42) K.C. Mills : *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides*, London Butterworths, (1974).
- (43) O. Kubaschewski and C.B. Alcock : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. Pergamon Press, (1979).
- (44) 金属酸化物と複合酸化物, 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄編, 講談社, (1978), 15.
- (45) C.H.P. Lupis: *Chemical Thermodynamics of Materials*, North-Holland, (1983), 30, 31.
- (46) K. Naito and N. Kamegashira : Adv. Nucl. Sci. Technol., **9** (1976), 99.
- (47) Y. Kayahara, K. Ono, T. Oishi and J. Moriyama : Trans. JIM, **22** (1981), 493.