

**熱力学、統計力学
相安定性、化学反応**

巨視変数のみを使って状態を理解する: 熱力学

巨視変数: 温度 T 、圧力 P 、体積 V 、エントロピー (熱量) S

⇔ 微視変数: 原子、電子などの座標、運動量、電子配置

自由エネルギー: 平衡状態、状態変化 (反応) を決定
自由エネルギーがわかれば物性値が計算できる

- ・ 内部エネルギー U : $V, U(S)$ 一定 (定積・定エネルギー(断熱))
- ・ エンタルピー $H = U + PV$: P, S 一定 (定圧・断熱)
- ・ Helmholtzエネルギー $F = U - TS$: V, T 一定 (定積・定温)
- ・ Gibbsエネルギー $G = U + PV - TS$: P, T 一定 (定圧・定温)
- ・ XXXエネルギー $G^* = G + \mu N$: P, T, μ 一定 (定圧・定温・ N 可変) など

問題: 現実の物質の自由エネルギーを
計算する方法が与えられていない

微視理論から状態を理解する: 統計力学

統計力学の役割

1. 自由エネルギー U, H, F, G を微視理論で表現する
物性を計算できる
2. 自由エネルギー U, H, F, G を巨視変数 T, P, V, S で表現する
熱力学と対応させられる

問題点

- ・ $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
=> 統計的取り扱いが必須
- ・ そもそも T とは何か、 P, V はどのように計算するか

巨視変数・状態量を微視理論で計算する例

S : Boltzmannの関係式 $S = k_B \ln W$

U : 原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー、
電子のエネルギーの総和

どうやって実際の材料に応用するか

熱力学: 自由エネルギーなどがわかっているならば計算は可能

=> **データベース**が重要

- ・ 相状態図: **ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams**
- ・ 自由エネルギー: **CALPHAD**

統計力学: 相互作用エネルギーなどがわかっているならば計算は可能

実際の材料の計算: 計算材料科学

- ・ 古典力学: 原子間ポテンシャルを経験データから決定する
格子力学 (GULP)、古典分子動力学 (LAMMPS)
- ・ 量子力学: 電子構造、全エネルギーを量子論方程式から計算
 - (i) 半経験法: Tight-Binding法
 - (ii) **第一原理法 (VASP, CASTEP)**

熱力学

教科書

阿部 龍蔵 著
熱統計力学
裳華房 (1995/03)
¥ 2, 800 + 税

ISBN-10: 4785320605

ISBN-13: 978-4785320607

1. 熱力学第一法則
2. 熱力学第二法則
3. 分子運動論
4. 熱平衡系の古典統計力学
5. 古典統計力学の応用
6. 正準集団と大正準集団
7. 熱平衡系の量子統計力学
8. 理想フェルミ気体
9. 理想ボース気体

監修 小出昭一郎・阿部龍蔵

熱統計力学

阿部龍蔵 著

裳華房

熱力学における公理：熱力学三法則

- **熱力学第零法則**: $T_A = T_B$ であり $T_C = T_A$ であれば、 $T_C = T_B$
2つの系 A, B が熱平衡にあり、第三の系 C がこのうちのいずれかと熱平衡にあれば、もう一つの系とも熱平衡にある
- **熱力学第一法則 (エネルギー保存の法則)**
一般の系: $\Delta U = Q + W$
系に生じるエネルギー変化 ΔU は 系外とやり取りする熱 Q か仕事 W だけ
孤立系 : $\Delta U = 0$ (系外との Q, W のやり取りがない)
孤立系において全エネルギー (内部エネルギー) は一定に保たれる
- **熱力学第二法則 (エントロピー増大の法則)**
孤立系において自発変化が起こると、
系のエントロピーはそれにより増大する: $\Delta S > 0$
- **熱力学第三法則 (エントロピーには原点がある)**
絶対温度が 0 K に近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。
 - 完全結晶状態 (基底状態が縮退していない) である物質について
 - 熱力学三法則の中ではもっとも妥当性が怪しい。

§ 2.5 エントロピー増大則

• 断熱過程 ($\delta Q = 0$), 孤立系の場合

- $\frac{\delta Q}{T'} \leq dS \Rightarrow dS \geq 0$
- 可逆断熱過程 $dS = 0$
- 不可逆断熱過程 $dS > 0$

• 全宇宙 (= 系 + 系外)

- 外部からの熱の供給はない (孤立系)
- 熱伝導・摩擦などの現象 (不可逆過程)

熱力学第二法則:

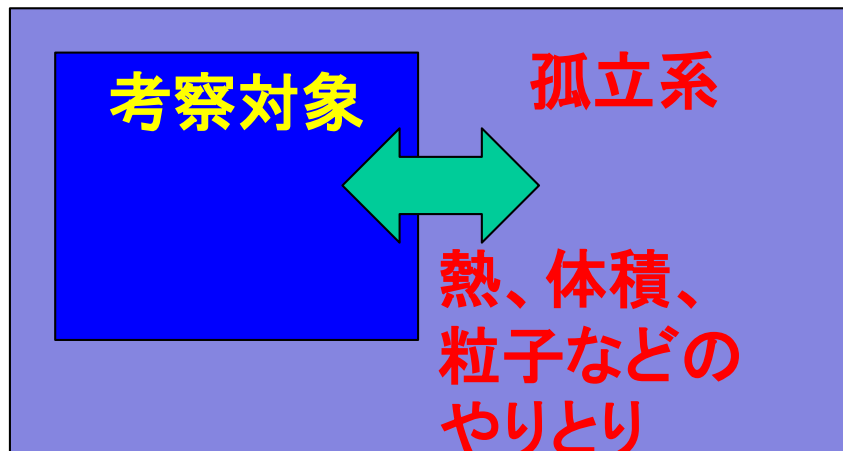
全宇宙のエントロピーは必ず増大する

物理系の状態を知るためには

- ・運動方程式
- ・孤立系であること
 - ・保存則 (エネルギー、運動量、角運動量・・・)
- ・初期状態 (r, v) の完全な知識

多粒子系での問題

- ・孤立系の内部の一部しか扱わない
 - ・保存則が必ずしも成立しない
- ・全粒子についての完全な状態 (r, v) の知識は得られない



- ・多粒子系
 - ・確率・統計的に扱う: エントロピー
 - ・ (P, V) , (T, E) , (N, μ) のうちそれぞれの片方が一定になる系を考察 (括弧の中の変数を「互いに共役な変数」と呼ぶ)
- ・考察対象では「自由エネルギー」を使う方が簡単

自由エネルギー

温度 T の系A から 同じ温度の系外へ熱 δQ をわたす場合

熱力学第二法則: 全宇宙のエントロピー変化: $\Delta S_{univ} \geq 0$

Aのエントロピー変化 : ΔS

A外のエントロピー変化: $\Delta S_E = -\delta Q / T$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S \geq \delta Q$$

熱力学第一法則: $\delta Q = \Delta U + \delta W$

$$T\Delta S \geq \Delta U + \delta W$$

$$-(\Delta U - T\Delta S) \geq \delta W$$

等温過程 T では

$$-\Delta(U - TS) \geq \delta W$$

自由エネルギー

等温過程 T では $-\Delta(U - TS) \geq \delta W$

$U - TS$ の減少量が仕事に変換できる

TS : 束縛エネルギー

$U - TS$: 自由エネルギー

孤立系の等温・等積過程において、
体積膨張以外の仕事 δL を考える

$$\delta Q = dU + \delta L \leq TdS$$

$$-\delta L \leq d(U - TS)$$

状態1から状態2へ積分して

$$-L \leq (U - TS)_2 - (U - TS)_1 = F_2 - F_1$$

$F = U - TS$: ヘルムホルツ (の自由) エネルギー
(状態関数)

エンタルピーとギブス(の自由)エネルギー

定圧過程 ($\Delta P=0$) を考える

$$\delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

$H = U + PV$: エンタルピー を定義すると、

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \delta Q$$

体積膨張以外の仕事を行わない系では
系が得る熱量 δQ はエンタルピー変化に等しい
熱浴のエントロピー変化

$$\Delta S_{res} = -\frac{\Delta H}{T}$$

全宇宙のエントロピー変化 ΔS_{univ} と系の ΔS

$$\Delta S_{univ} = \Delta S + \Delta S_{res} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0$$

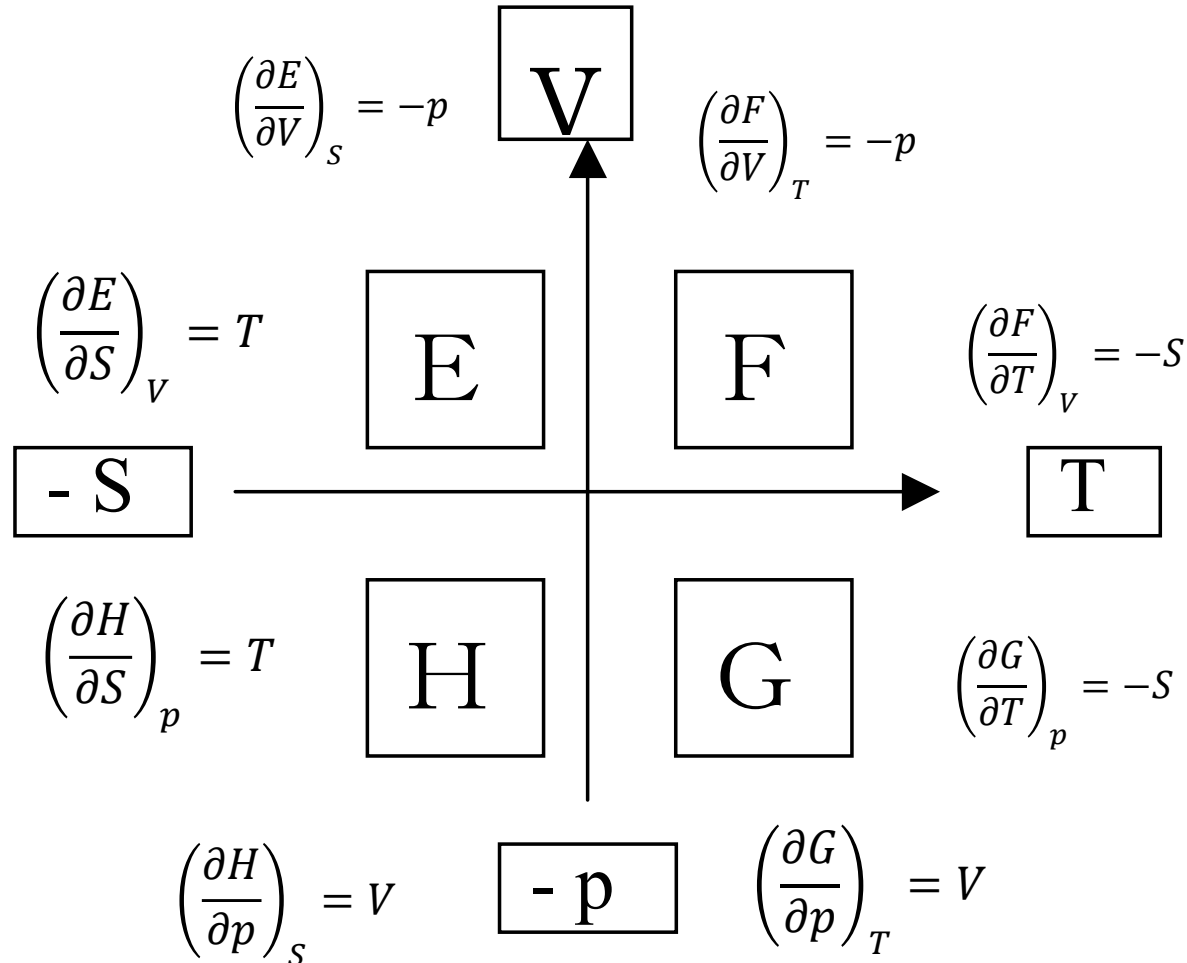
$$-\Delta(H - TS) = -\Delta G \leq 0$$

$G = U + PV - TS$: ギブス(の自由)エネルギー

熱力学関数の関係図の覚え方

昔の教科書に多く使われていた内部エネルギーの記号 E とヘルムホルツエネルギーの記号 F を使うと、簡単な規則で覚えることができる。

- ・ 中のエネルギー関数は、第2象限から時計回りにアルファベット順に並べる。
- ・ 外側の p, V, T, S は、垂直水平に対応する記号のアルファベット順で若い方にマイナスをつける。



第一原理による相安定性の計算

第一原理計算とは

広義:

経験的パラメータを用いずに、
物理の基礎方程式から
望まれる計算結果を出力する

量子計算:

原子配列のみの入力から、
量子方程式に基づいて
精度の高い全エネルギーを出力する

⇔ 半経験法 (Tight-binding法)

全エネルギーから何が計算できるか

第一原理計算: 全エネルギー E を精度良く計算できる

=> 原理的に、すべての物性が計算できる

- 安定構造: E が最小になる格子定数、原子座標を求める
- 電子準位 (バンド構造): $e_i(\mathbf{k}) = E(n_{\mathbf{k},i}) - E(n_{\mathbf{k},i} - 1)$ (実際には一電子方程式の解)

弾性率テンソル

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて $U(e_{ij})$ を計算

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} e_{kl}$$

歪 e_{ij} を与えて応力 σ_{ij} を計算

誘電率テンソル

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{ij} E_i E_j$$

電場 E_i を与えて $U(E_i)$ を計算

$$D_i = \epsilon_0 E_i + P_i = \sum_j \epsilon_{ij} E_j$$

分極 P_i はBerry位相から計算

エネルギー関数 U :

0 K, 定積: 内部エネルギー E (DFTの全エネルギー)

0 K, 定圧: エンタルピー $H = U + PV$

>0 K, 定積: Helmholtzの自由エネルギー

$$F = U + F_{\text{electron}} + F_{\text{phonon}}$$

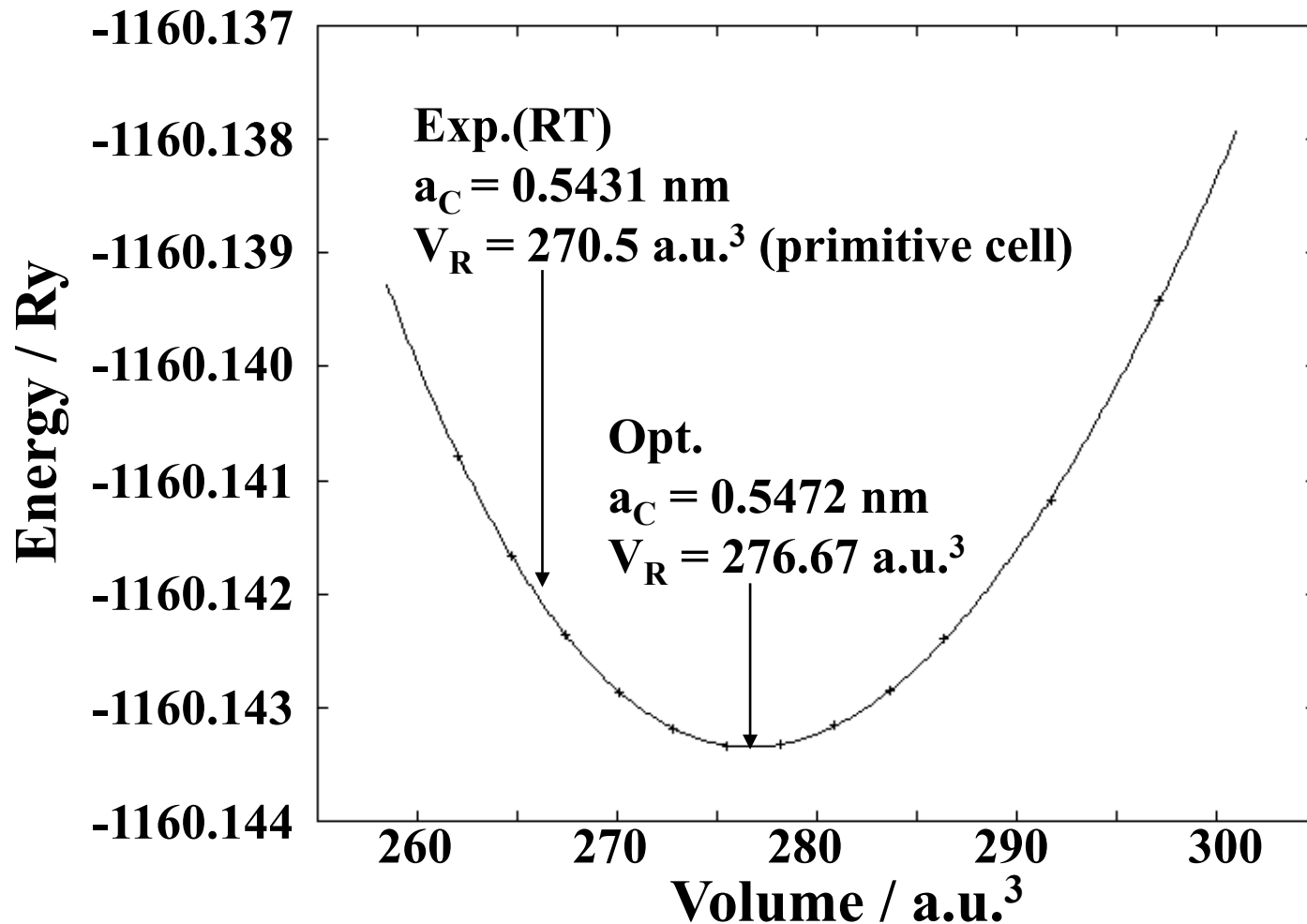
電子の状態密度

フォノン状態密度

から計算

から計算

構造緩和計算と体積弾性率: Si

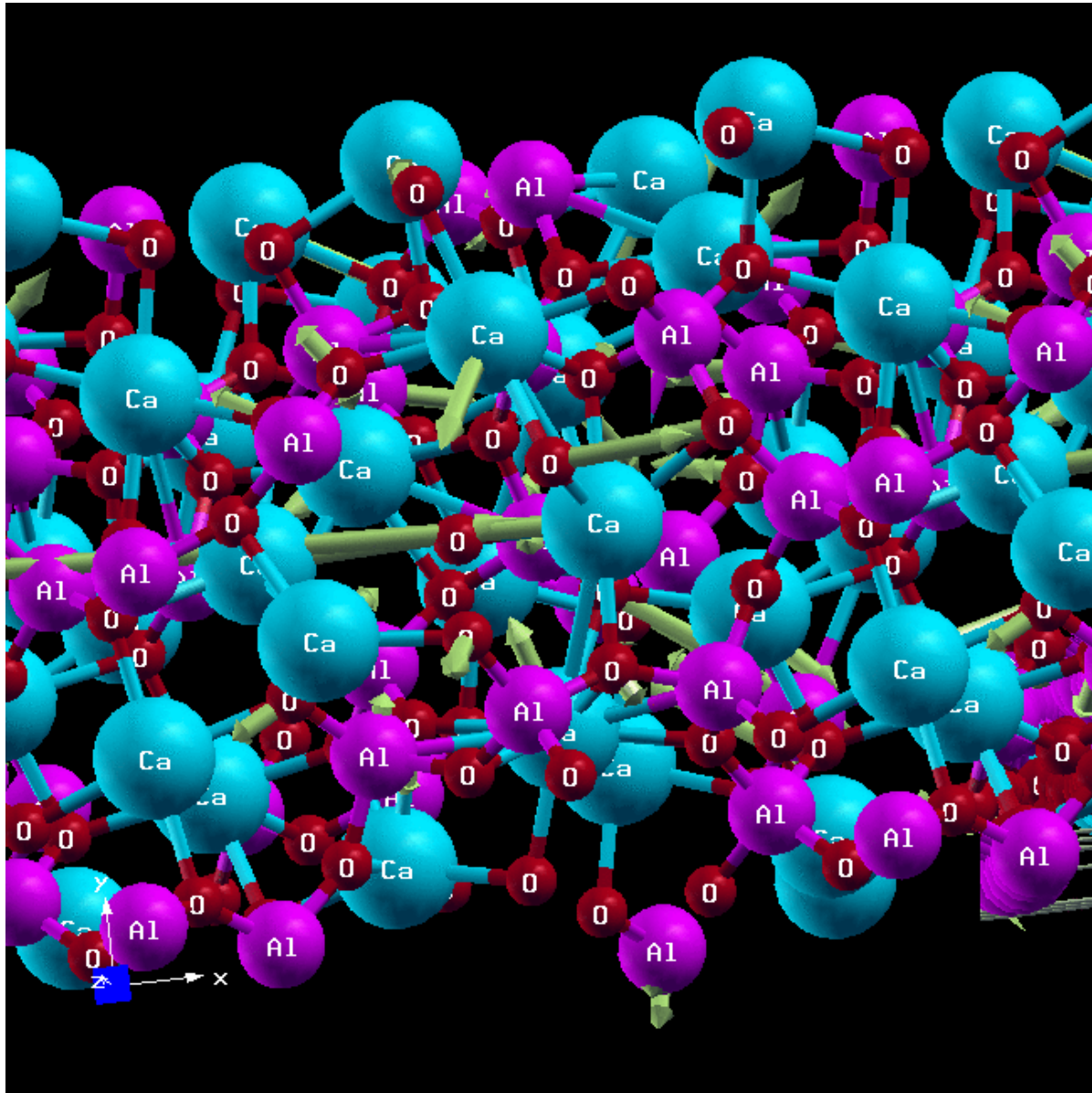


$$E = E_{\min} + 1/2 B_0 (V / V_0)^2$$

$$B_0 \text{ (GPa)} = 87.57 \text{ GPa (exp: 97.88 GPa)}$$

一般的な構造緩和: C12A7

VASP, PBE



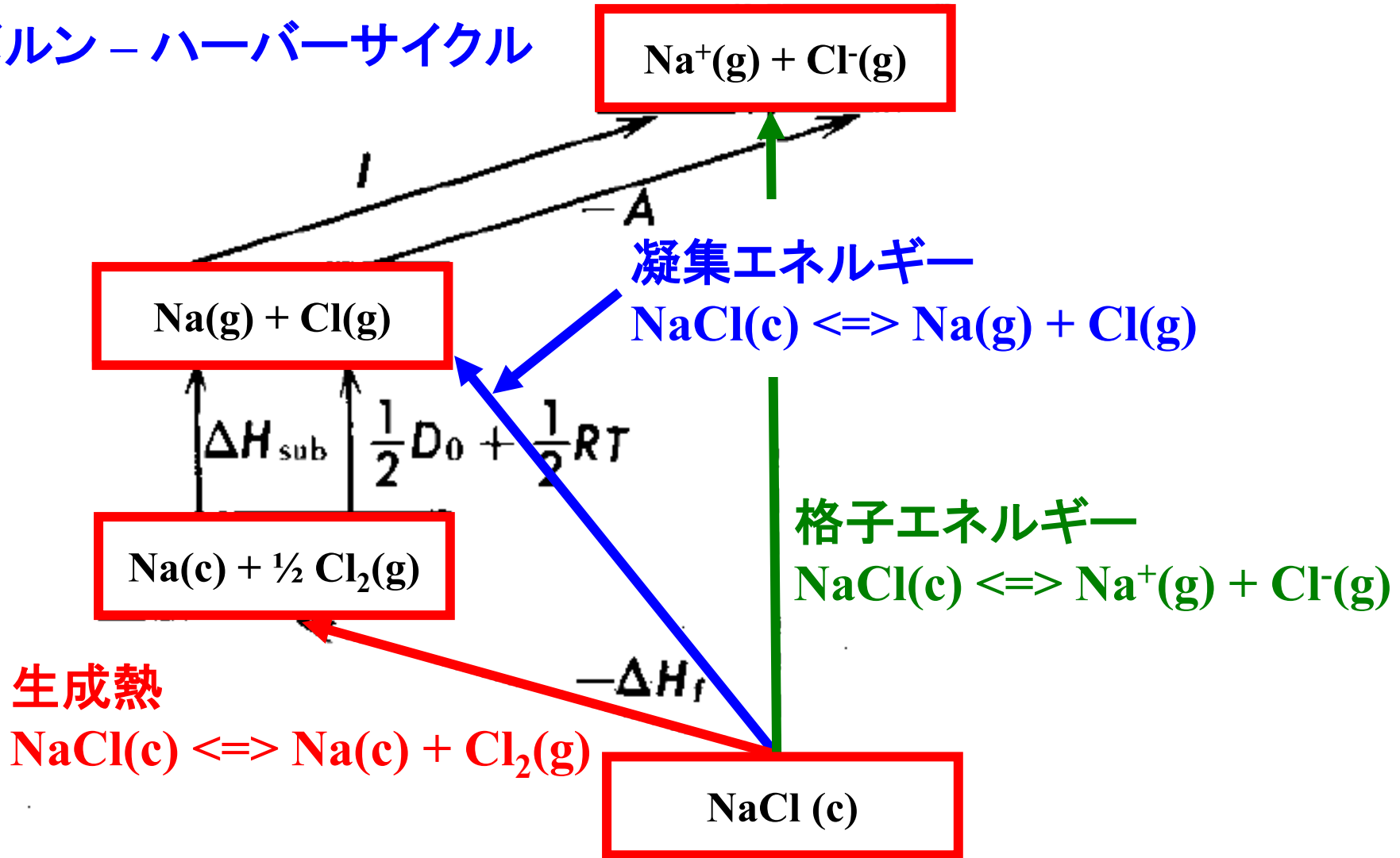
一般的な構造緩和計算の結果

カッコ内がPBEでの計算結果。1%以内の誤差で計算できている

Al (FCC)	$a = 4.04975$ (4.0462)
Ca (FCC)	$a = 5.5884$ (5.51942)
Mg (HCP)	$a = 3.2094$ (3.1869) $c = 5.2103$ (5.19778)
Na (BCC)	$a = 4.235$ (4.20437)
Si	$a = 5.41985$ (5.46631)
GaAs	$a = 5.65359$ (5.7605)
GaN (wurzite)	$a = 3.186$ (3.24541) $c = 5.176$ (5.28965) $z(\text{N}) = 0.375$ (0.375783)
NaCl	$a = 5.62$ (5.65062)
MgO	$a = 4.2109$ (4.23617)
CaO	$a = 4.8112$ (4.83784)
ZnO	$a = 3.2427$ (3.25452) $c = 5.1948$ (5.21411) $z(\text{O}) = 0.3826$ (0.3816)
In ₂ O ₃	$a = 10.117$ (10.0316)
SnO ₂	$a = 4.738$ (4.71537) $c = 3.1865$ (3.18356)
TiO ₂	$a = 4.6061$ (4.5941) $c = 2.9586$ (2.9589)
SrCu ₂ O ₂	$a = 5.458$ (5.48) $c = 9.837$ (9.825)
CuAlO ₂	$a = 5.9169$ (5.896) $\alpha = 27.915$ (28.1)
β -Ga ₂ O ₃	$a = 12.23$ (12.026) $b = 3.04$ (2.9927) $c = 5.8$ (5.7185) $\beta = 103.7$ (103.86)
InGaO ₃ (ZnO) ₁	$a = 3.299$ (3.29491) $b = 5.714$ (5.70415) $c = 26.101$ (25.4037)
12CaO·7Al ₂ O ₃ (C12A7)	$a = 11.989$ (12.0284, 11.997, 11.9884) $\alpha = 90$ ($\alpha=89.9895$, $\beta=89.9334$, $\gamma=89.9619$)

全エネルギーから...

ボルン-ハーバーサイクル



反応熱、生成エネルギー etc:

反応式を書き、それぞれのエネルギーを計算



$$0 \text{ K, } 0 \text{ atm} \quad : \Delta E = (E(C) + E(D)) - (E(A) + E(B))$$

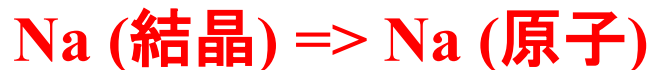
$$0 \text{ K, 有限圧力} \quad : \Delta H = (H(C) + H(D)) - (H(A) + H(B))$$

$$H(a) = E(a) + PV(a)$$

$$\text{有限温度, 有限圧力: } \Delta G = (G(C) + G(D)) - (G(A) + G(B))$$

$$G(a) = E(a) + PV(a) - TS(a)$$

例: Naの昇華熱



$$\times \text{ Na(結晶)の全エネルギー} \quad : E = -2.6203 \text{ eV/cell}$$

$$\times \text{ Na(原子)の全エネルギー} \quad : E = -0.0007 \text{ eV/atom}$$

$$\times \text{ Na(結晶)} \Rightarrow \text{Na(原子)} \quad : \Delta E = 1.3094 \text{ eV} = 126 \text{ kJ/mol}$$

$$\times \text{ RT} = 2.49 \text{ kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:}$$

$$\Delta H = 128 \text{ kJ/mol}$$

$$\times \text{ 文献値: } 108 \text{ kJ/mol}$$

NaClの生成・凝集エネルギー



※ NaCl(結晶) の全エネルギー: $E = -27.2610$ eV/cell (4NaCl)

※ Na(結晶)の全エネルギー : $E = -2.6203$ eV/cell (2Na)

※ Cl₂(分子)の全エネルギー : $E = -3.5504$ eV/cell (2Cl)

※ 生成エネルギー NaCl(結晶) \leq Na(結晶) + $\frac{1}{2}$ Cl₂(分子):
 -3.7301 eV/Na = 359.9 kJ/mol

※ $\frac{1}{2} RT = 1.2$ kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 361$ kJ/mol 文献値 411 kJ/mol



※ Na(原子)の全エネルギー : $E = -0.0007$ eV/atom

※ Cl(原子)の全エネルギー : $E = -0.0183$ eV/atom

※ 凝集エネルギー NaCl(結晶) \Rightarrow Na(原子) + Cl(原子):
 6.7962 eV/NaCl = 655.7 kJ/mol 文献値 641 kJ/mol

※ $2RT = 5.0$ kJ/mol (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 660.7$ kJ/mol 文献値 641 kJ/mol

Siの凝集エネルギー

Si (結晶) => Si (原子)

※ Si(結晶)の全エネルギー: $E = -43.3748 \text{ eV} / 8\text{Si}$
 $= 523 \text{ kJ/mol}$

※ Si(原子)の全エネルギー -0.862 eV

※ $RT = 2.49 \text{ kJ/mol}$ (300 K)を足してエンタルピーにする:

$\Delta H = 434 \text{ kJ/mol}$ 文献値 446 kJ/mol

結合エネルギーは、結合数 2 で割ればよい。

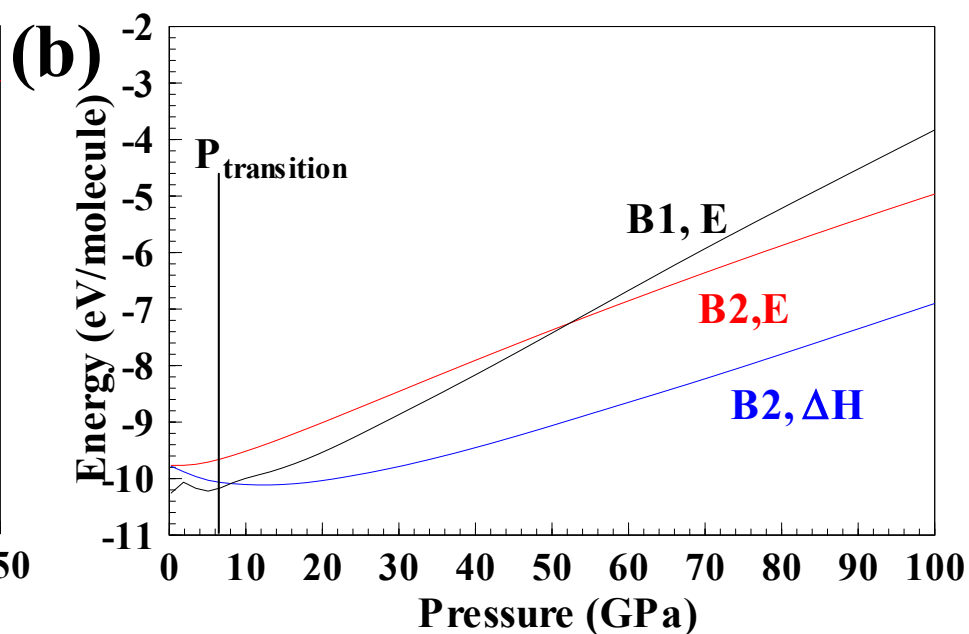
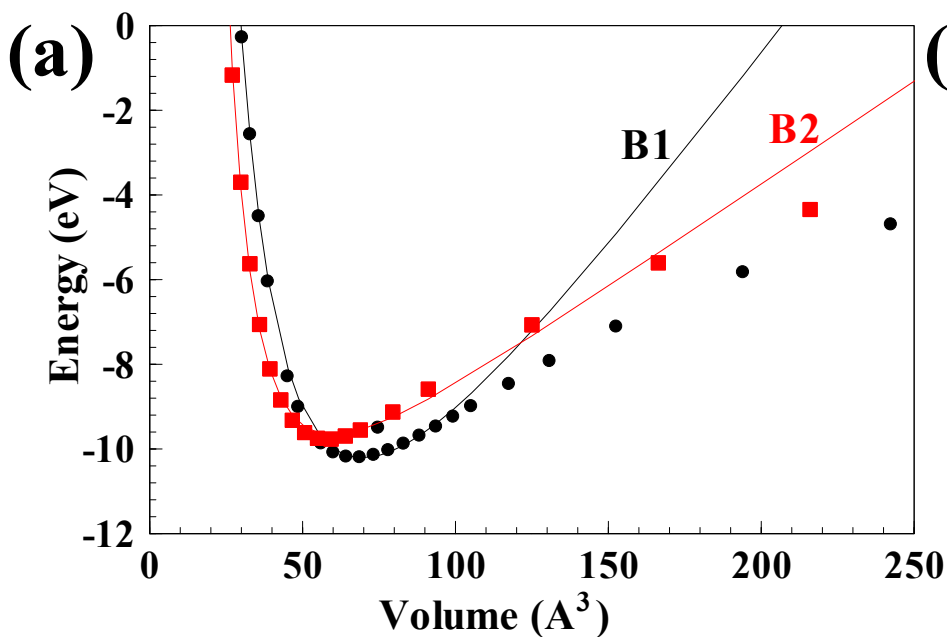
Si-Siの結合エネルギー: $E = 217 \text{ kJ/mol}$ 文献値 224 kJ/mol

BaSの圧力誘起相転移: ΔH (0 K 近似)

常圧安定相: NaCl型構造(B1)

高压安定相: CsCl型構造(B2)

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS)$$
$$\Rightarrow \sim \Delta H = \Delta E_{scf} + P\Delta V$$



有限温度の相転移: VASP + Phonopy

$$F(V, T) = E_0(V) + F_{phonon}(V, T) + F_{electron}(V, T)$$

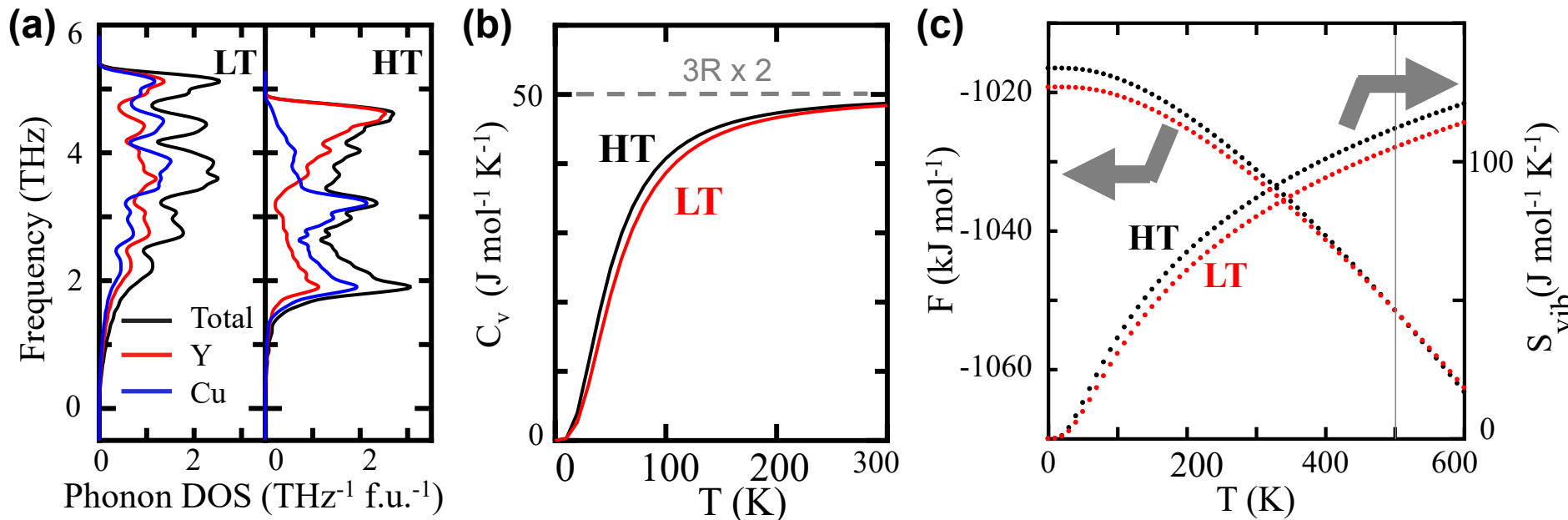
$$F_{phonon} = \frac{1}{2} \sum \hbar \omega_q + k_B T \sum \ln(1 - e^{-\hbar \omega_q / k_B T})$$

$$F_{electron} = E_{electron} - T S_{electron}$$

$$E_{electron} = \int_{-\infty}^{\infty} n(e) f(e) de - \int_{-\infty}^{E_F(0K)} n(e) de$$

$$S_{electron} = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} n(e) [f(e) \ln f(e) + (1 - f(e)) \ln(1 - f(e))] de$$

YCuの高温相 (HT) と低温相 (LT) *Mizoguchi et al., Inorg. Chem. 58, 11819 (2019)*



平衡の三条件

2つの系 A、B が平衡にある時は以下の条件が満たされている

- ・ **熱的平衡** : 温度が等しい $T_A = T_B$
- ・ **力学的平衡** : 圧力が等しい $P_A = P_B$
- ・ **化学的平衡** : すべての構成元素 a と電子 e のそれぞれについて、異なる相のすべて (A, B) で化学ポテンシャルが等しい

$$\mu_{a,A} = \mu_{a,B}, \mu_{e,A} = \mu_{e,B}$$

自由エネルギー

- ・ 断熱・孤立系 (0 K, 0 atm) 内部エネルギー U
- ・ 断熱・定圧 (0 K) エンタルピー $H = U + PV$
- ・ 定温・定積 (0 atm) Helmholtzエネルギー $F = U - TS$
- ・ 定温・定圧 Gibbsエネルギー $G = U + PV - TS$

第一原理計算: 断熱近似 (電子と原子核の運動を別に扱う)

電子系の計算 : 電子の内部エネルギー U_{el} 、体積 V 、圧力 P

Rigid band近似: 電子の励起エネルギー $\Delta U_{el}(T)$ 、配置エントロピー $\Delta S_{ele}(T)$

核系の計算 : フォノンエネルギー U_{phonon} 、エントロピー S_{phonon} (あるいは F_{phonon})

化学的相安定性: SrTiN₂を例に

1. 可能性のある相: Sr, Ti, N₂, SrN, Sr₂N, SrN₂, SrN₆, TiN, Ti₂N, など
2. 熱力学条件: 自由エネルギー = 構成元素の化学ポテンシャルの和
例: $\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2}$ (DFTで計算)

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)

化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

3. 自由エネルギー (計算されるのは一般的にエンタルピー) に関する相安定条件

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2} = -5.87\text{eV} < 0$$

2. 異相として単体が析出しない条件

$$\Delta\mu_{Sr} < 0 \text{ ①}, \Delta\mu_{Ti} < 0 \text{ ②}, \Delta\mu_N < 0 \text{ ③}$$

3. 他の異相が出現しない条件:

$$2\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Ti_2N} \text{ ④}$$

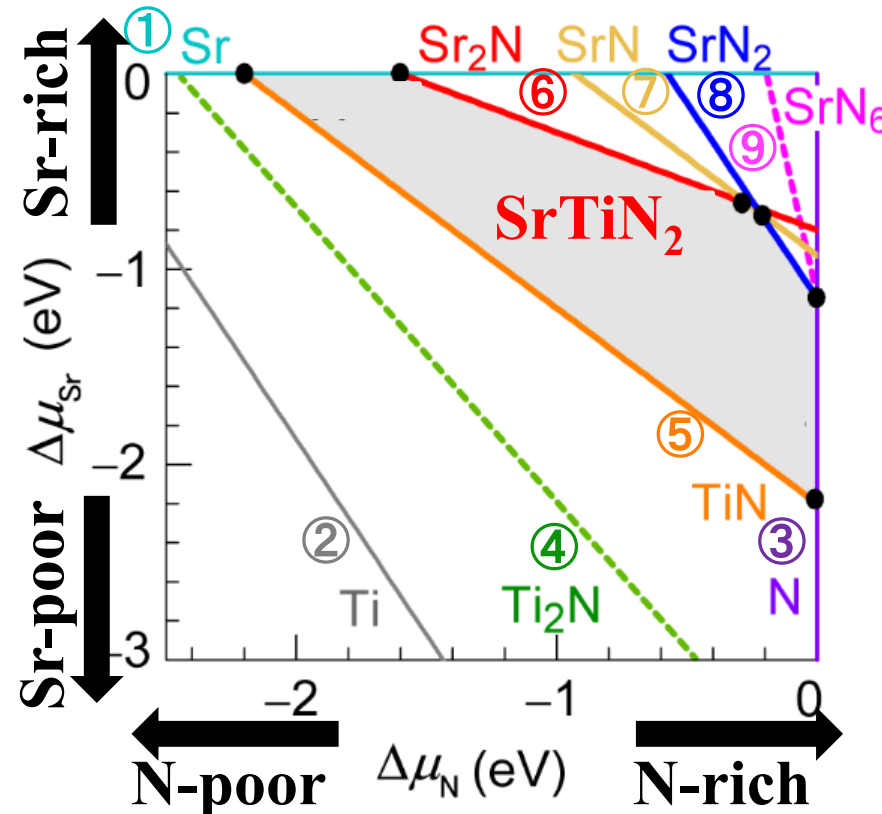
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \text{ ⑤}$$

$$2\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Sr_2N} \text{ ⑥}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{SrN} \text{ ⑦}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 2\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_2} \text{ ⑧}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 6\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_6} \text{ ⑨}$$



安定境界における平衡条件: SrTiN₂を例に

1. 熱力学の化学平衡条件:

複数相が共存する領域 (相境界) では各粒子 (元素、電子) の化学ポテンシャルが等しい

A point: SrTiN₂ は Sr, TiNと平衡

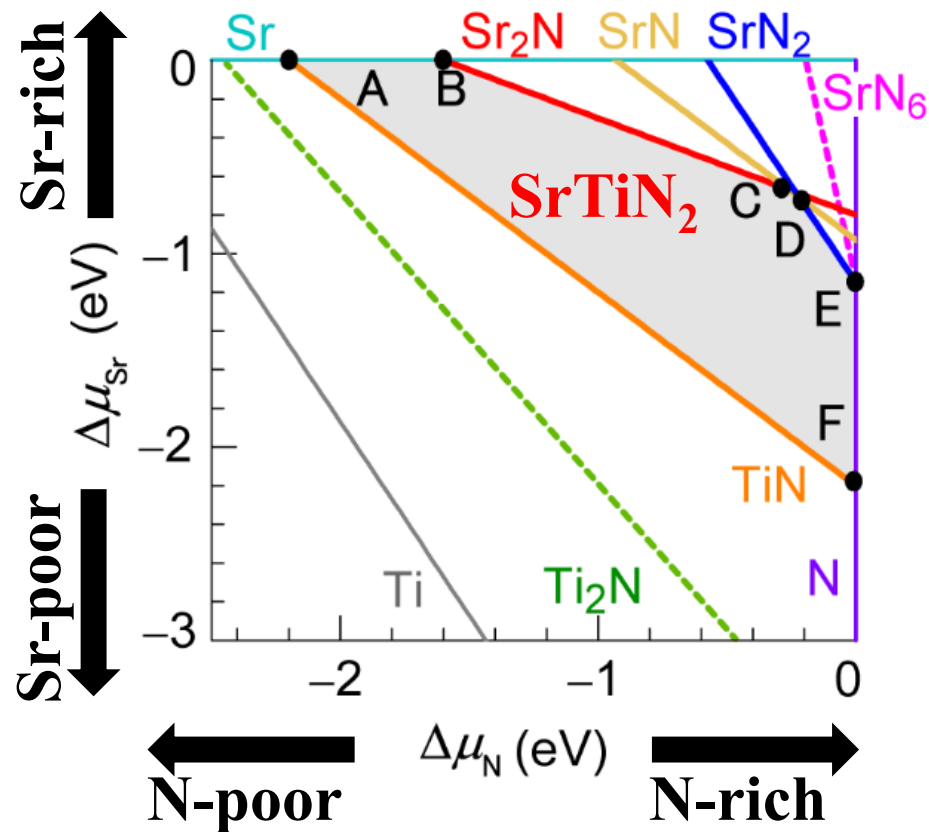
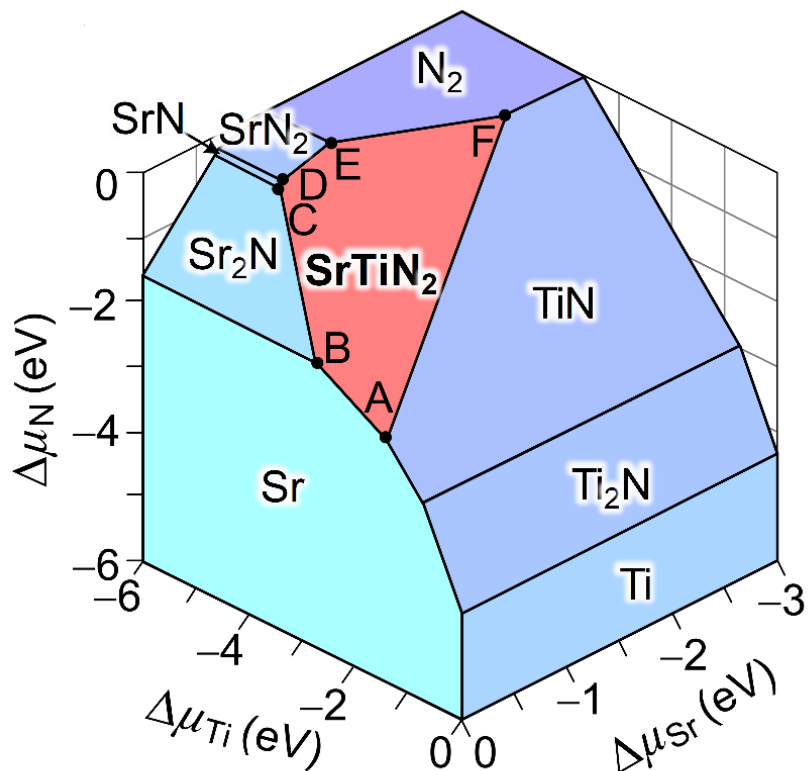
μ_{Sr} はSrの化学ポテンシャルに等しい $\Rightarrow \Delta\mu_{Sr} = 0$

μ_{Ti}, μ_N はTiNの化学ポテンシャルに等しい $\Rightarrow \Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N = \Delta H_{TiN}$ (DFTで計算)

SrTiN₂の条件 $\Rightarrow \Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2}$ (DFTで計算)

$\Rightarrow \Delta\mu_{Sr}, \Delta\mu_{Ti}, \Delta\mu_N$ がすべて決まる

S



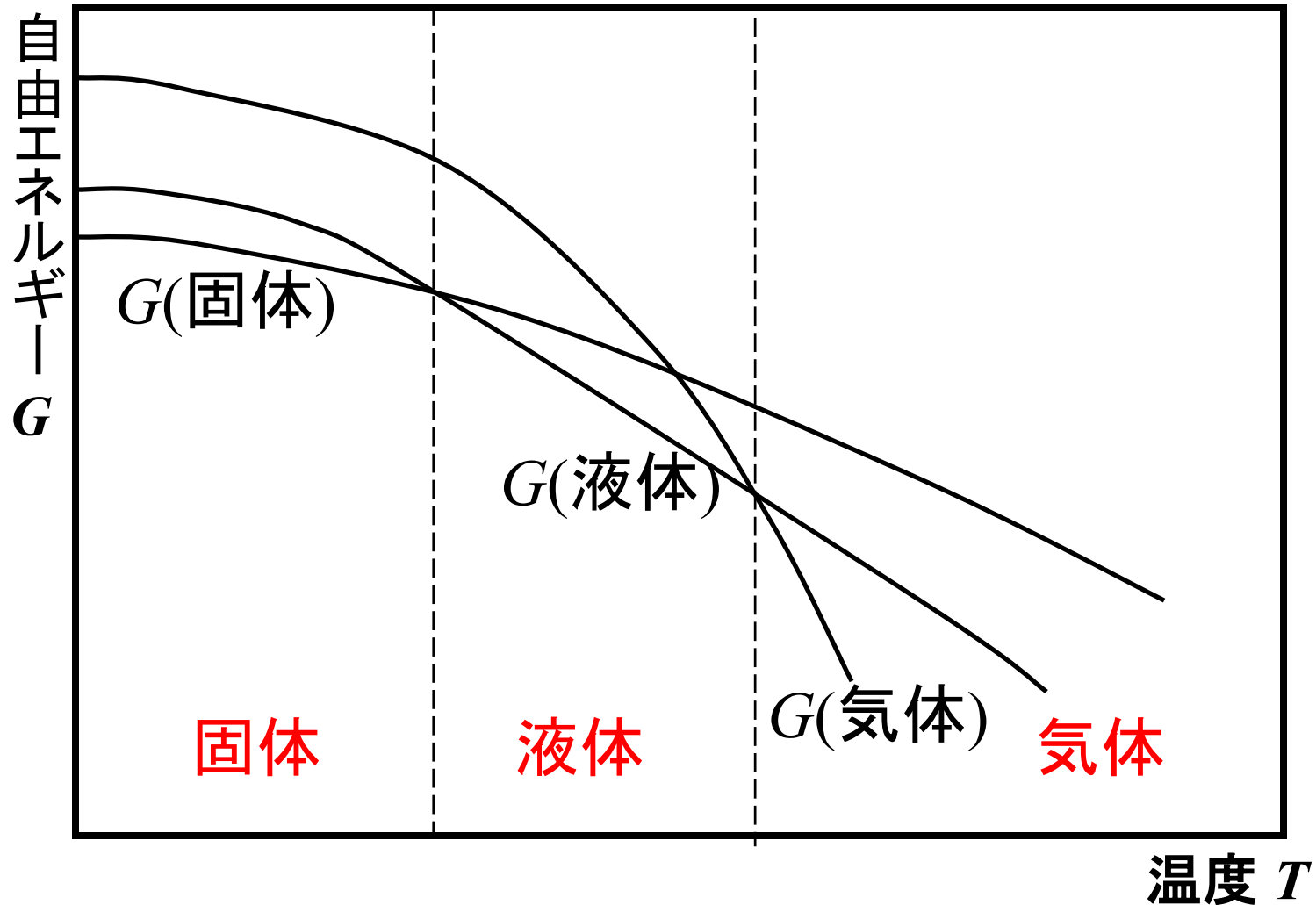
cf. Chestaで描画

<https://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/wordpress/chesta.html>

相状態図 (平衡状態図)

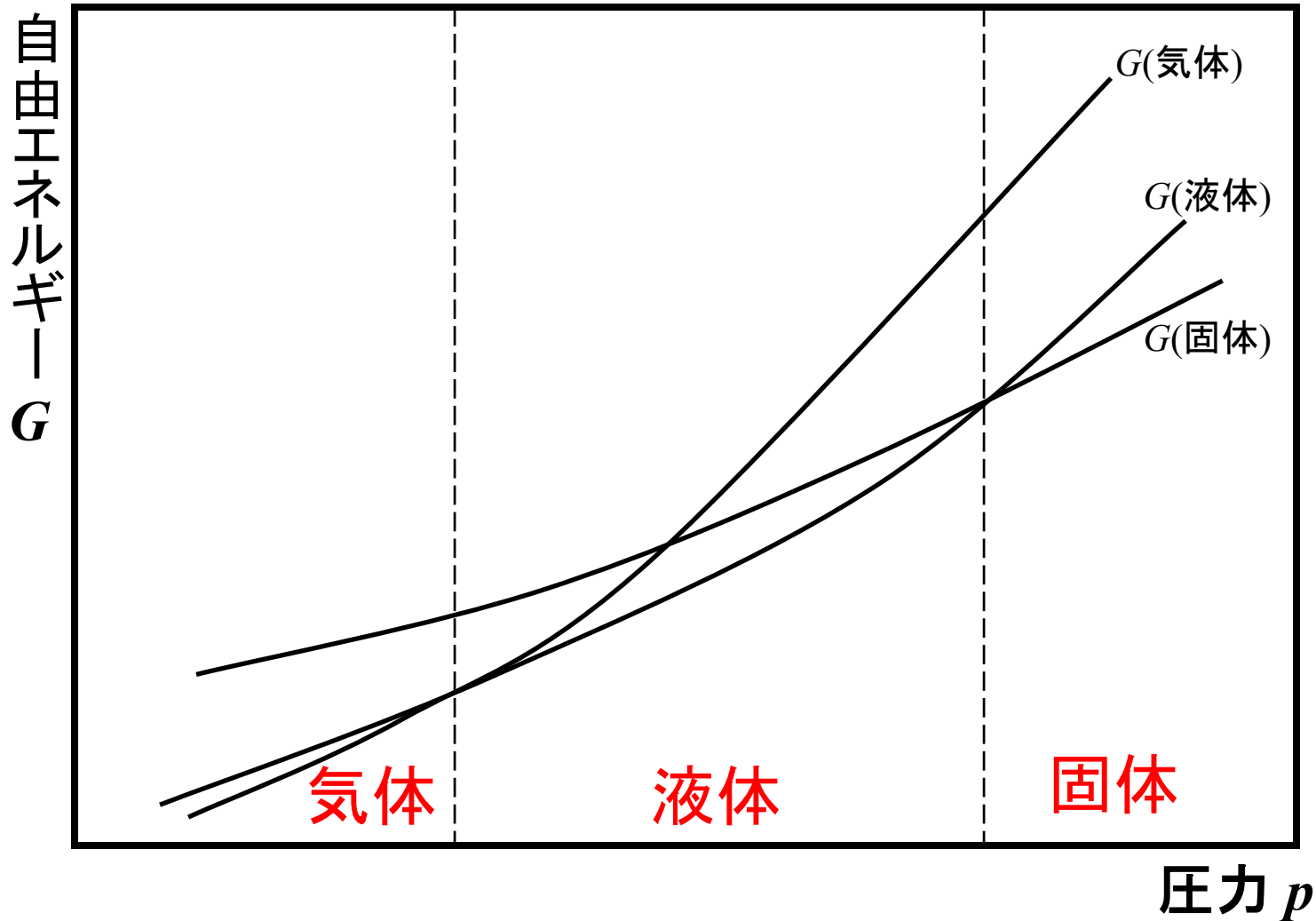
一成分系の自由エネルギー変化の模式図

Maxwellの関係式 $(\partial G / \partial T)_p = -S$



一成分系の自由エネルギー変化の模式図

Maxwellの関係式 $(\partial G / \partial p)_T = V$



Gibbsの相律

相の数: P

成分の数: C

成分: 対象にしている状態図の領域で不変な化合物

H_2O の状態図では $C = 1$

Ba-Ti-O 系状態図では $C = 3$

BaO-TiO₂ 系状態図では $C = 2$

熱平衡状態: 温度、圧力は空間的に一定

パラメータの数: $PC + \text{温度} + \text{圧力} = PC + 2$

各相 ($i = 1, 2, \dots, P$), 各元素 ($j = 1, 2, \dots, C$) について

組成の和が1になる: $x_i^1 + x_i^2 + \dots + x_i^C = 1$: 制約条件が P 個

化学ポテンシャルの平衡条件: $\mu_1^j = \mu_2^j = \dots = \mu_P^j$

: 制約条件が $C(P-1)$ 個

自由度: $f = PC + 2 - P - C(P-1) = C - P + 2$

他に化学平衡や成分の量的関係などの制約条件が付くと f は減る

一成分系の状態図:水

平衡状態図の見方

1. ある温度、圧力に対応する点に書かれている相が平衡安定相
2. その点が境界線上にあれば、その温度、圧力において隣接する相が平衡して共存。
3. 境界線上になければ、その点に対応する相だけが存在。混合相の場合もある

H₂O の T - P 相図の場合

- ・ 1気圧で温度を -20°C から 100°C に変えたときには、
図中の点線に従って 氷I \Rightarrow 液体
 \Rightarrow 気体と相が変わっていく。
- ・ 2000気圧で温度を上げていくと、
氷IIIから液体になる。
- ・ -20°C で圧力を上げていくと、
気体から直接氷IIに固化し、
1000気圧を超えると
氷IIIに変化する。
- ・ 水を凍らせてから圧力を下げると、
水にならずに直接気体になる(昇華)

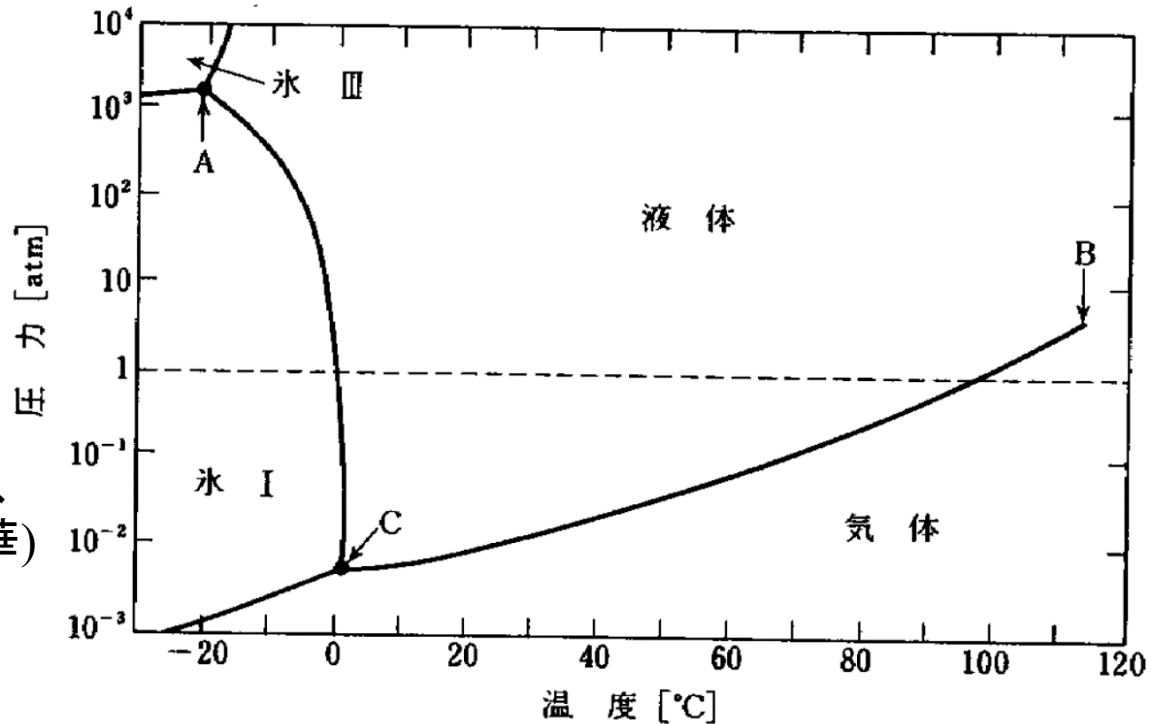


図 3.1 H₂O の状態図

水の状態図と相律

- a) C点では氷I、液体、気体の3相が平衡して共存しており、 $P = 3$ である。ギブズの相律から、この点の自由度は $f = 3 - P = 0$ となる(不変系と呼ぶ)。**水の三重点**
- b) C-B曲線上では液体と気体が平衡して共存しており、 $P = 2$ であり、 $f = 1$ になる(一変系と呼ぶ)。
- c) 曲線上にない「気体」の領域では、 $P = 1, f = 2$ である(二変系)。

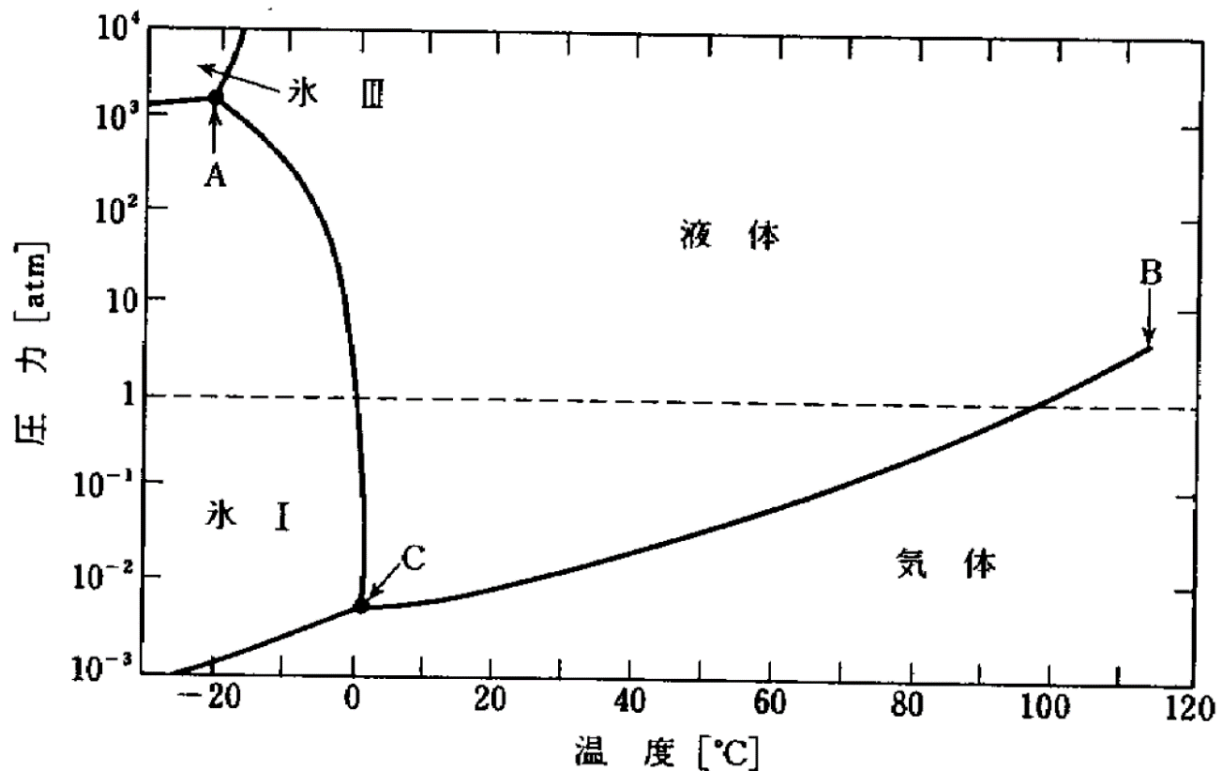


図 3.1 H₂O の状態図

水の状態図の特徴

- a) B点よりも高い温度、圧力では、気体と液体の間の相転移がなくなる。
つまり、気体と液体の区別が意味を成さなくなり、超臨界流体と呼ばれる相になる。
B点を臨界点、その温度と圧力をそれぞれ、臨界温度、臨界圧力と呼ぶ
(H_2O では 647.30°C 、 215 barr)。
- b) 氷I-液体の境界線が負の傾きを持っている。一般的な物質では正になる。

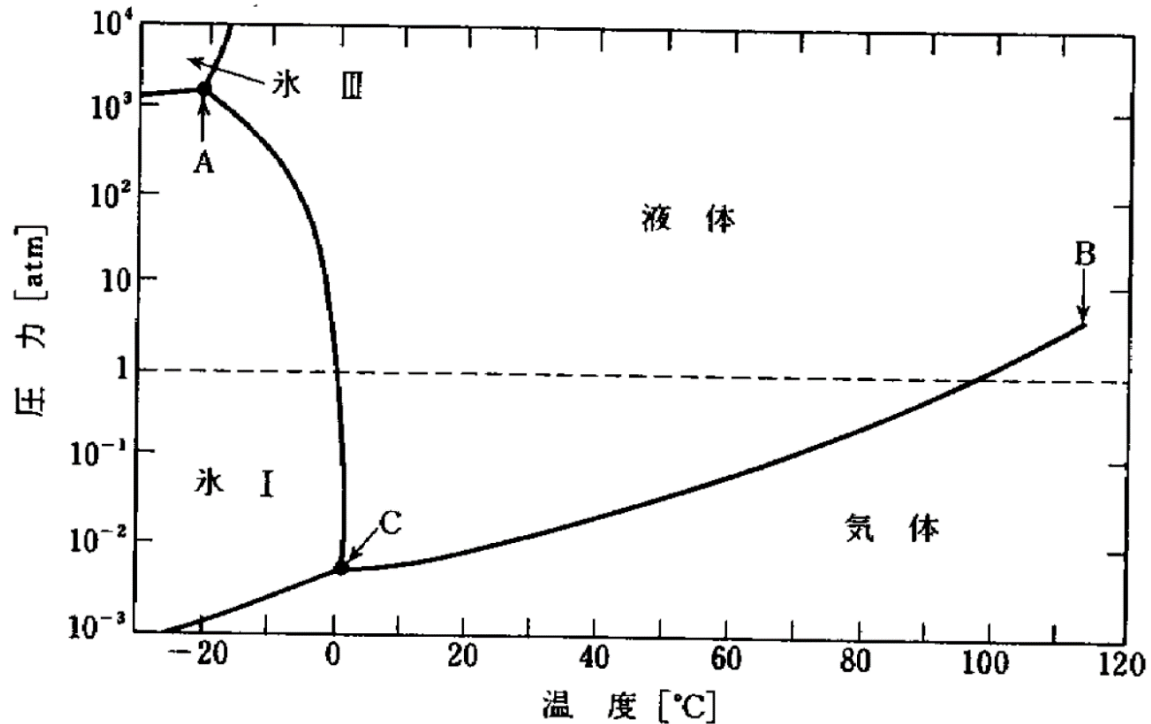


図 3.1 H_2O の状態図

一成分状態図の相境界線を決める: クラペイロンの式

2相平衡を考える。化学平衡の条件: $\mu_1 = \mu_2$

可逆過程において、 pV の仕事しかない場合の
ギブズエネルギーの変化

$$dG = -SdT + Vdp$$

を n_i で偏微分することにより、

$$d\mu_1 = -\bar{S}_1dT + \bar{V}_1dp$$

が得られる。(\bar{S} は部分モルエントロピー、 \bar{V} は部分モル体積)

$d\mu_2$ についても同様の式が得られるので、平衡条件から等置して

$$-\bar{S}_1dT + \bar{V}_1dp = -\bar{S}_2dT + \bar{V}_2dp$$


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \quad \text{クラペイロンの式}$$

液体 \Rightarrow 固体I では体積が増えるので $\Delta V > 0$

エントロピーは減る $\Delta S < 0$

\Rightarrow **H₂O系では $dp/dT < 0$ になる** \Leftrightarrow 一般的な物質とは逆

気体との相境界線を決める: クラウジウス・クラペイロンの式

クラペイロンの式 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$ について、理想気体の場合を考える。

$$\bar{V} = RT / p \quad (\text{部分モル体積を導入したので、} pV=nRT \text{ の } n \text{ が消えている})$$

気体の体積に比べて固体・液体の体積を無視できると仮定。
クラペイロンの式から以下の式が得られる。

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T(RT / p)}$$

$$dp / p = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

クラウジウス・クラペイロンの式
(Clausius-Clapeyron equation)

2成分系状態図: 正則溶体モデル

N_A 個の A 原子と N_B 個の B 原子からなる
全原子数 N 個の A-B 2成分系置換型固溶体 X

$$\text{組成: } x_A = N_A/N, x_B = N_B/N$$

最近接原子対の数を P_{ij} ($i, j = A, B$)

$$P_{AA} = 1/2 * N_A * z * x_A = 1/2 * Nz x_A^2$$

$$P_{BB} = 1/2 * N_B * z * x_B = 1/2 * Nz x_B^2$$

$$P_{AB} = N_A * z * x_B = Nz x_A x_B \quad z \text{ は最近接配位数}$$

最近接原子間のみ相互作用エネルギーを考え、 e_{ij} とする
 X のエンタルピー:

$$\begin{aligned} H &= P_{AA} e_{AA} + P_{BB} e_{BB} + P_{AB} e_{AB} \\ &= 1/2 * Nz x_A^2 e_{AA} + 1/2 * Nz x_B^2 e_{BB} + Nz x_A x_B e_{AB} \\ &= H_{AA} x_A + H_{BB} x_B + \Omega x_A x_B \end{aligned}$$

$$H_{AA} = 1/2 * Nze_{AA}$$

$$H_{BB} = 1/2 * Nze_{BB}$$

$$\Omega = Nz(e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})/2)$$

2成分系状態図: 正則溶体モデル

相 X 中では A と B が不規則に配置しているとする。

配置の数: $W = N! / (N - N_A)! / N_A!$

Stirling の式 $\ln x! = x \ln x - x$ ($x \gg 1$) を使い、混合エントロピー S_m :

$$\begin{aligned} S_m &= k (\ln N! - \ln N_B! - \ln N_A!) \\ &= k (N \ln N - N_B \ln N_B - N_A \ln N_A) \\ &= -kN (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned}$$

1 mol あたり: $S_m = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ R は気体定数

A, Bのそれぞれのエントロピーについては、単純な加成則を仮定:

$$S_m' = x_A S_A' + x_B S_B'$$

$$\begin{aligned} G_X = H - TS &= H_{AA}x_A + H_{BB}x_B + \Omega x_A x_B \\ &\quad - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - x_A S_A' T - x_B S_B' T \end{aligned}$$

$$G_X = G_{AA}x_A + G_{BB}x_B + \Omega x_A x_B - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$G_{AA} = H_{AA} - S_A' T \text{ など}$$

2成分系状態図: 正則溶体モデル

$$\begin{aligned}G_X &= H - TS = H_{AA}x_A + H_{BB}x_B + \Omega x_A x_B \\ &\quad - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - x_A S_A' T - x_B S_B' T \\ &= G_{AA}x_A + G_{BB}x_B + \Omega x_A x_B - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)\end{aligned}$$

固溶体を生成する反応 $x_A A + x_B B \Rightarrow X$:

$$\Delta G_m = G_X - x_A G_{AA} - x_B G_{BB}$$

$$\Delta G_m = \Omega x_A x_B - RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{固溶体の自由エネルギー}$$

$\Omega x_A x_B$: 混合エンタルピー

$R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$: 混合エントロピー

2成分系状態図: 正則溶体モデル

$\Delta G_m - x$ 曲線:

混合エントロピー: 必ず正 $\Rightarrow \Delta G_m - x$ 曲線には、常に下に凸の効果

混合エンタルピー: $\Omega > 0$ のときは上に凸の効果

$\Omega < 0$ のときは常に下に凸の曲線

$\Omega < 0$: 全率固溶

$\Omega > 0$, 高温度領域: 全率固溶

中温度領域: 部分固溶

低温度領域: 固溶しない

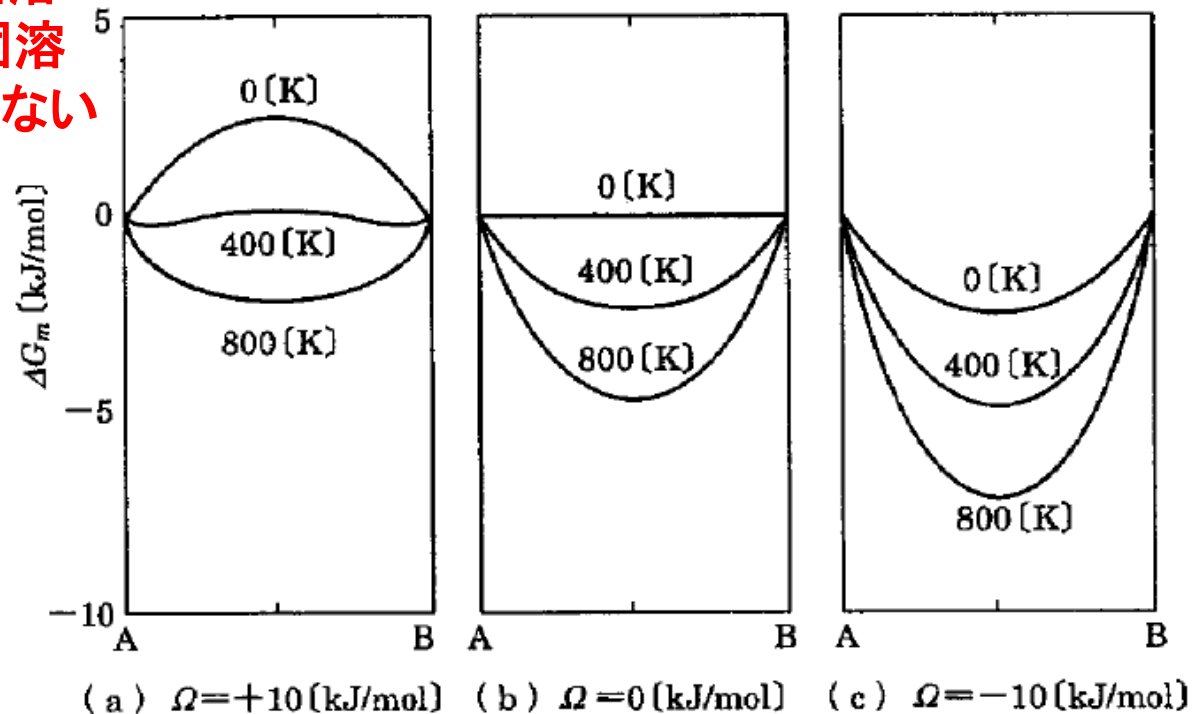
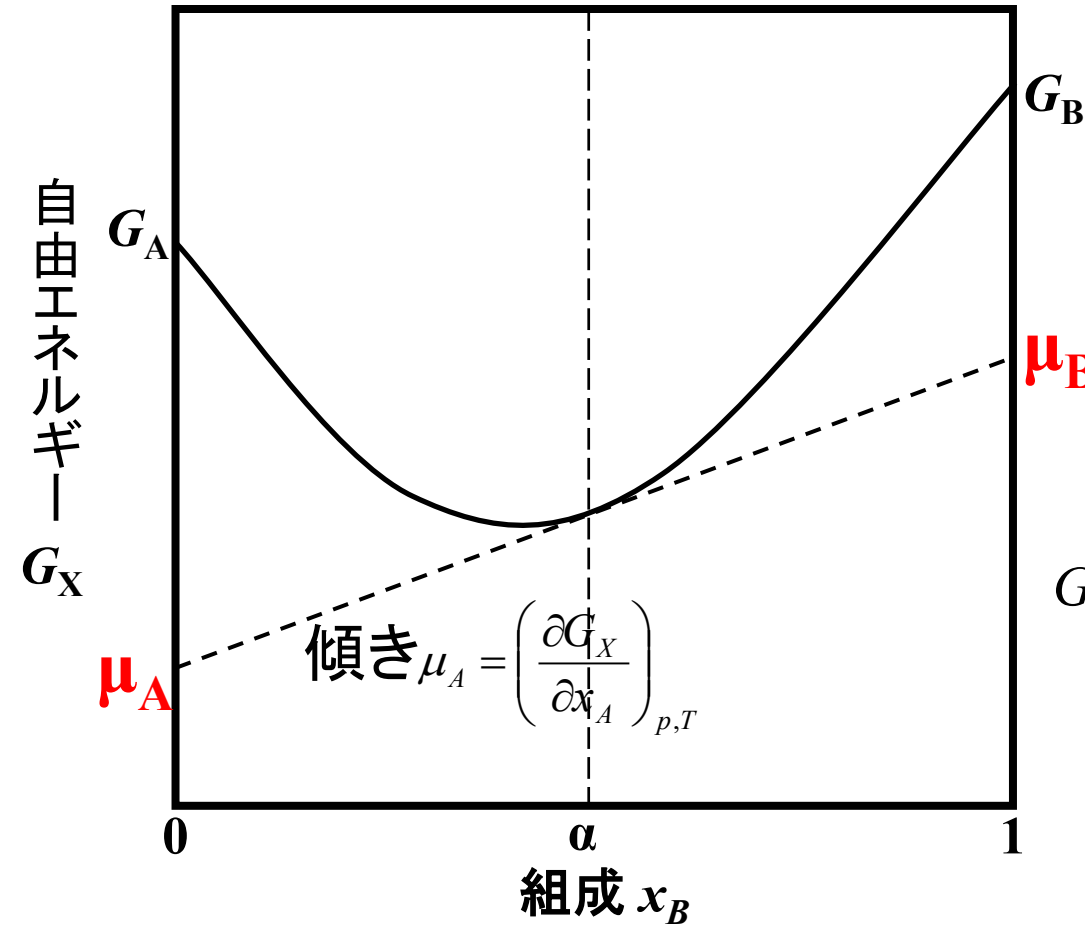


図 4.7 相互作用パラメータと温度による固溶体の自由エネルギーの変化

自由エネルギー — 組成曲線



$$G_X = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

$$dG_X = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$= (\mu_A - \mu_B) dn_A$$



$$\mu_A = \mu_B + \left(\frac{\partial G_X}{\partial n_A} \right)_{p,T}$$

$$G_X = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

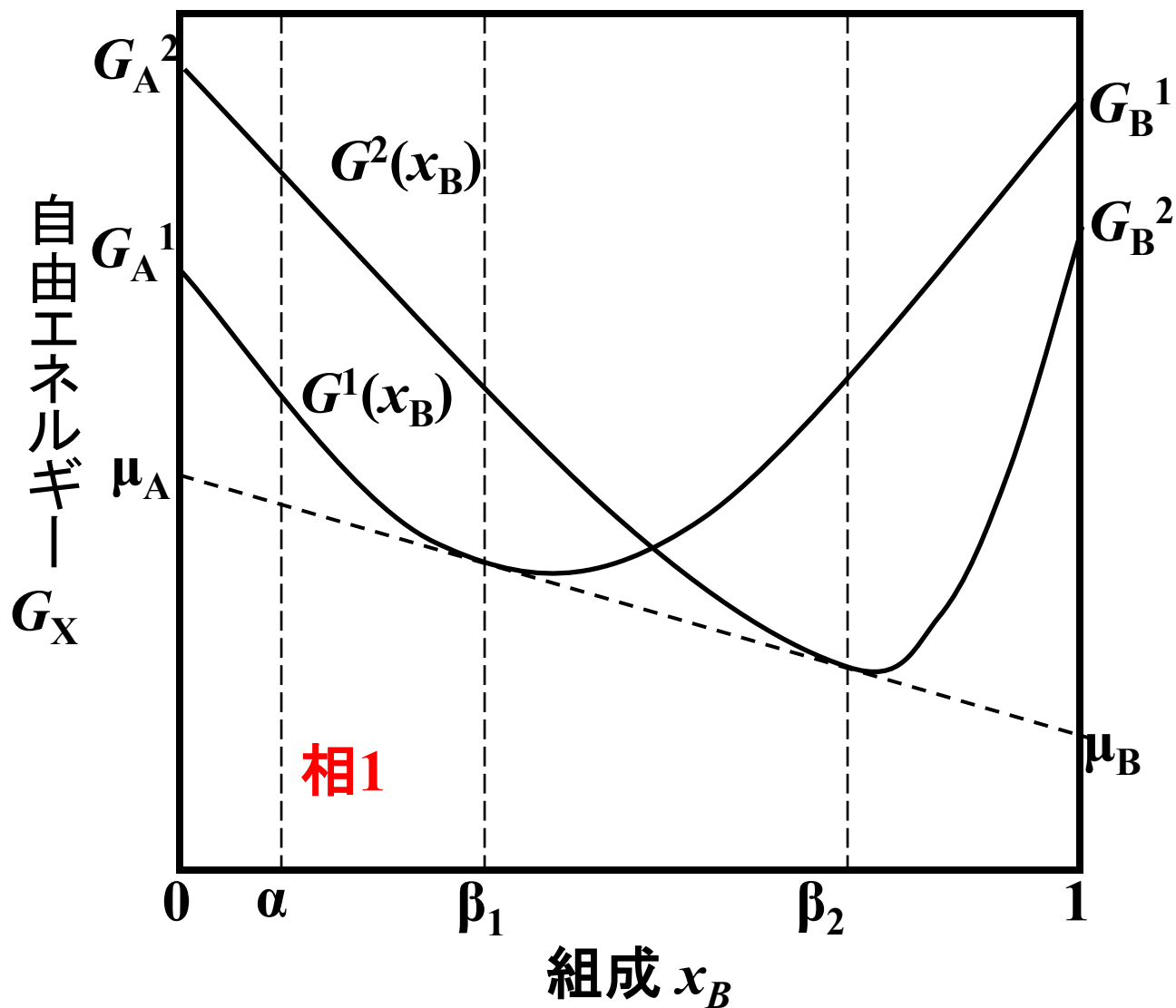
$$= \mu_B n_A + n_A \left(\frac{\partial G_X}{\partial n_A} \right)_{p,T} + \mu_B n_B$$

$$= \mu_B + n_A \left(\frac{\partial G_X}{\partial n_A} \right)_{p,T}$$

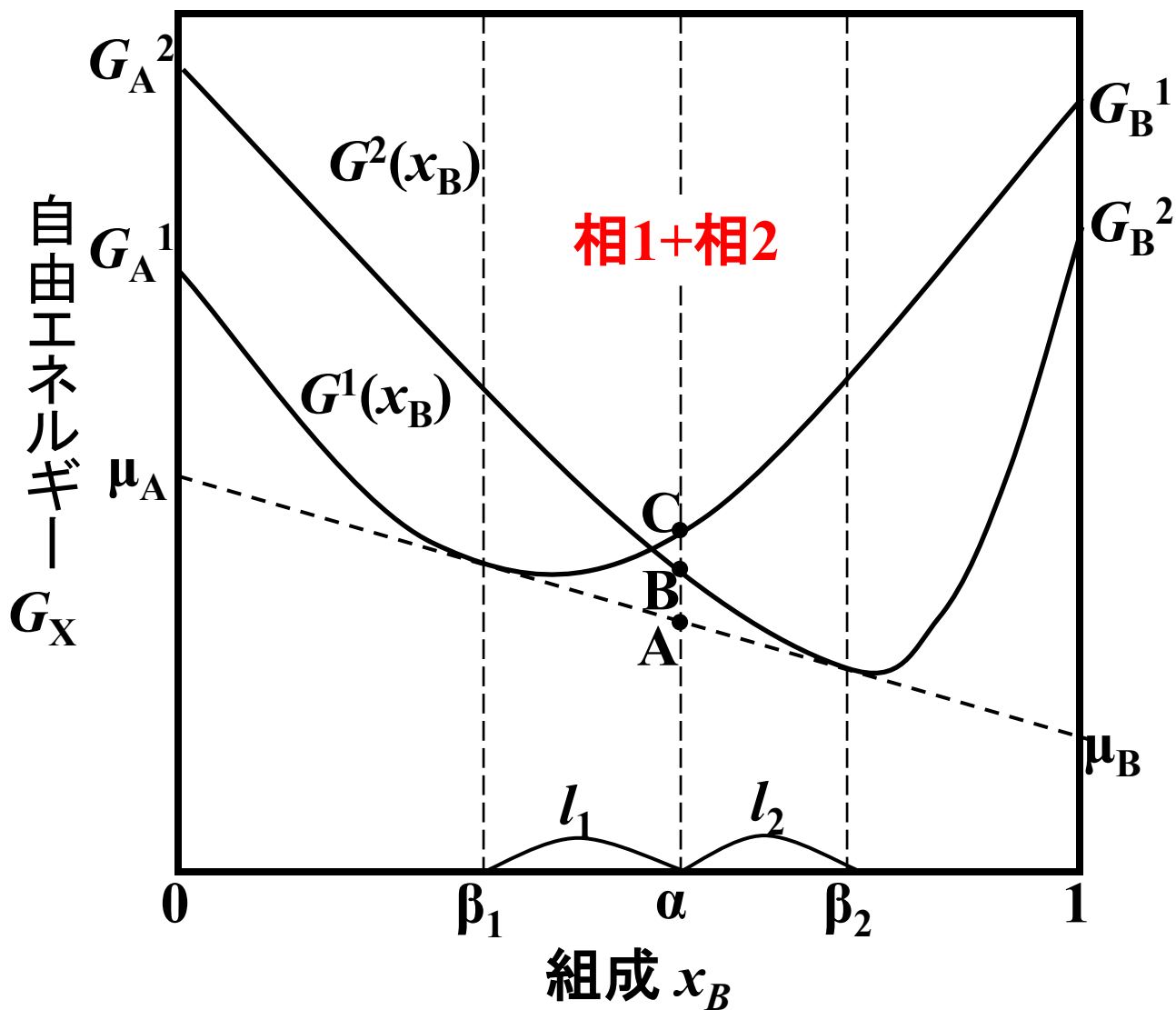
$$= \mu_B + x_A \left(\frac{\partial G_X}{\partial x_A} \right)_{p,T}$$

※ 接線の $x_B = 0$ における
交点は μ_A

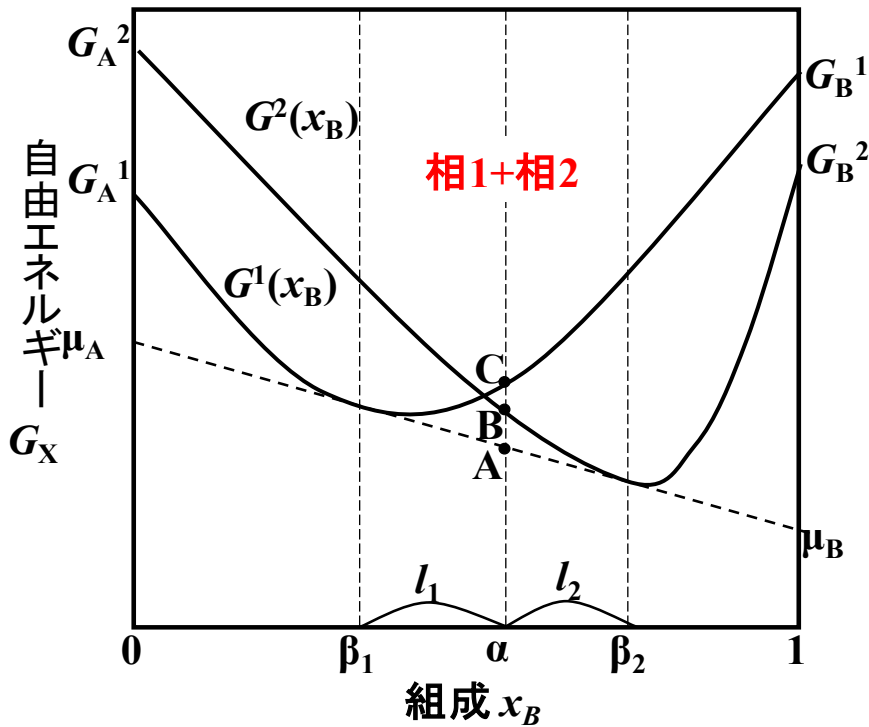
自由エネルギー — 組成曲線



自由エネルギー — 組成曲線



てこの原理



相1と相2の相組成 c_1, c_2

$$c_1 + c_2 = 1$$

相1と相2に含まれる成分の和は組成 α に等しい。

$$\alpha = c_1\beta_1 + c_2\beta_2 = c_1(\beta_1 - \beta_2) + \beta_2$$

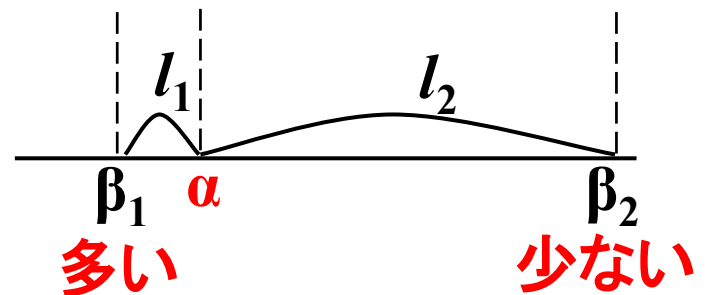
$$\Rightarrow$$

$$c_1 = (\beta_2 - \alpha) / (\beta_2 - \beta_1) = l_2 / (l_1 + l_2)$$

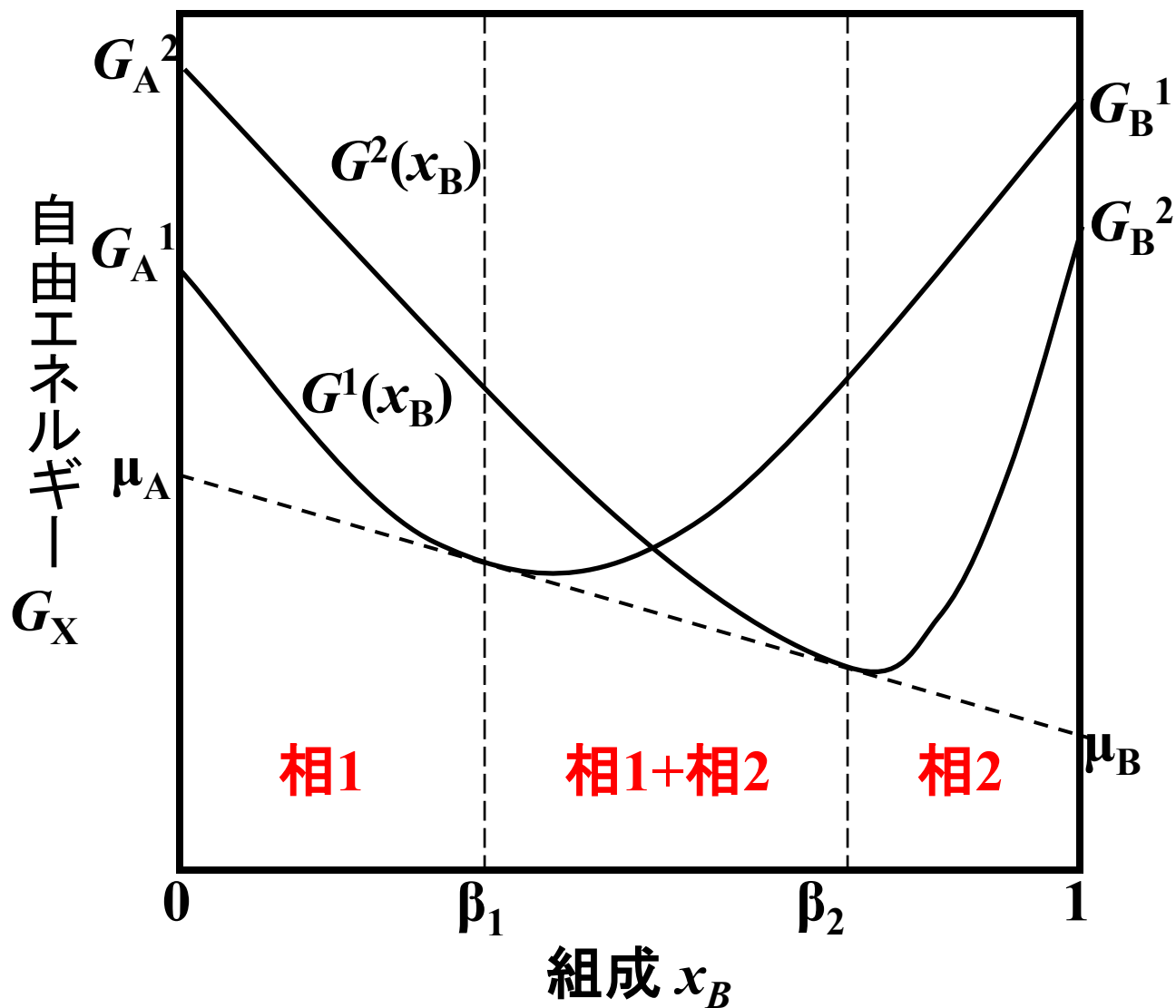
$$c_2 = (\alpha - \beta_1) / (\beta_2 - \beta_1) = l_1 / (l_1 + l_2)$$

$$c_1 : c_2 = l_2 : l_1$$

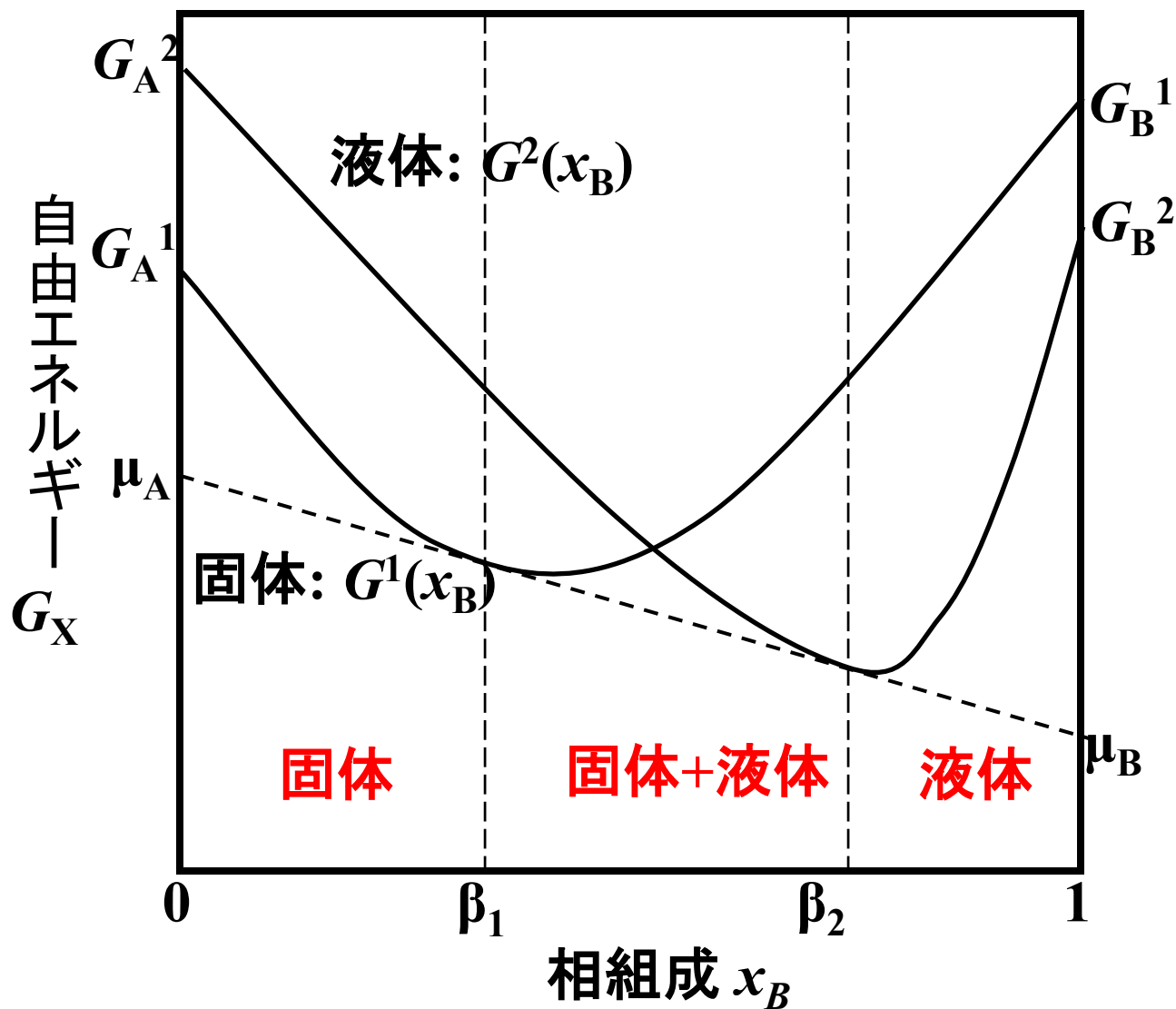
$$c_1 l_1 = c_2 l_2$$



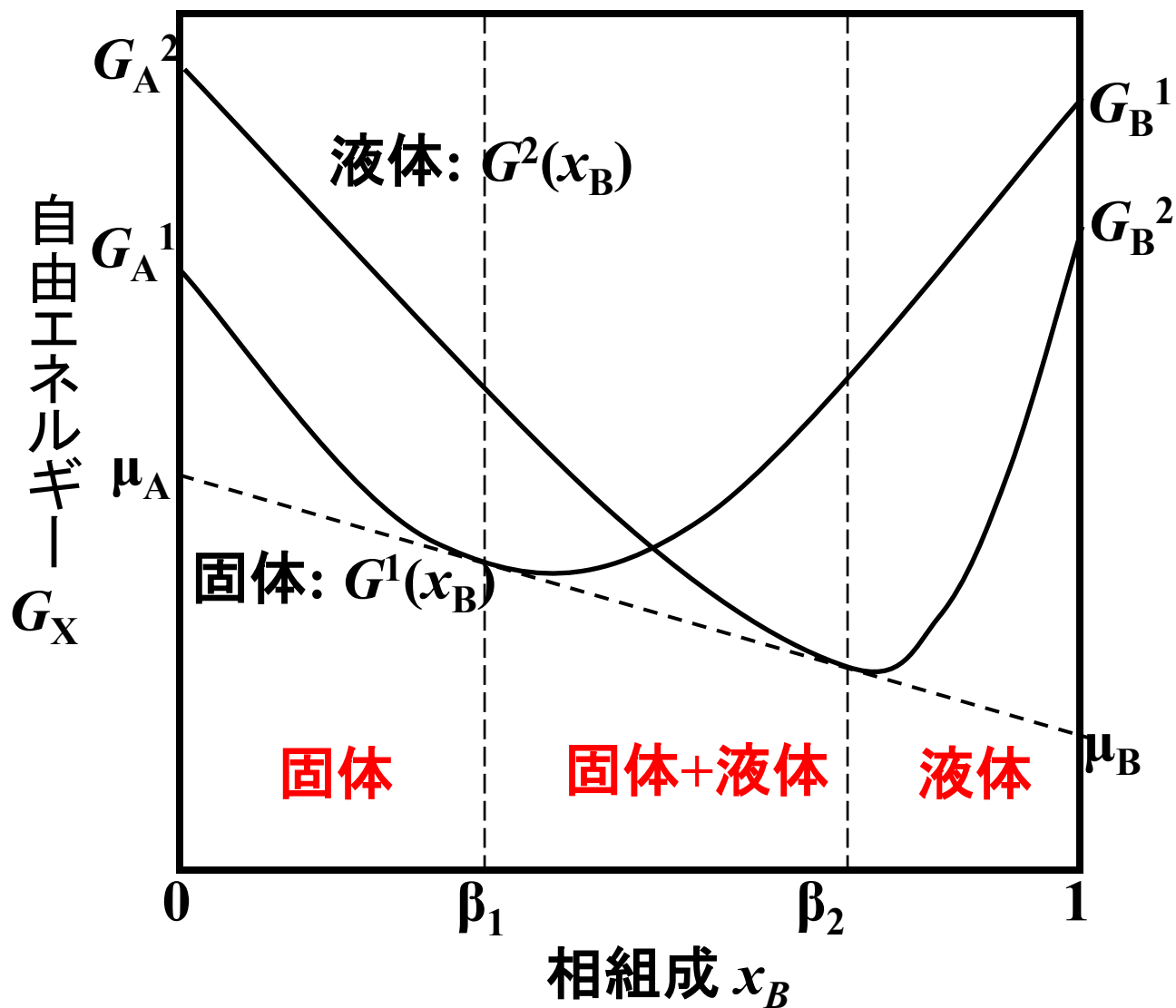
自由エネルギー — 組成曲線



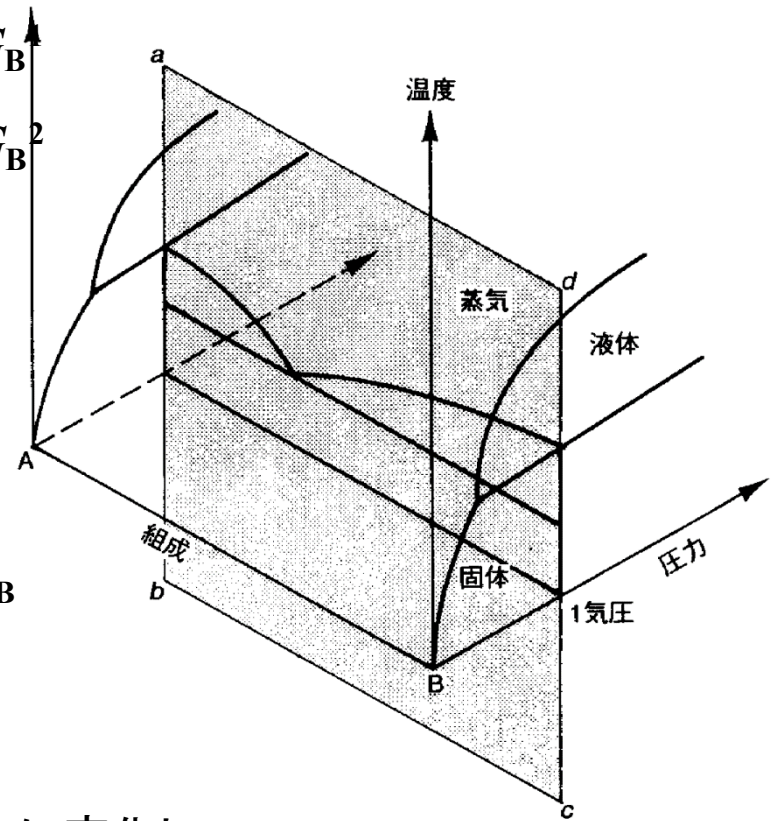
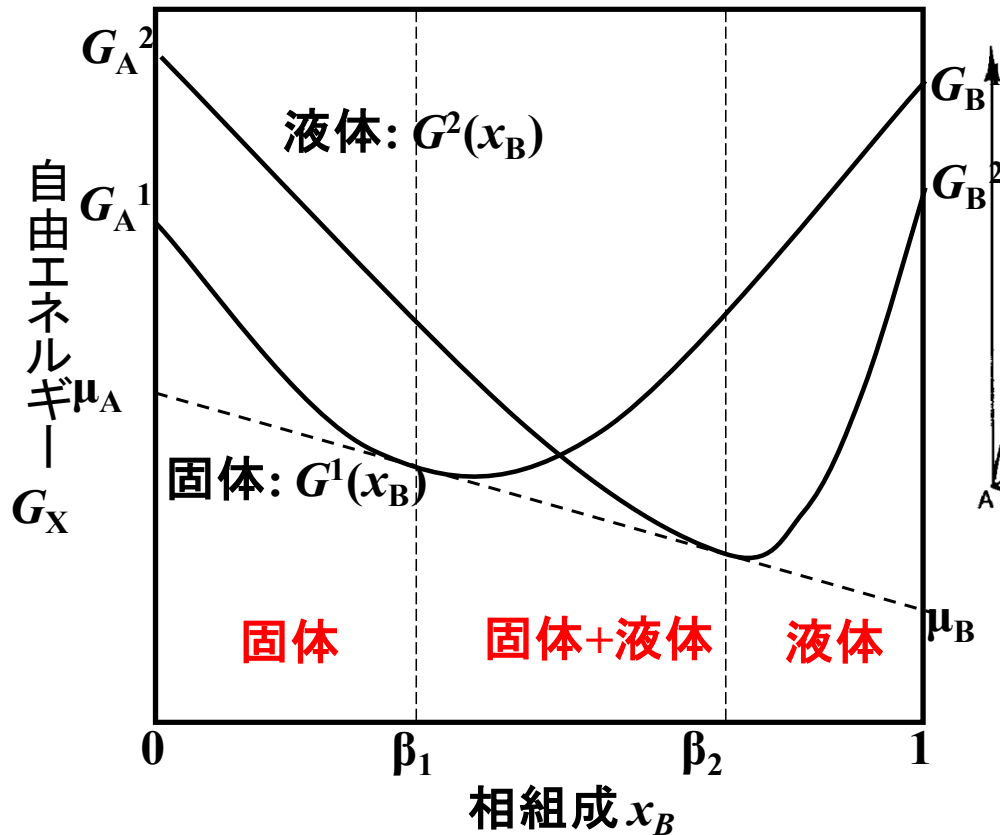
自由エネルギー — 相組成曲線



自由エネルギー — 相組成曲線



二成分系状態図の2次元表示



左図の相境界組成 β_1 、 β_2 は、温度、圧力とともに変化し、相1、相1+相2、相2が生成する領域は変わる。

⇒ 右図のような組成、圧力、温度に対する3次元の状態図ができる。

固体を主に扱う場合、圧力の変化に伴う相平衡状態図の変化は小さいため、圧力を1気圧にして、横軸を組成、縦軸を温度にとった状態図がよく使われている(右図の灰色の面)

二成分系状態図: 全率固溶型

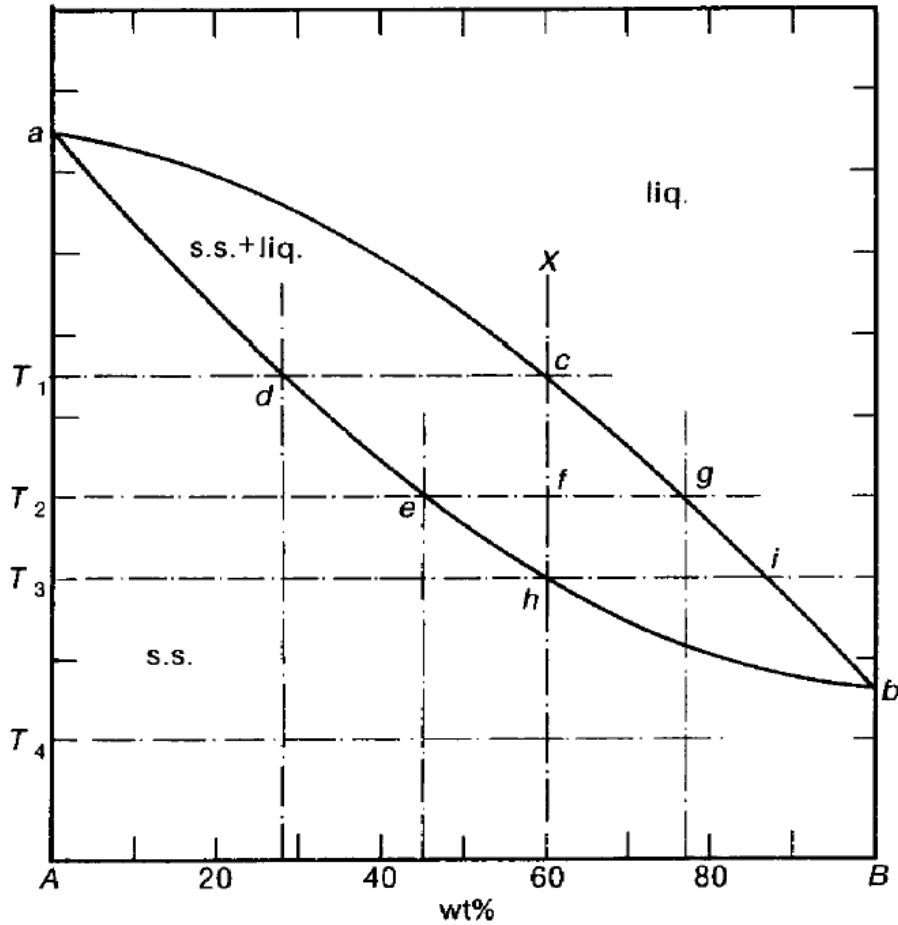


図 3.17 全率固溶体を形成する場合の二成分系の相平衡状態図.

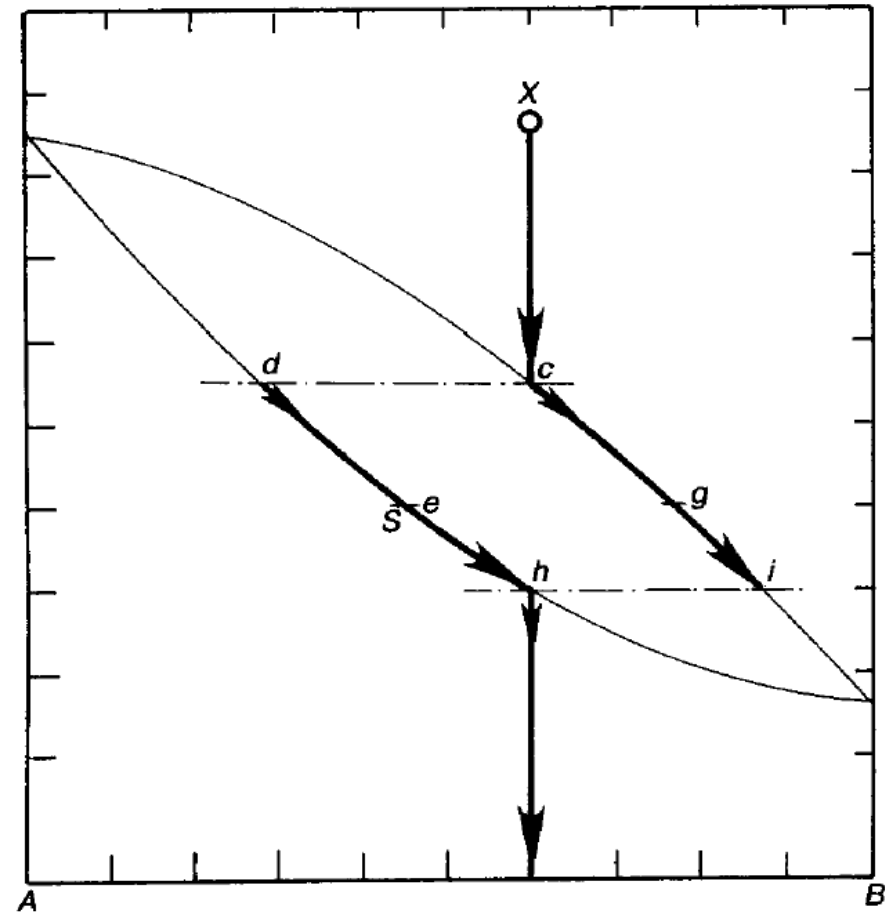


図 3.18 組成物 X の融液の冷却にともなう安定相の組成変動経路.

二成分系状態図: 共晶型

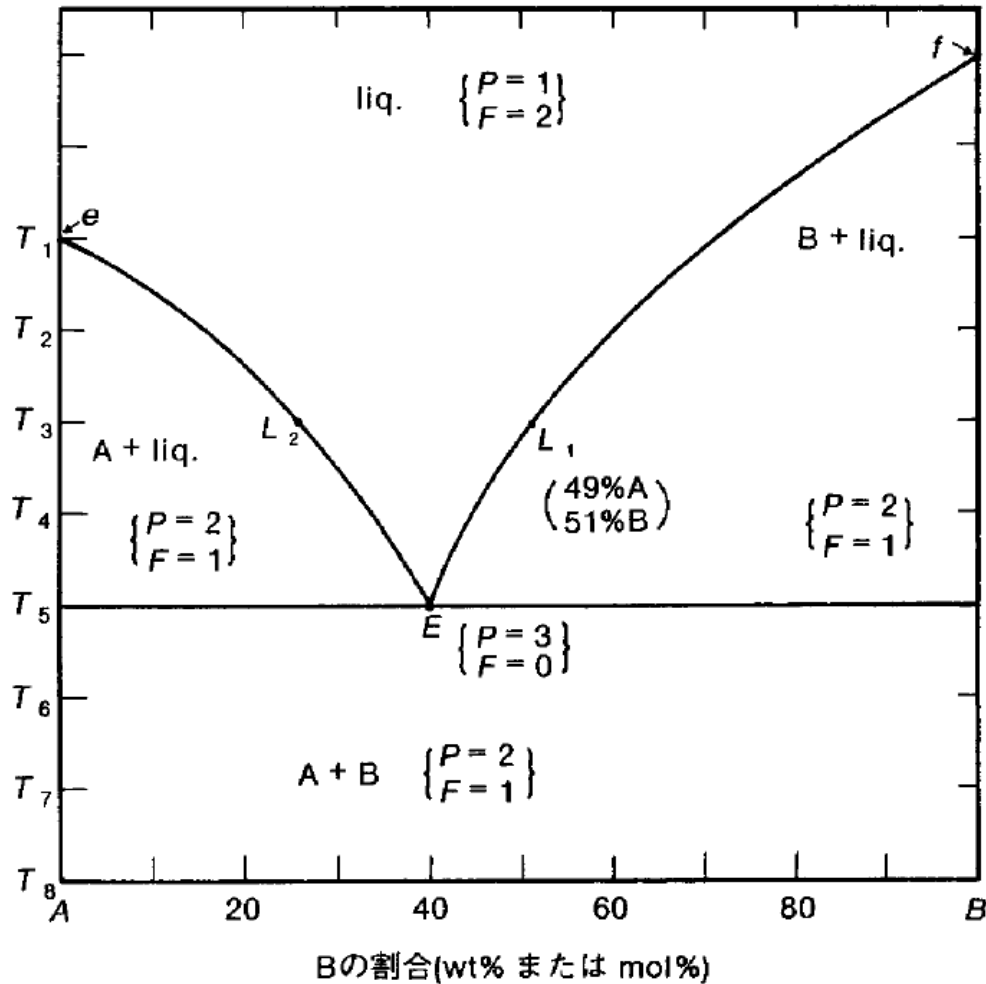
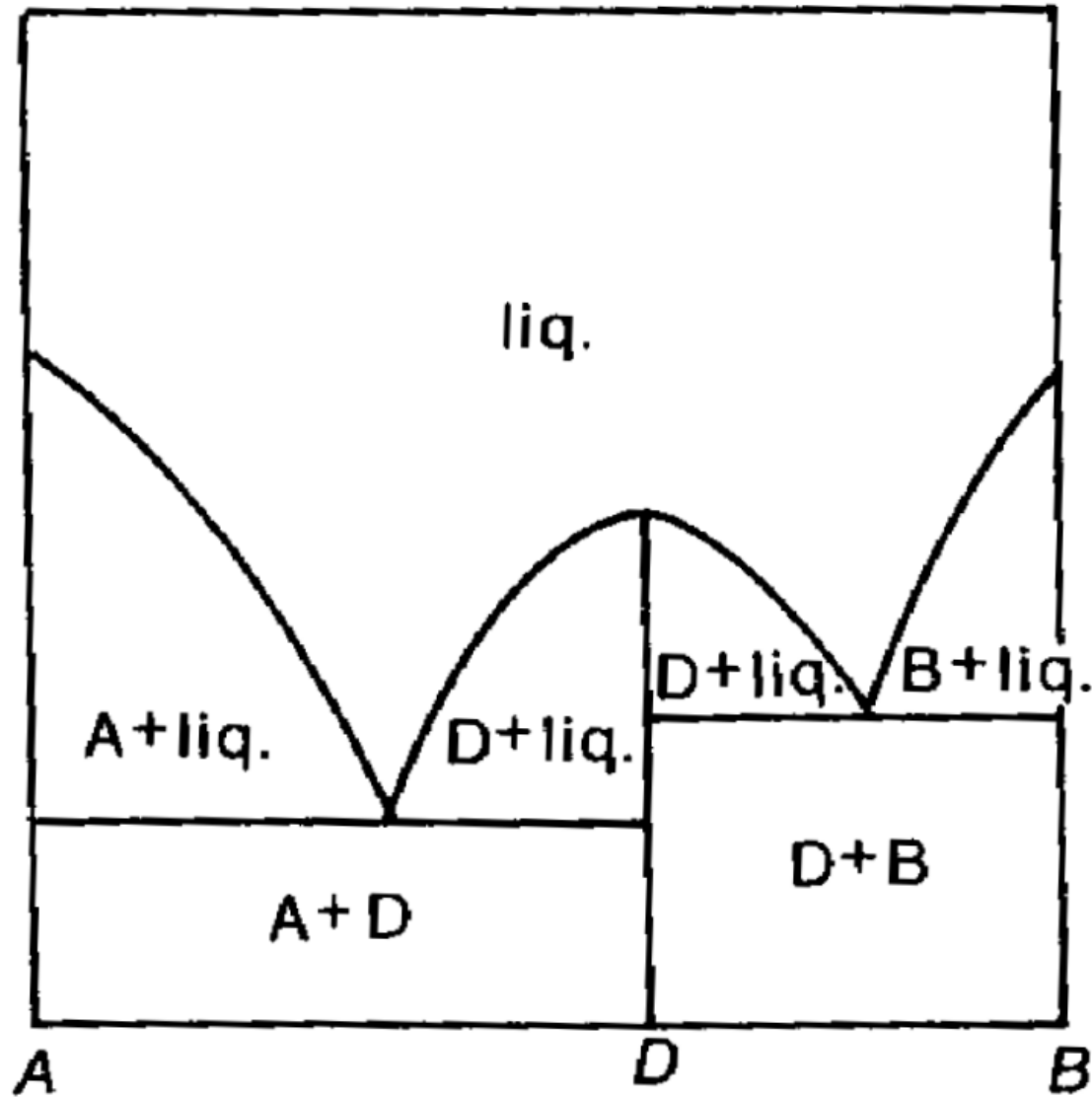
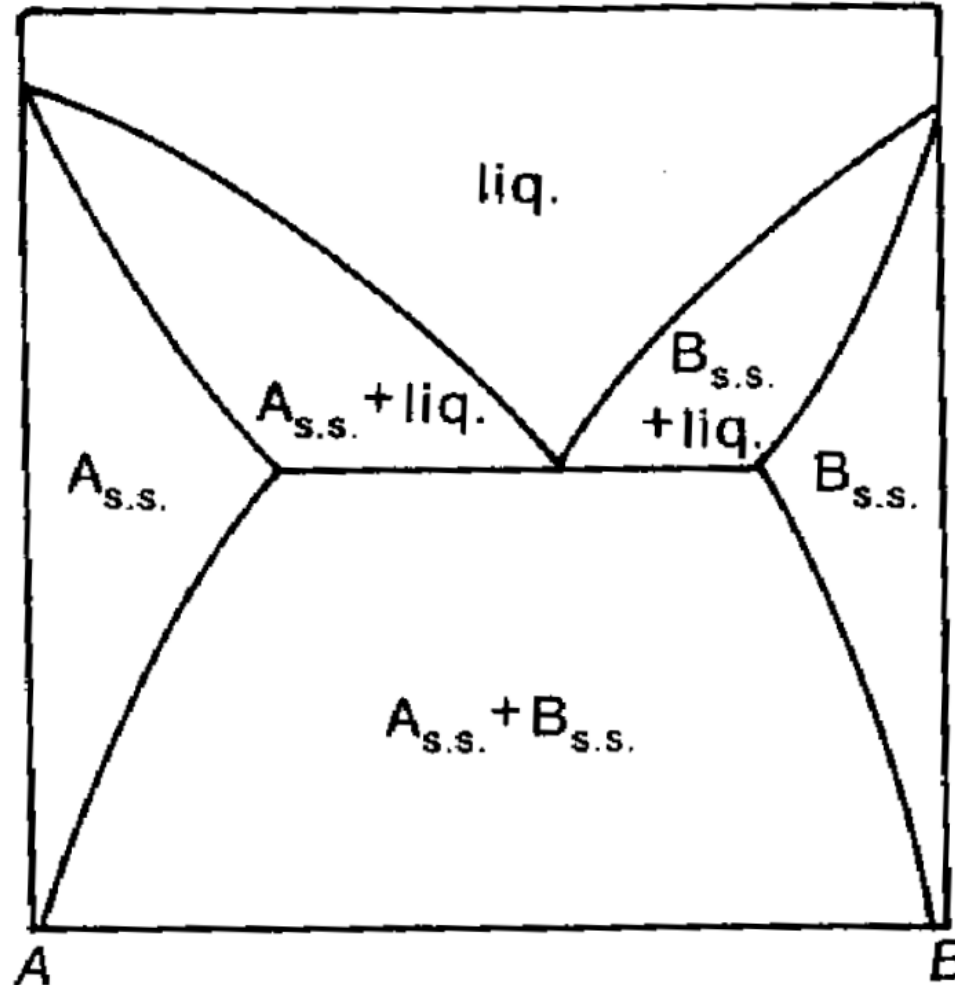


図 3.2 二成分系状態図における自由度 F と相数 P との関係。liq. は融液(液相)を表す*。

二成分系状態図: 共晶型、化合物Dが存在する場合



二成分系状態図: 部分固溶体を形成する場合



二成分系状態図: 分解熔融型、包晶型

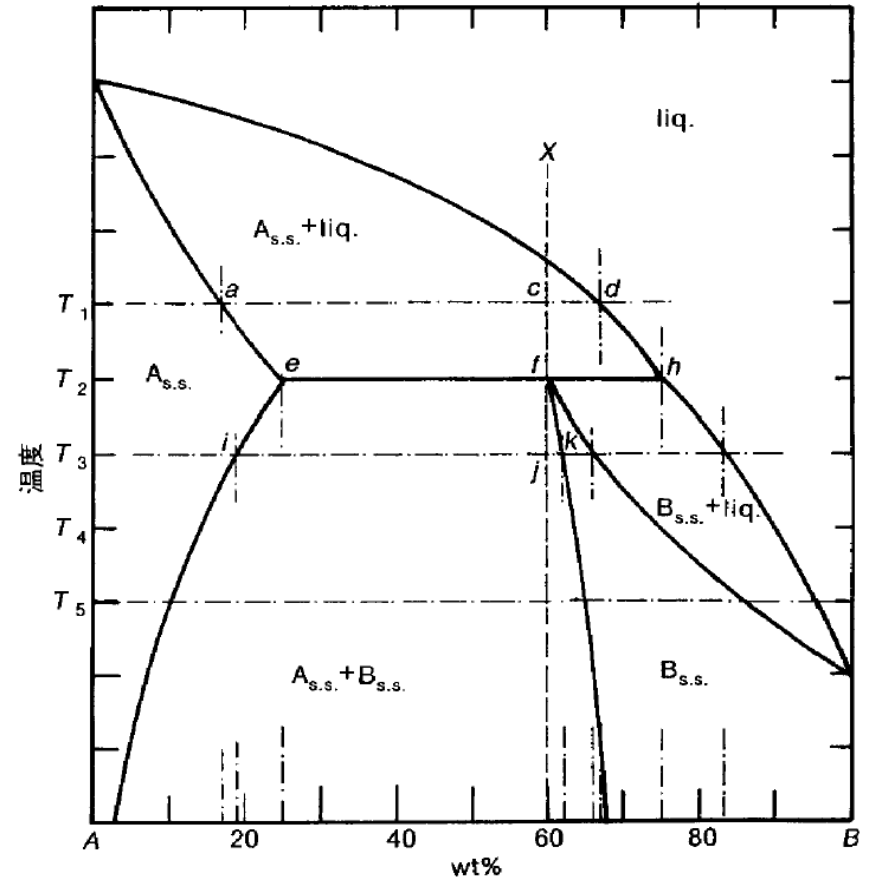
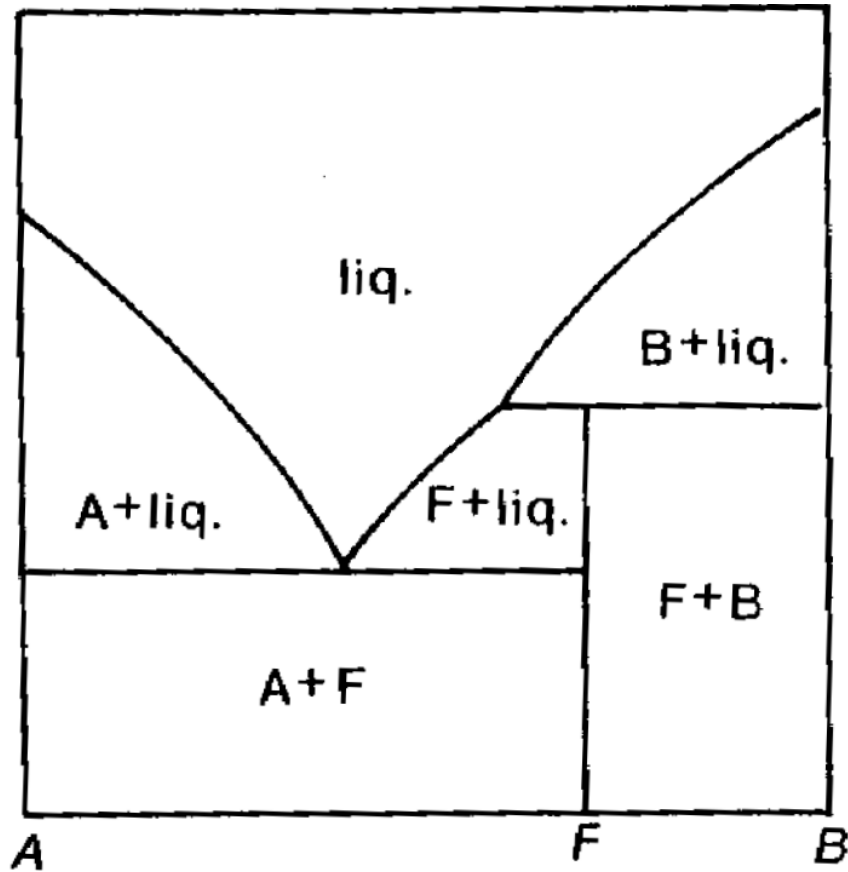
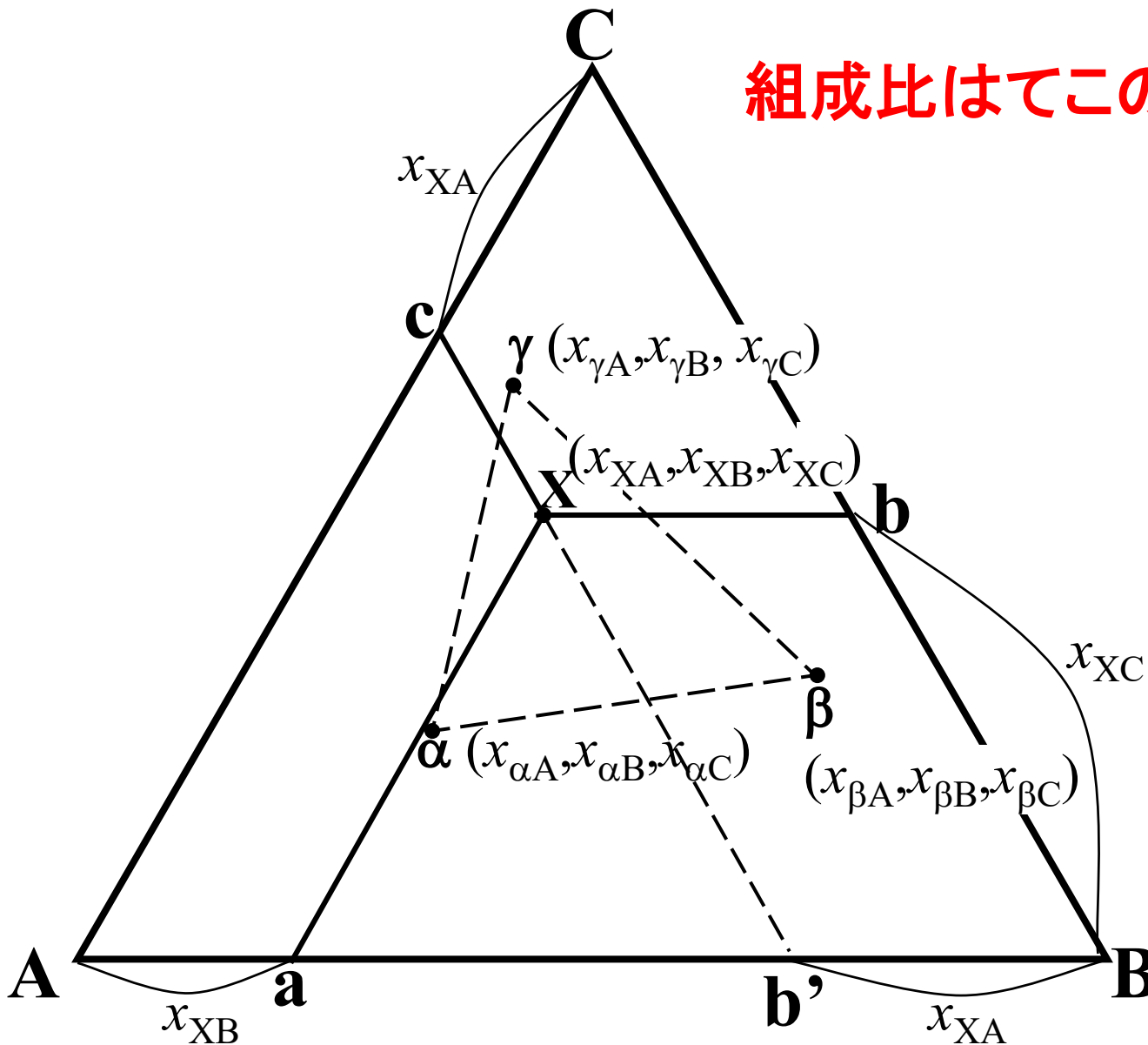


図 3.27 部分固溶体が分解熔融する場合の二成分系の相平衡状態図。一点破線は表 3.3 中の温度と組成に対応している。

三成分状態図の組成 x_{XA} の読み方

組成比はてこの原理



三成分系状態図の読み方

山口明良著、プログラム学習 相平衡状態図の見方・使い方 (講談社サイエンティフィク)

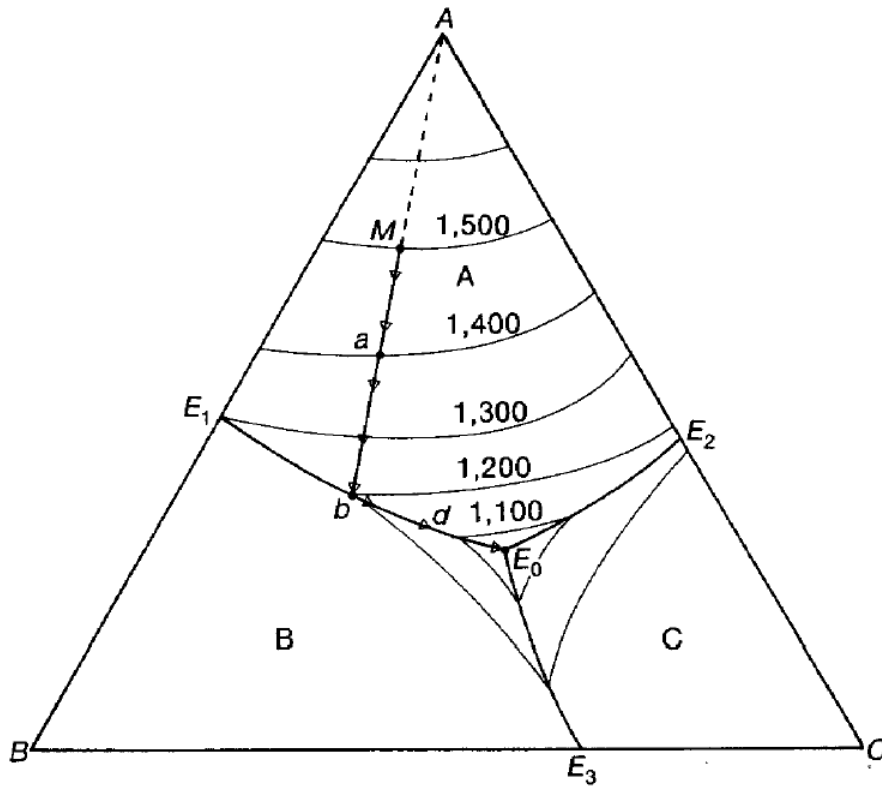


図 4.9 組成物 M の冷却にともなう融液の組成変動経路と析出固相の変化。矢印で示す。図中の数字は各等温線の温度を表す。

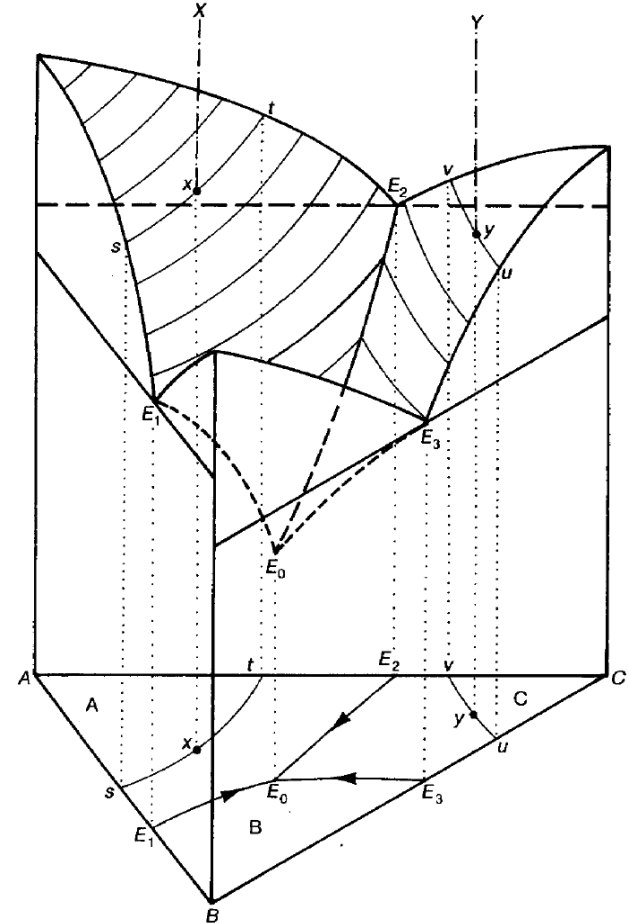


図 4.7 A-B-C 三成分系相平衡状態図の構成。立体図 (縦軸: 温度) と平面投影三角形図。

三成分系状態図の読み方

山口明良著、プログラム学習 相平衡状態図の見方・使い方 (講談社サイエンティフィク)

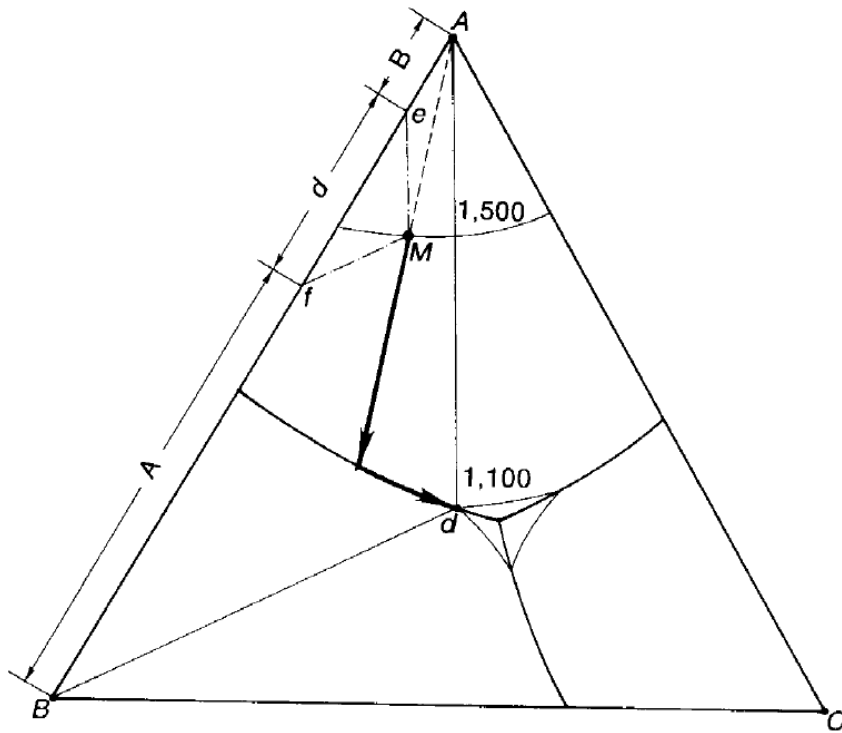


図 4.10 組成物 M の 1,100°C における平衡相の組成および量比の求め方。図中の数字は温度を表す。

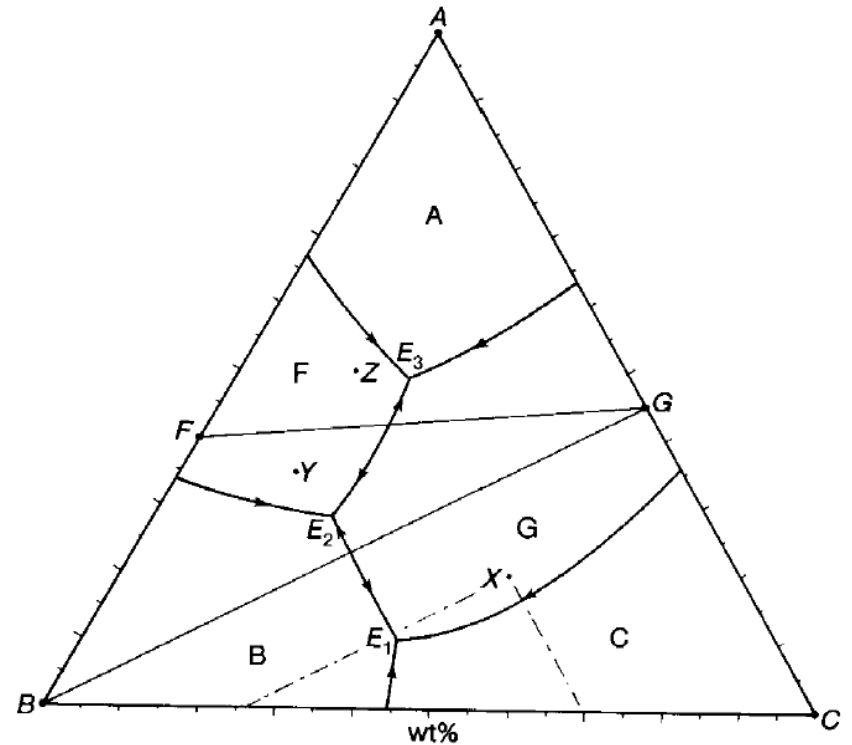


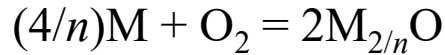
図 4.18 A-B-C 三成分系相平衡状態図における組成三角形。△AFG, △BFG, △BCG の 3 つがある。

エリンガムダイアグラム

酸化物の反応の平衡状態

・平衡状態では 反応の両辺の $\Delta G = 0$

n 価のイオンとなる金属元素Mの酸化反応:



この反応のギブズエネルギー変化 ΔG :

$$\Delta G = 2\Delta G(\text{M}_{2/n}\text{O}) - (4/n)\Delta G(\text{M}) - \Delta G(\text{O}_2)$$

$\Delta G(X)$ は化合物 X の生成ギブズエネルギー

1気圧の標準状態における標準ギブズエネルギー変化 ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = 2\Delta G^0(\text{M}_{2/n}\text{O}) - (4/n)\Delta G^0(\text{M}) - \Delta G^0(\text{O}_2)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln a \quad (a \text{ は活量})$$

を用いて、

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \{a(\text{M}_{2/n}\text{O})^2 / a(\text{M})^{4/n}a(\text{O}_2)\}$$

固体の活量を1とし、気体の活量は圧力 $p(\text{O}_2)$ と等しいとおけるので、

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p(\text{O}_2)$$

温度 T 、酸素分圧 $p(\text{O}_2)$ で平衡状態にあるときの条件 $\Delta G = 0$:

$$RT \ln p(\text{O}_2) = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

活量は固体で1、気体で $p(\text{O}_2)$ でよいのか？

坪村宏、化学平衡と平衡定数、化学と教育 p.722、46巻11号 (1998)

最初の問題: 反応 $aA + bB \Rightarrow cC + dD$ の平衡定数

$$K = C_c^c C_d^d / (C_A^a C_B^b) \quad C_i \text{ は化合物 } i \text{ の濃度} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2)$$

log の引数は無次元でなければいけないが、一般に、(1)の定義の K は単位を持つ。

注: 物理で log や exp などが出てくる場合、引数は標準値や単位を用いて無次元化されている。

グラフの y 軸で伝導度 σ をプロットするとき、本来は $\log(\sigma / (\text{Scm}^{-1}))$ が正しい。

成分 a の化学ポテンシャル μ_a は、標準状態の μ_a^0 、濃度 C_a^0 を用いて

$$\Delta\mu_a = \Delta\mu_a^0 + RT \ln(a_a) = \Delta\mu_a^0 + RT \ln(C_a / C_a^0) \quad (3)$$

である (a_a は活量)。

つまり、活量 a_a は標準状態を基準とした値であるため、**標準状態の活量は $a_a = 1$ となる。** 気体の場合は、 $a_a = p/p_0$ と、標準状態の圧力を基準にするが、一般的に、**標準状態の圧力を 1 とする** 圧力単位を取るため、 a_a がその圧力単位での分圧になる。

第一原理計算では、出現する化合物の全エネルギー (自由エネルギー) を計算し、構成元素の化学ポテンシャル

$$\mu_a = \mu_a^0 + \Delta\mu_a$$

を計算する。この場合の μ_a^0 は基準とする化合物 (通常は単体) 内の a の化学ポテンシャル、 $\Delta\mu_a$ は基準化合物との化学ポテンシャルの差で、元素 a の不安定性を示している。

エリンガムダイアグラム

http://www.jfe-21st-cf.or.jp/jpn/chapter_2/2b_1.html

標準圧力

$RT \ln p(O_2) = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 酸化平衡線

平衡が成立している場合:

$RT \ln p(O_2)$ は T に対して、傾きが $-\Delta S^0$ の直線

酸化平衡線より上: 酸化状態が安定

$RT \ln p(O_2) > \Delta G^0$

$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln p(O_2) < 0$

酸化平衡線より下: 還元状態が安定

鉄鋼の製造にかかわる化学反応

マグネタイト(磁鉄鉱、 Fe_2O_3)が
ヘマタイト(赤鉄鉱、 Fe_2O_3)に酸化:

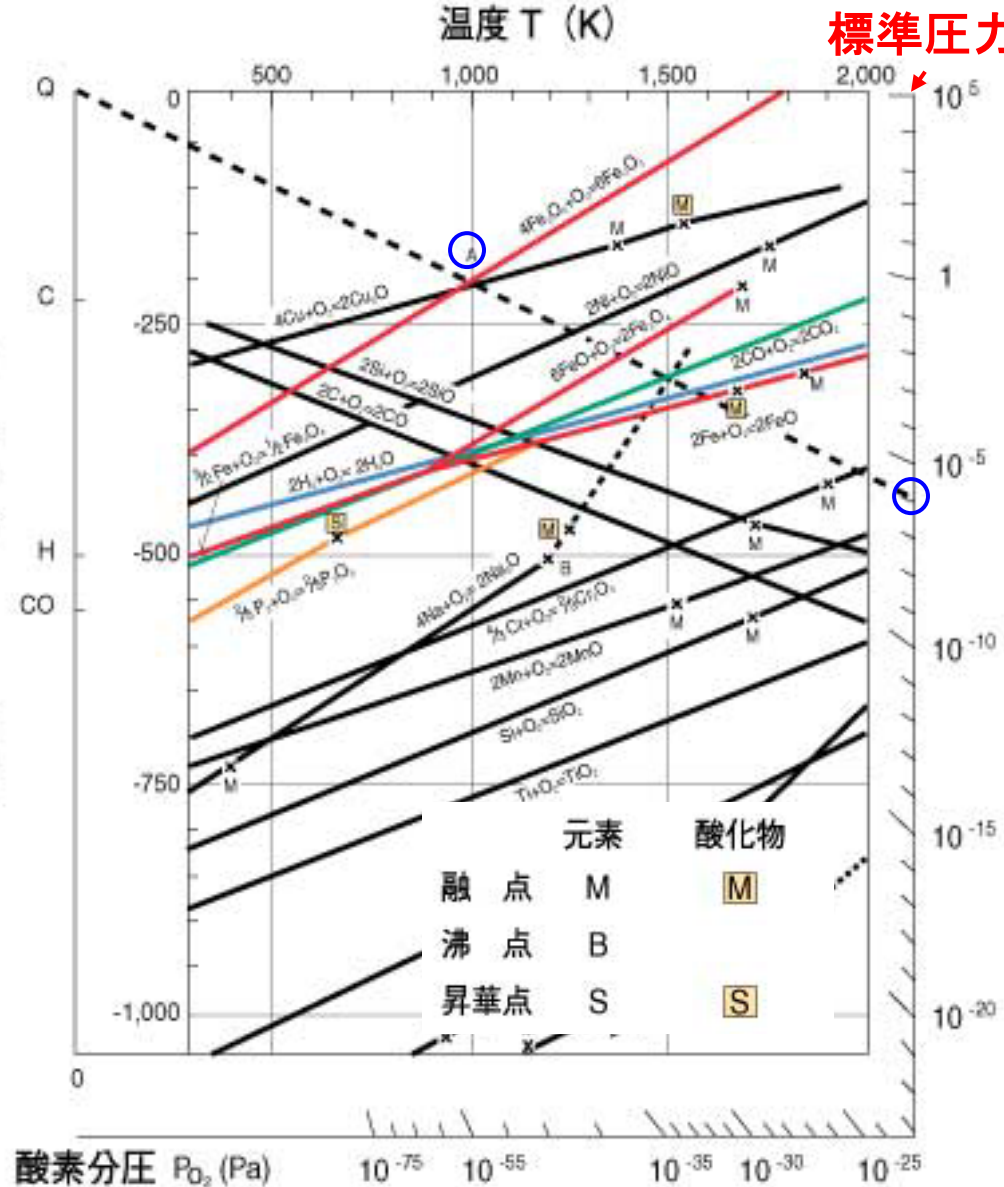
- 1,000 K における ΔG (A点): 約200 kJ/mol
- A点とQ点を結んだ直線を右側欄外の線へ外挿:

$pO_2 \sim 10^{-6}$ Pa

この反応は1,000 K で 10^{-6} Pa の O_2 ガスと平衡

$pO_2 > 10^{-6}$ Pa: ヘマタイトが生成

生成自由エネルギー
($\Delta G^0 = RT \ln P_{O_2}$ (kJ/mol))



エリンガムダイアグラム

固体の熱力学, R.A. Swalin著、上原邦雄ほか共訳、コロナ社、第15版 (1992)

$RT \ln p(O_2) = \Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$ 酸化平衡線

平衡が成立している場合:

$RT \ln p(O_2)$ は T に対して、傾きが $-\Delta S_0$ の直線

酸化平衡線より上: 酸化状態が安定

$$RT \ln p(O_2) > \Delta G_0$$

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln p(O_2) < 0$$

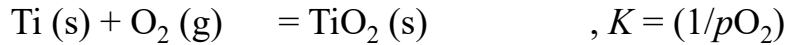
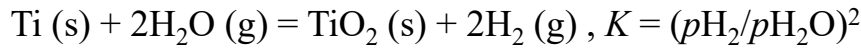
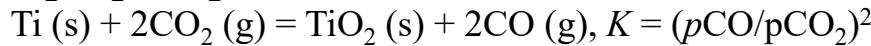
酸化平衡線より下: 還元状態が安定

図の上から右を通して下に向けて3つの軸:

CO/CO₂比、H₂/H₂O比、 $p(O_2)$

例: Ti

CO₂, H₂O, O₂との平衡反応と平衡定数 K を考える



1. 左軸の点C, 点H, 点O から Ti の酸化平衡線上の温度 T の点へ直線を延ばす
2. 直線を外挿して CO/CO₂比、H₂/H₂O比、 pO_2 軸に交った点での値を読み取る。

1000°CにおけるTiの酸化反応の平衡酸素分圧は 10^{-28} atm。
つまり、Tiを1000°Cで還元するには pO_2 をこれ以下にする必要がある。

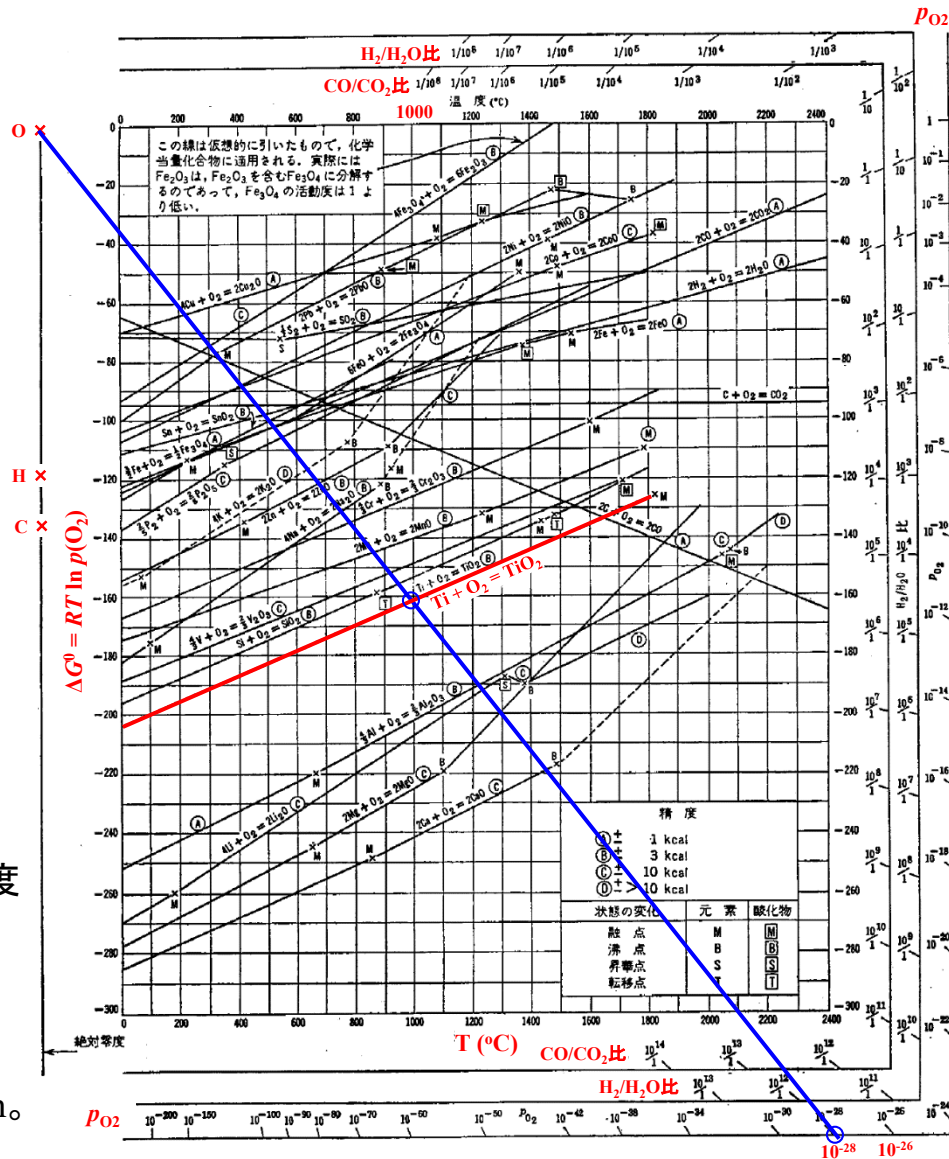


図 7.7 酸化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

F.D. Richardson and J.H.E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948) から
L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals* McGraw Hill,
New York, 1953 から一部書き直す。

エリンガムダイアグラム

[5] H. T. T. Ellingham: J. Soc. Chem. Ind. [London] 63 (1944), p.125.

[6] “金属物理化学”, (社)日本金属学会編, 平成4年, p.73.

酸化物のエリンガム図 [5,6]

各々の線の勾配は $-\Delta S^\circ$ を示す ($d\Delta G^\circ / dT = -\Delta S^\circ$)

これらの線は実際にはほとんど直線とみなせる。

つまり、反応物と生成物の熱容量の差 ΔC_p を0と見なしている。

直線の折点は金属やその酸化物の相変態(融点、沸点など)を表している。

$C + O_2 = CO_2$ の線はほとんど水平:

CO_2 のエントロピーがCと O_2 のエントロピーの和とほとんど等しいため

$2C + O_2 = 2CO$ の線はこれに対して大きな負の勾配をもつ。

例えばNi-NiO平衡の1473 Kにおける酸素分圧を知りたい場合:

左上隅のO(原点)と $2Ni + O_2 = 2NiO$ の線の1200°Cとの交点を結び、

その延長線が図の右枠の p_{O_2} の線と交わった点($p_{O_2} \doteq 10^{-8}$ atm)を読みとれば良い。

その理由は、原点Oは0 Kの点であるので $RT \ln p_{O_2}$ は常に0であり、

p_{O_2} が一定の直線は原点Oより $R \ln p_{O_2}$ の勾配をもち放射線状に広がるためである。

右枠の p_{O_2} の目盛りはこの放射線状に出た p_{O_2} が一定の直線との交点によって目盛ったものである。

金属とその酸化物が平衡しているときの p_{H_2}/p_{H_2O} , p_{CO}/p_{CO_2} 比を直接知りたい場合には0 Kの縦軸上の2点HとCを利用することができる。