

§ 17 非理想溶液と格子模型

ここでは、簡単な格子模型を用いて、非理想溶液の一種である**正則溶液** (regular solution) について考える。正則溶液のモデルは、液体の混合溶液にも混合結晶である固溶体にも用いられる。また、或る温度以下では、水と油のように相互に均一に混合せず、不混和状態となる液体混合物系が多数知られている。均一な単一固溶体結晶でも、ある温度以下では二相への離溶が起こる例が多数ある。正則溶液のモデルは、このような**相分離現象**を考える手掛かりとなる^{59, 90, 91)}。

17-1) 液体混合物と固溶体の理想溶液

まず、多成分系理想溶液の性質から整理しておこう。多成分系理想混合気体と同一形式の化学ポテンシャルが、均質な液体混合物や固溶体の場合にも成立する時、それらは理想溶液 (ideal solution) と呼ばれる。理想混合気体の成分 i の化学ポテンシャルは、§ 13-6 (63-2)式

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} = \bar{G}_i^0(T,P) + RT \ln x_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln x_i \quad (1)$$

であった。 $\mu_i^0(T,P)$ は、純物質である端成分 i の化学ポテンシャルを意味し、液体混合物や固溶体の端成分 i の純物質 1 モル当たりの Gibbs 自由エネルギー $\bar{G}_i^0(T,P) = \mu_i^0(T,P)$ である。 x_i は成分 i のモル分率で、 $x_i = n_i / (\sum_i n_i)$ である。

一方、§ 13-3-4 の(46-1)~(46-4)に示したように、任意の多成分系均一相では、(1)が成立する任意の理想溶液の場合も含めて、系の Gibbs 自由エネルギーを、

$$G \equiv G(T,P,n_1,n_2,\cdots,n_k) \quad (2)$$

とすると、各示量状態量は以下のように「物質と部分モル量の積」の和で表現出来る。

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(\neq i)} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_i \quad (3)$$

$$V = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(\neq i)} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{V}_i = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,n_i,n_j} \quad (4)$$

$$S = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(\neq i)} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{S}_i = - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i,n_j} \quad (5)$$

$$H = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(\neq i)} = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{H}_i = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left\{ -T^2 \left[\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T} \right]_{P,n_i,n_j} \right\} \quad (6)$$

この(4)~(6)の最後の等式は、§13-3-4に述べた多成分系での V , S , H の部分モル量に関する結果を代入している。化学ポテンシャル μ_i の圧力微分、温度微分、 (μ_i/T) の温度微分から、これらの部分モル量が決まることを示す。これらの関係は、理想溶液のみならず、どのような組成可変物質にも当てはまる。

理想溶液 (ideal solution) の成分 i の化学ポテンシャルは(1)で与えられるので、これを(3)~(6)に代入すれば、一つの系としての理想溶液の示量状態量が得られる。

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_i = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\mu_i^0 + RT \ln x_i) \quad (7)$$

$$V = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{V}_i = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial p} \right) = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (\bar{V}_i^0) \quad (8)$$

$$S = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{S}_i = - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left[\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_P + R \ln x_i \right] = - \sum_{i=1}^k n_i \cdot [\bar{S}_i^0 + R \ln x_i] \quad (9)$$

$$H = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{H}_i = \sum_{i=1}^k n_i \cdot \left\{ -T^2 \left[\frac{\partial(\mu_i^0/T)}{\partial T} \right]_{P,n_i,n_j} \right\} = \sum_{i=1}^k n_i \bar{H}_i^0 \quad (10)$$

ここで、 \bar{V}_i^0 , \bar{S}_i^0 , \bar{H}_i^0 は、それぞれ、純物質としての端成分 i のモル体積、モル・エントロピー、モル・エンタルピーの値である。

一般に、各示量状態量から「各端成分の単純和」を差し引いた結果を、「混合

による示量状態量変化」と呼び、示量状態量が Y のとき、 ΔY_{mixing} と表記する。

理想溶液の場合についてこれらを求めると、

$$\Delta G_{mixing} = G - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \mu_i^0 = \sum_{i=1}^k n_i \cdot (RT \ln x_i) \quad (11)$$

$$\Delta V_{mixing} = V - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{V}_i^0 = 0 \quad (12)$$

$$\Delta S_{mixing} = S - \left\{ - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{S}_i^0 \right\} = - \sum_{i=1}^k n_i \cdot R \ln x_i \quad (13)$$

$$\Delta H_{mixing} = H - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{H}_i^0 = 0 \quad (14)$$

となる。G 以外の示量状態量で「混合による示量状態量変化」が 0 ではないの

は、 $\Delta S_{mixing} = - \sum_{i=1}^k n_i \cdot R \ln x_i > 0$ だけであり、これは多成分系の理想気体混合物での

「混合のエントロピー」に当る。

$$\Delta G_{mixing} = \Delta H_{mixing} - T \Delta S_{mixing} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i < 0 \quad (15)$$

であり、正の値の $\Delta S_{mixing} = - \sum_{i=1}^k n_i \cdot R \ln x_i > 0$ が、 $\Delta G_{mixing} = RT \sum_{i=1}^k n_i \ln x_i < 0$ となつて

G が低下し、理想溶液が安定化している。単一容器内で複数の異なる理想気体が自発的に混合する理由と同じである。しかし、もし、均質な液体混合物や固溶体で、

$$\Delta H_{mixing} = H - \sum_{i=1}^k n_i \cdot \bar{H}_i^0 \neq 0$$

なら、これらは**非理想溶液**である。 ΔH_{mixing} が正か負で非理想性の内容が異なる。

$\Delta H_{mixing} > 0$ の場合、(15) の $\Delta G_{mixing} = \Delta H_{mixing} - T \Delta S_{mixing} > 0$ となることも考えられ

る。 $\Delta G_{mixing} > 0$ ならば、混合は自発的には起こらず、不混和状態の二相となる。

このように、(11)~(14) は理想溶液の特性を表すが、これらは非理想溶液の性質を

考える基準でもある。

17-2) 格子模型から考える混合溶液

規則的な結晶格子の格子点に、二種類の原子（又は分子） a と b を配列させることで、2 成分系の固溶体 (solid solution) 或いは混晶 (mixed crystal) の統計力学的モデルとし、その熱力学的性質を考える。これは 2 成分系液体の準結晶モデル (quasi-crystalline model) とも理解できるので、液体の混合溶液も格子モデルから考えることができる。以下では、固溶体（混晶）結晶を前提に議論するが、その内容は液体の混合溶液にもそのまま応用出来るとする。

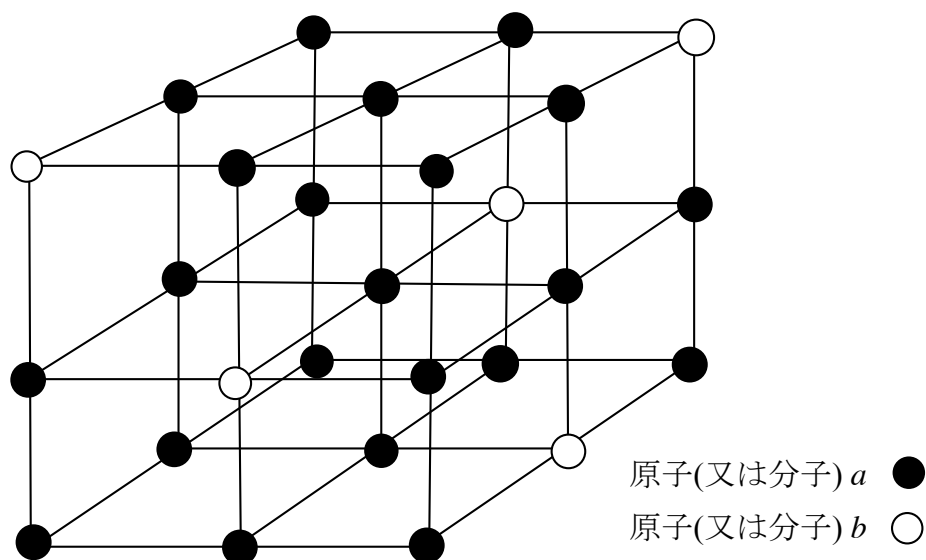


図 17-1. 単純立方格子に配置された原子(又は分子)
 a と b . 異なる配置の総数は (17) で与えられる。

格子としては、単純立方格子を考え、その格子点に異なる二種類の原子（又は分子） a と b を配列させる（図 17-1）。結果として、この固溶体（混晶）は、

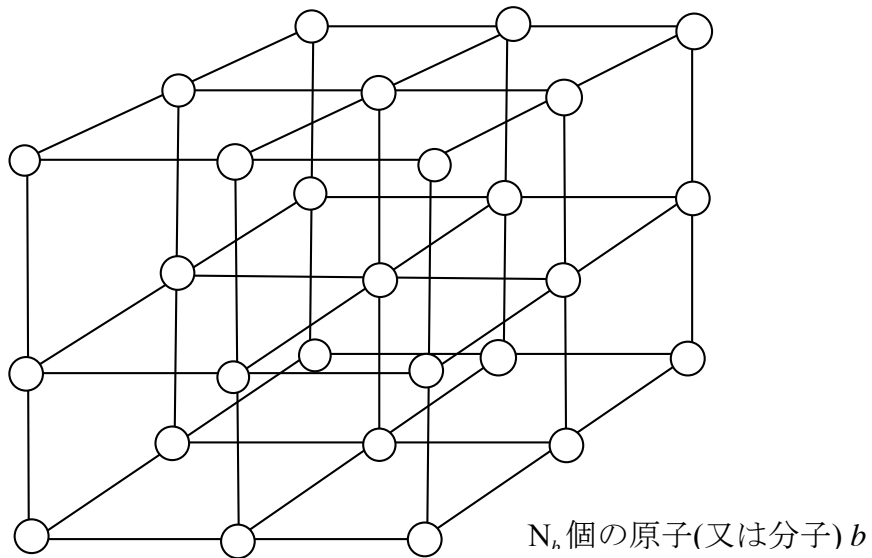
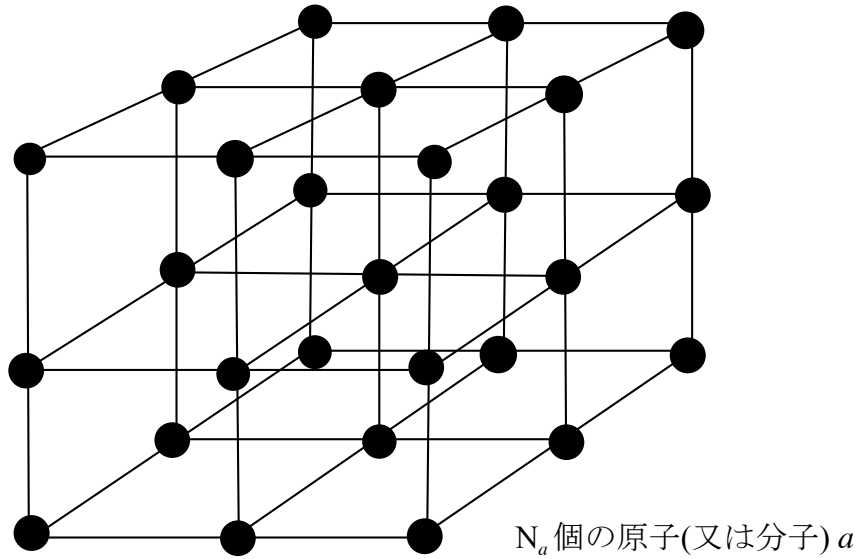


図 17-2. 全ての格子点を a が占める結晶 (上) と, 全ての格子点を b が占める結晶(下). 異なる配置の数は何れの場合も一通りしかない.

a が N_a 個, b が N_b からなる. この固溶体 (混晶) をそれぞれの端成分から作る
反応で表現すれば

$$N_a \cdot a + N_b \cdot b = (a_{N_a}, b_{N_b}) \quad (16)$$

である。(16)の左辺側は図 17-2 の二つの純物質結晶の和で、(16) 右辺側が図 17- 1 の固溶体結晶である。反応(16)は、二つの端成分を混合する反応である。

(16) の反応で注意すべきは、物質を表す粒子数 (a が N_a 個, b が N_b 個) は単なる粒子数であり、モル数を単位とする物質ではないことである。粒子の相互作用を考える場合は、単なる粒子数を用いた方が便利だからである。モル数を単位とする物質で表現することは、§ 17-4 で述べる。

17-2-1) 混合による配置エントロピー変化

反応 (16) 右辺側の結晶 (図 17- 1) では、全体で $N = N_a + N_b$ 個の格子点があり、これらの格子点に N_a 個の a と N_b 個の b を分布させる時、異なる空間的配置 (α) の総数、 $\sum_{\alpha} 1 = W(N_a, N_b)$, を考えると、これは

$$\sum_{\alpha} 1 = W(N_a, N_b) = \frac{(N_a + N_b)!}{(N_a!)(N_b!)} \quad (17)$$

となる。各格子点は、一つの整数の組(l, m, n)に対応するので、互いに識別出来る。そこで、もし個々の原子 (又は分子) も識別できるとすると、 $N! = (N_a + N_b)!$ 個の異なる配置が考えられる。しかし、現実には、或る一つの a と他の a は区別できない。また、 b についても同じである。だから、個々の a が区別出来るとした時の並び替えの総数($N_a!$)、 b についての同様な総数($N_b!$)で、 $N! = (N_a + N_b)!$ を割っておく必要がある。その結果が(17)右辺である。

一方、図 17-2 の a の純粋結晶、 b の純粋結晶では、 a や b の配置状態 (α) は一種類しか存在しない。異なる配置の総数は $\sum_{\alpha} 1 = 1$ である。このことは、(17) 右辺で、 $N_b = 0$ 又は、 $N_a = 0$ とすると 1 となることでも確認できる。固溶体結

晶をつくる反応 (16) $N_a \cdot a + N_b \cdot b = (a_{N_a}, b_{N_b})$ での配置エントロピー変化は,

$$\Delta S_{conf} = S_{conf}[(a_{N_a}, b_{N_b})] - N_a \cdot S_{conf}(a) - N_b \cdot S_{conf}(b) \quad (18)$$

となるが, Boltzmann の式, $S = k_B \ln W$ から, 純粋物では $W = 1$ で, $S_{conf} = 0$ となるので, 結局以下の式となる.

$$\Delta S_{conf} = S_{conf}[(a_{N_a}, b_{N_b})] = k_B \ln W(N_a, N_b) = k_B \ln \frac{(N_a + N_b)!}{(N_a!)(N_b!)}$$

この右辺にスターリングの近似, $\ln(n!) \approx n \ln(n) - n$, を使えば,

$$\Delta S_{conf} = S_{conf}[(a_{N_a}, b_{N_b})] = -k_B \left\{ N_a \ln\left(\frac{N_a}{N_a + N_b}\right) + N_b \ln\left(\frac{N_b}{N_a + N_b}\right) \right\} \quad (19)$$

である.

アボガドロ数を N_{AV} , モル数単位の物質量を n_a, n_b , モル分率を x_a, x_b , R をガス定数とすると, (19)の右辺は,

$$-(k_B N_{AV}) \frac{(N_a + N_b)}{N_{AV}} \{x_a \ln(x_a) + x_b \ln(x_b)\} = -R(n_a + n_b)(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$$

となるので,

$$\Delta S_{conf} = S_{conf}[(a_{N_a}, b_{N_b})] = -R(n_a + n_b)(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) \quad (20)$$

である. 固溶体を純物質の端成分から作る際の「配置エントロピー変化」は, 2成分系での理想溶液の「混合のエントロピー」(13)に一致する. この結果を使えることが格子モデルのメリットである. 2成分系を3成分以上の多成分系に拡大することは容易である.

(20)は, 反応 (16) $N_a \cdot a + N_b \cdot b = (a_{N_a}, b_{N_b})$ での「配置エントロピー変化」ではあるが, (16) での「エントロピーの変化」ではないことに注意. 格子モデルでは, 格子点を占める原子 (または分子) a, b は, 極低温でない限り, 熱振動を行っていると考えねばならない. だから, 本当は, 「配置エントロピー」の他

に、「振動のエントロピー」も考えねばならない．しかし，格子モデルでは，類似のサイズと形状を持つ原子（又は分子） a , b の置換を考えているので，「混合による振動のエントロピー変化， ΔS_{vib} 」は，十分に小さく無視出来るとしている．また，原子（又は分子）である a と b の「電子エントロピー」についても無視することにする．結果として，絶対 0 度に近い極低温でない場合でも，「配置エントロピー変化」だけが問題にされる．

17-2-2) 混合による結合エネルギー変化

図 17-3 に示すように単純立方格子では、一つの格子点は、六つの最隣接格子点に囲まれている。単純立方格子での最隣接格子点数 (z) は 6 である。従って、各格子点の a または b について 6 個の最隣接対が考えられ、それらは、 a - a , b - b , a - b の何れかの対になっている。格子点の最隣対の数を問題にするのは、以下では、最隣接対の結合エネルギーを用いて、固溶体結晶全体の内部エネルギーを評価しようとするからである。最隣接対だけから内部エネルギーを求めるのは、「極めて粗い近似」ではあるが、これは承認しよう。

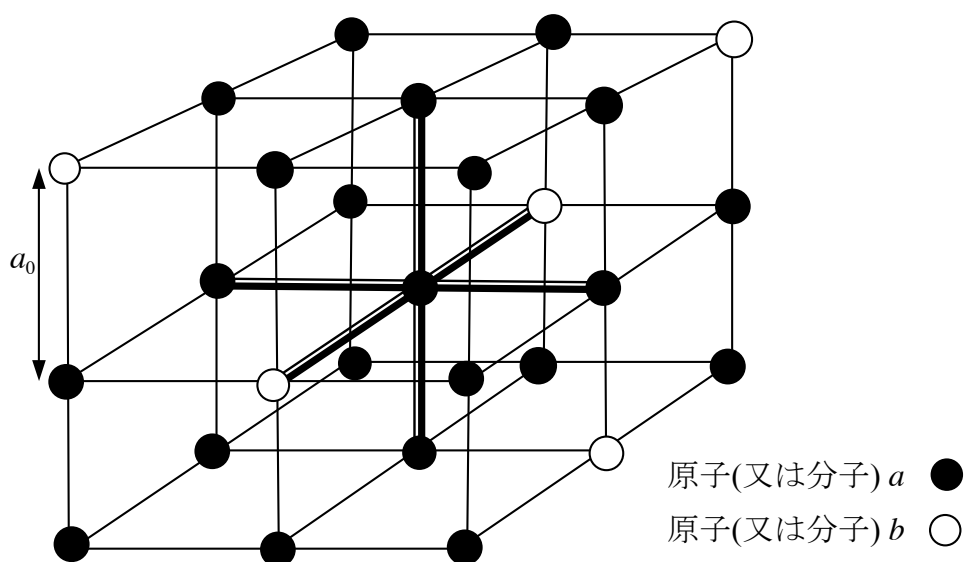


図 17-3. 単純立方格子に配置された原子(又は分子) a と b の最隣接格子点は 6 個ある ($z=6$).

この固溶体の a , b の総粒子数を N , a と b の個々の粒子数を N_a, N_b とすれば、最隣接結合対の総数は、

$$\frac{1}{2} \cdot z \cdot N = \frac{1}{2} \cdot z \cdot (N_a + N_b) = N_{aa} + N_{bb} + N_{ab} \quad (21)$$

である。係数 $1/2$ は、結合対を二回数えていることへの補正である。また、最隣

接対のタイプ, $a-a$, $b-b$, $a-b$ 毎の個数を, それぞれ, N_{aa}, N_{bb}, N_{ab} としているので, これらの総和が最隣接結合対の総数に等しいはずである. N_a 個の a が作る全結合対の数は $z \cdot N_a$ であるが, この値と結合対のタイプ別個数 N_{aa}, N_{ab} との関係を考える場合は, N_{aa} は 2 倍して数える必要があり,

$$2N_{aa} + N_{ab} = z \cdot N_a \quad (22-1)$$

である. N_b と N_{bb}, N_{ab} との関係も

$$2N_{bb} + N_{ab} = z \cdot N_b \quad (22-2)$$

同様である.

一方, 端成分 a の結晶 (図 17-2) では, 六つの最隣接格子点の原子・分子は全て同種の a であり, 6 個の結合対の全てが $a-a$ である. 端成分 b 結晶では全ての結合対は $b-b$ である.

今, a を N_a 個含む端成分 a の結晶 (図 17-2) で, 図 17-3 に示すような格子定数 a_0 を準静的に無限大まで大きくすることを考える. これを実現するに必要な全エネルギーは, 各結合対 $a-a$ を無限大の距離に引き離すに必要なエネルギーを ϕ_{aa} とすると,

$$E_a = \frac{1}{2} z \cdot N_a \cdot \phi_{aa} > 0 \quad (23-1)$$

である. この過程は系に外界から仕事を加えて実現する訳だから, $E_a > 0$ のエネルギーが系に加えられる. $\phi_{aa} > 0$ を意味する. しかし, 各結合対 $a-a$ を相互に無限大の距離に引き離した状態を「結合エネルギー = 0」の基準に採用すると, a を N_a 個含む端成分結晶で, 格子定数 a_0 の距離まで $a-a$ 対が接近した状態の内部エネルギー U_a は, (23-1) の符号を反対にしたものとなる.

$$U_a = -E_a = -\frac{1}{2}z \cdot N_a \cdot \phi_{aa} < 0 \quad (23-2)$$

となる．この内部エネルギーの議論では，暗黙の内に，絶対 0 度に近い極低温の状態を仮定し，振動のエネルギーを無視している．凝集相の内部エネルギー = 0 の基準状態としては，一般に，任意の状態を指定出来る．しかし，結合対 $a-a$ の粒子を相互に無限大の距離にした状態，即ち，粒子間の相互作用 = 0 の状態，を内部エネルギー = 0 の基準状態に採用するのが合理的で，通常，この状態を内部エネルギー = 0 の基準状態に採用する．この基準状態は，絶対 0 度の a の希薄ガス状態に相当する．だから， a を N_a 個のみ含む端成分結晶で，格子定数 a_0 の距離まで $a-a$ 対が接近した状態の内部エネルギー U_a は，(23-2) で表現される． b を N_b 個含む端成分結晶で，格子定数 a_0 の距離まで $b-b$ 対が接近した状態の内部エネルギー U_b は，(23-2) と同様に，

$$U_b = -E_b = -\frac{1}{2}z \cdot N_b \cdot \phi_{bb} < 0 \quad (22-3)$$

である．

総粒子数が N ， a と b の個々の粒子数が N_a, N_b ($N_a + N_b = N$) である固溶体の内部エネルギーを U_{ss} とすると，

$$U_{ss} = -(N_{aa} \cdot \phi_{aa} + N_{bb} \cdot \phi_{bb} + N_{ab} \cdot \phi_{ab}) \quad (23-1)$$

となる． ϕ_{ab} は， ϕ_{aa} や ϕ_{bb} と同様に，結合対 $a-b$ を無限遠の距離まで引き離すに必要なエネルギーである．既に述べたように，最隣接対のタイプ， $a-a$ ， $b-b$ ， $a-b$ 毎の個数を，それぞれ， N_{aa}, N_{bb}, N_{ab} としているので，(22-1) と (22-2) の関係を使い (23-1) の N_{aa}, N_{bb} を N_a, N_b で表現し， N_{ab} だけを残す形にすると，

$$U_{ss} = -\frac{z}{2}N_a \cdot \phi_{aa} - \frac{z}{2}N_b \cdot \phi_{bb} + \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab}\right)N_{ab} \quad (23-2)$$

となる． 第一項と第二項は(22-2)と(22-3)に対応し， a と b の個々の粒子数が N_a, N_b である端成分純粋結晶の内部エネルギー U_a と U_b の単純和である．だから，純粋結晶を混合し，

$$N_a \cdot a + N_b \cdot b = (a_{N_a}, b_{N_b}) \quad (16)$$

の反応により，この固溶体結晶を作る際の内部エネルギー変化を $\Delta U = \Delta U_{mixing}$ とすると，(23-2)の第一項と第二項は (16) の左右でキャンセルされ，第三項だけが残る．

$$\Delta U_{mixing} = \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) N_{ab} \quad (24)$$

である．エンタルピーの定義 $H=U+PV$ から，大気圧のように一定圧力の下での変化に対しては， $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ であり， $\Delta V \approx 0$ と近似出来る時は， $\Delta H \approx \Delta U$ と考えることができる．従って，

$$\Delta U_{mixing} = \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) N_{ab} \approx \Delta H_{mixing} \quad (25)$$

となる．混合過程の内部エネルギー変化 ΔU_{mixing} は， $\Delta V_{mixing} \approx 0$ を仮定して，混合過程のエンタルピー変化 ΔH_{mixing} と考える．(25)は，端成分結晶から混合結晶を作る際の，結合エネルギー変化と見なすことができる．

今，

$$\phi \equiv \frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \quad (26)$$

と定義すると，異種粒子対の結合エネルギーが同種粒子対の結合エネルギーの算術平均に等しければ，即ち，

$$\phi = 0, \quad \phi_{ab} = \frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} \quad (26-1)$$

ならば、 $\Delta H_{mixing} = 0$ となり、理想溶液の ΔH_{mixing} に関する性質を満足する。

しかし、

$$\phi > 0, \quad \frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} > \phi_{ab} \quad (26-2)$$

の時は、 $\Delta H_{mixing} > 0$ となり、 $\Delta G_{mixing} = \Delta H_{mixing} - T\Delta S_{mixing} > 0$ を導く素因になる。即

ち、 a 、 b の端成分が均質混合物相をつくり難い要因となる。ただし、均質混合物が得られずに不混和現象（二相分離）が起こる（ $\Delta G_{mixing} > 0$ ）かどうかは、

$\Delta H_{mixing} > 0$ と $T\Delta S_{mixing} > 0$ の絶対値の大小関係で決まる。

また、

$$\phi < 0, \quad \frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} < \phi_{ab} \quad (26-3)$$

では、 $\Delta H_{mixing} < 0$ となり、 $(-T\Delta S_{mixing}) < 0$ だから、 $\Delta G_{mixing} = \Delta H_{mixing} - T\Delta S_{mixing} < 0$

となり、 a 、 b の端成分が均質混合物相をつくり易い条件を与える。

17-3) 正則溶液

以上の簡単な格子模型により、 $\phi = 0$ の場合は理想溶液の性質を持ち、 $\phi \neq 0$ ならば非理想溶液となる固溶体・混合溶液のモデルが得られた。

$$U_{ss} = -\frac{z}{2} N_a \cdot \phi_{aa} - \frac{z}{2} N_b \cdot \phi_{bb} + \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) N_{ab} \quad (23-2)$$

$$\Delta U_{mixing} \approx \Delta H_{mixing} \approx \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) N_{ab} \quad (25)$$

$$\Delta S_{conf} = S_{conf}[(a_{N_a}, b_{N_b})] = -k_B \left\{ N_a \ln \left(\frac{N_a}{N_a + N_b} \right) + N_b \ln \left(\frac{N_b}{N_a + N_b} \right) \right\} \quad (19)$$

しかし、(23-2)と(25)には、異なる結合対の個数 N_{ab} がそのまま残っているので、

固溶体・混合溶液を構成する a 、 b の粒子数 N_a と N_b を用いて、 N_{ab} を表現するこ

とが望ましい。

その為、 a と b の個々の粒子が格子点をランダムに占有すると仮定し、 a と b が最隣接対となる確率を求め、これに全最隣接対の総数を掛けることで N_{ab} の期待値 $\langle N_{ab} \rangle$ を求め、これを N_{ab} と考える。ある格子点が a に占有され、かつ、その隣の格子点が b に占有される確率は

$$\left(\frac{N_a}{N_a + N_b}\right) \cdot \left(\frac{N_b}{N_a + N_b}\right) \cdot 2$$

となる。因子 2 は a と b の入れ替えも含めることを表す。全最隣接対の総数は(21)

の $\frac{1}{2} \cdot z \cdot N = \frac{1}{2} \cdot z \cdot (N_a + N_b) = N_{aa} + N_{bb} + N_{ab}$ であるから、 N_{ab} の期待値は、

$$\langle N_{ab} \rangle = \frac{1}{2} \cdot z \cdot (N_a + N_b) \times \left(\frac{N_a}{N_a + N_b}\right) \cdot \left(\frac{N_b}{N_a + N_b}\right) \cdot 2 = z \cdot \left(\frac{N_a \cdot N_b}{N_a + N_b}\right) \approx N_{ab} \quad (27)$$

となる。このように、ランダム分布を仮定して単純平均値を使う近似は、

「**Bragg-Williams の近似**」と呼ばれる。「平均場近似」の原型である。これより、

$$U_{ss} = -\frac{z}{2} N_a \cdot \phi_{aa} - \frac{z}{2} N_b \cdot \phi_{bb} + z \cdot \left(\frac{N_a \cdot N_b}{N_a + N_b}\right) \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab}\right) \quad (28-1)$$

$$\Delta U_{mixing} \approx \Delta H_{mixing} \approx z \cdot \left(\frac{N_a \cdot N_b}{N_a + N_b}\right) \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab}\right) \quad (28-2)$$

$$\Delta S_{conf} = S_{conf}[(a_{N_a}, b_{N_b})] = -k_B \{N_a \ln\left(\frac{N_a}{N_a + N_b}\right) + N_b \ln\left(\frac{N_b}{N_a + N_b}\right)\} \quad (19)$$

となる。このようにして、配置エントロピーのみを考え、Bragg-Williams の近似を用いる粗い近似ではあるが、 a 、 b の粒子数が N_a と N_b である固溶体・混合溶液の $G[(a_{N_a}, b_{N_b})]$ は以下のように表現出来る。

$$\begin{aligned} G[(a_{N_a}, b_{N_b})] \approx & -\frac{z}{2} N_a \cdot \phi_{aa} - \frac{z}{2} N_b \cdot \phi_{bb} + z \cdot \left(\frac{N_a \cdot N_b}{N_a + N_b}\right) \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab}\right) \\ & + k_B T \{N_a \ln\left(\frac{N_a}{N_a + N_b}\right) + N_b \ln\left(\frac{N_b}{N_a + N_b}\right)\} \end{aligned} \quad (29)$$

反応 (16) で, 純物質から $G(a_{N_a}, b_{N_b})$ を作るときの反応の ΔG を考えたとき, (29)

の第三項と第四項が ΔG_{mixing} となる.

$$\begin{aligned}\Delta G_{mixing} = & z \cdot \left(\frac{N_a \cdot N_b}{N_a + N_b} \right) \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) \\ & + k_B T \left\{ N_a \ln \left(\frac{N_a}{N_a + N_b} \right) + N_b \ln \left(\frac{N_b}{N_a + N_b} \right) \right\}.\end{aligned}\quad (30)$$

この非理想溶液溶液の特徴は, 混合のエントロピーは理想溶液の値と同じで, 混合のエンタルピーが(28-2)の非理想性を持つ. このような混合溶液・固溶体は, **正則溶液 (regular solution)** と呼ばれる.

(29)をそれぞれの粒子数 N_a と N_b で偏微分した結果は, 成分 a, b の (一粒子に当り) 化学ポテンシャルを与える.

$$\begin{aligned}\mu_a = \frac{\partial G(a_{N_a}, b_{N_b})}{\partial N_a} \approx & -\frac{z}{2} \cdot \phi_{aa} + z \cdot \left(\frac{N_b}{N_a + N_b} \right)^2 \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) \\ & + k_B T \ln \left(\frac{N_a}{N_a + N_b} \right)\end{aligned}\quad (31-1)$$

$$\begin{aligned}\mu_b = \frac{\partial G(a_{N_a}, b_{N_b})}{\partial N_b} \approx & -\frac{z}{2} \cdot \phi_{bb} + z \cdot \left(\frac{N_a}{N_a + N_b} \right)^2 \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) \\ & + k_B T \ln \left(\frac{N_b}{N_a + N_b} \right)\end{aligned}\quad (31-2)$$

正則溶液のモデルの $\phi_{aa}, \phi_{bb}, \phi_{ab}$ の値が決まれば, 化学ポテンシャルも決まる.

17-4) モル量表現への変換

アボガドロ数を N_{AV} , モル数単位の物質量を n_a, n_b とすると, これまで用いてきた粒子数 N_a, N_b との関係は,

$$N_a = n_a \cdot N_{AV}, \quad N_b = n_b \cdot N_{AV} \quad (32)$$

である. (29)は a, b の粒子数が N_a と N_b である固溶体・混合溶液の $G[(a_{N_a}, b_{N_b})]$

である:

$$\begin{aligned} G[(a_{N_a}, b_{N_b})] \approx & -\frac{z}{2} N_a \cdot \phi_{aa} - \frac{z}{2} N_b \cdot \phi_{bb} + z \cdot \left(\frac{N_a \cdot N_b}{N_a + N_b} \right) \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) \\ & + k_B T \left\{ N_a \ln \left(\frac{N_a}{N_a + N_b} \right) + N_b \ln \left(\frac{N_b}{N_a + N_b} \right) \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

(32)を(29)右辺に代入し,モル数単位の物質量 n_a, n_b で表現すると,

$$\begin{aligned} G[(a_{N_a}, b_{N_b})] &= G[(a_{n_a}, b_{n_b})] \\ &\approx -\frac{z}{2} n_a \cdot (N_{AV} \phi_{aa}) - \frac{z}{2} n_b \cdot (N_{AV} \phi_{bb}) + z \cdot \left(\frac{n_a \cdot n_b}{n_a + n_b} \right) \cdot (N_{AV}) \cdot \left(\frac{\phi_{aa} + \phi_{bb}}{2} - \phi_{ab} \right) \\ &\quad + (k_B N_{AV}) \cdot T \left\{ n_a \ln \left(\frac{n_a}{n_a + n_b} \right) + n_b \ln \left(\frac{n_b}{n_a + n_b} \right) \right\} \end{aligned}$$

となる. ここで, 結合エネルギーのパラメーターをアボガドロ数倍して, モル単位でのエネルギー・パラメーターに変更すると,

$$N_{AV} \cdot \phi_{aa} \equiv \phi_{aa}^{(m)}, \quad N_{AV} \cdot \phi_{bb} \equiv \phi_{bb}^{(m)}, \quad N_{AV} \cdot \phi_{ab} \equiv \phi_{ab}^{(m)} \quad (33-1)$$

である. (26)の $\phi \equiv (\phi_{aa} + \phi_{bb})/2 - \phi_{ab}$ についても,

$$\phi^{(m)} \equiv \frac{(\phi_{aa}^{(m)} + \phi_{bb}^{(m)})}{2} - \phi_{ab}^{(m)} \quad (33-2)$$

と, モル単位でのエネルギー・パラメーターにする. これを使うと, 以下のよう
に, モル数単位の物質量 n_a, n_b で表した固溶体・混合溶液の $G[(a_{n_a}, b_{n_b})]$ が得られる.

$$\begin{aligned}
G[(a_{n_a}, b_{n_b})] \approx & -\frac{z}{2} n_a \cdot \phi_{aa}^{(m)} - \frac{z}{2} n_b \cdot \phi_{bb}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot \left(\frac{n_a \cdot n_b}{n_a + n_b} \right) \\
& + RT \left\{ n_a \ln \left(\frac{n_a}{n_a + n_b} \right) + n_b \ln \left(\frac{n_b}{n_a + n_b} \right) \right\}
\end{aligned} \quad (34)$$

となる.

(34)をモル単位の物質質量 n_a と n_b のそれぞれで偏微分した結果は, 成分 a , b のモル当りの化学ポテンシャル ($\mu_{(m)}$) を与える.

$$\begin{aligned}
\mu_{(m),a} &= \frac{\partial G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{\partial n_a} \\
&\approx -\frac{z}{2} \cdot \phi_{aa}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot \left(\frac{n_b}{n_a + n_b} \right)^2 + RT \ln \left(\frac{n_a}{n_a + n_b} \right)
\end{aligned} \quad (35-1)$$

$$\begin{aligned}
\mu_{(m),b} &= \frac{\partial G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{\partial n_b} \\
&\approx -\frac{z}{2} \cdot \phi_{bb}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot \left(\frac{n_a}{n_a + n_b} \right)^2 + RT \ln \left(\frac{n_b}{n_a + n_b} \right)
\end{aligned} \quad (35-2)$$

また, (34)を $(n_a + n_b)$ で割ることで, 1 モル当たりの平均 Gibbs 自由エネルギーにすると,

$$\begin{aligned}
g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b} &\approx \left\{ \left(-\frac{z}{2} \phi_{aa}^{(m)} x_a \right) + \left(-\frac{z}{2} \phi_{bb}^{(m)} x_b \right) \right\} \\
&\quad + (z \cdot \phi^{(m)}) \cdot x_a \cdot x_b + RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)
\end{aligned} \quad (36-1)$$

$x_a + x_b = 1$ に留意して, (35-1)と(35-2)を使うと,

$$g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b} = x_a \cdot \mu_{(m),a} + x_b \cdot \mu_{(m),b} \quad (36-2)$$

である. $x_b = 1 - x_a$ であるから, x_a の関数として $g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b}$ を定

めることが出来る. (36-1)の第一項は二つの端成分の純物質に由来する項で, 第二項と第三項は混合に由来する. この第二項と第三項の和を RT で割った値とし

て

$(\frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT}) \cdot x_a \cdot x_b + (x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ を図 17-4 に示す. $(\frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT})$ の値が異なる場合が示してある. $x_b = 1 - x_a = 0.5$ に関して対称であるから, X として x_a, x_b どちらを取っても結果は同じである. 混合のエントロピーの $(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ は, 常に負であるから, $(\frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT}) > 0$ の場合は $(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ との相殺の結果が, 重要になる.

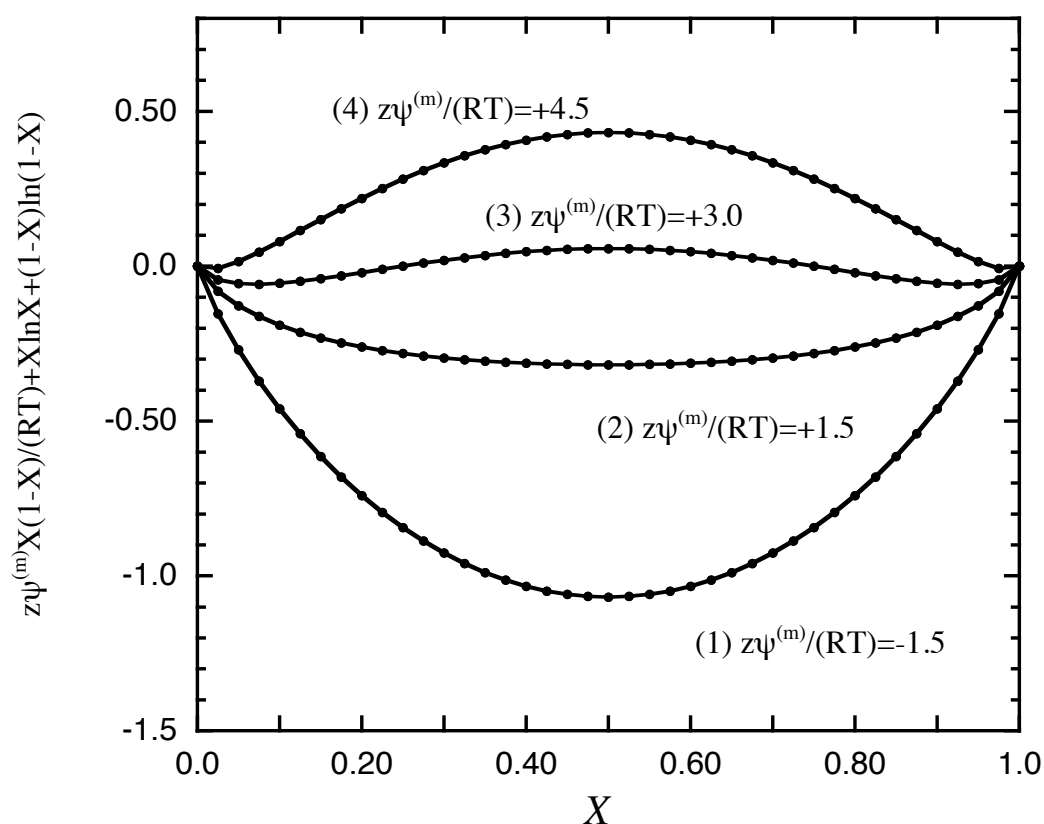


図 17-4. $(\frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT}) \cdot x_a \cdot x_b + (x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ の値. $(\frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT})$ の値は四つの場合で異なる. 相分離が問題になるのは, (4) と (3) の場合である.

図 17-4 の (4) と (3) の場合は, 両者が相殺しても, 上に凸な組成変化パタ

ーンが残っている． $(z \cdot \phi^{(m)}/RT) \cdot x_a \cdot x_b + (x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ の第一項の $x_a \cdot x_b$ は、
 $x = x_b$ として、

$$x_a \cdot x_b = x(1-x) = -(x-1/2)^2 + 1/4$$

だから、 $x = x_b = 1/2$ の時、最大値 $= 1/4$ を取る．故に、 $(z \cdot \phi^{(m)}/RT) > 0$ なら
 $(z \cdot \phi^{(m)}/RT) \cdot x_a \cdot x_b$ の最大値は、 $(1/4) \cdot (z \cdot \phi^{(m)}/RT)$ である．一方、 $(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$
は、 $x = x_a = 1/2$ の時の最小値となり、 $\ln(1/2) = -\ln 2 = -0.693$ である．従って、
 $x = x_a = 1/2$ で、第一項の正の最大値と第二項の負の最小値が相互に相殺して 0
となるのは、 $(z \cdot \phi^{(m)}/RT) \approx 2.77$ の場合である．これは図 17-4 の (3) の条件に
近い．

しかし、不混和による相分離で重要なのは、図 17-4 の (4) と (3) の場合
に見られる「g の組成変化パターン」である．(4) と (3) の場合、中間組成
領域では、「極大値」が存在し、さらに、端成分に近い領域に、「極小値」も存
在する．(4) と (3) の場合、1 モル当たりの平均 Gibbs 自由エネルギーは、
 $x_b = 0 (x_a = 1) \rightarrow x_b = 1 (x_a = 0)$ と組成が変わる時、

$$(\text{端成分 } a) \rightarrow \text{極小} \rightarrow (\text{変曲点}) \rightarrow \text{極大} \rightarrow (\text{変曲点}) \rightarrow \text{極小} \rightarrow (\text{端成分 } b) \quad (37)$$

と変化する． $(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$ は、端成分 a の近傍で急速に 0 から負になり、端
成分 b の近傍でも、急速に負から 0 になるので、端成分に近い 2 カ所で「極小
値」が現れ、中央の $x = x_a = 1/2$ には、上述の「極大値」が現れる．極大・極小
の問題は、組成変数による「1 モル当たりの平均 Gibbs 自由エネルギー」の二階
微分係数が正か負であるかに依る．極小値と極大値の間には、「二階微係数 = 0」
となる「変曲点(inflection point)」が存在するで、(37) に示すように 2 カ所に変
曲点がある．図 17-4 の値は、端成分の $g[a_{n_a}, b_{n_b}]$ の値を除いた部分の変化であ

り, $g[(a_{n_a}, b_{n_b})]$ 自体の値の変化ではない. 次節では, この「極小 → (変曲点) → 極大 → (変曲点) → 極小」の変化の問題をもう少し詳しく検討しよう.

17-5) 不混和による相分離現象と正則溶液

図 17-5 は, 式 (36-1) の正則溶液モデルを用いて, 2 成分系混合溶液の 1 モル当たりの平均 Gibbs 自由エネルギーの温度変化を計算したものである. この正則溶液は, $z\phi^{(m)} = +5.612 \text{ kJ/mol} > 0$ を持ち, 端成分の $g(x_a=1) = -0.5 \text{ kJ/mol}$, $g(x_b=1) = 0 \text{ kJ/mol}$ を仮定.

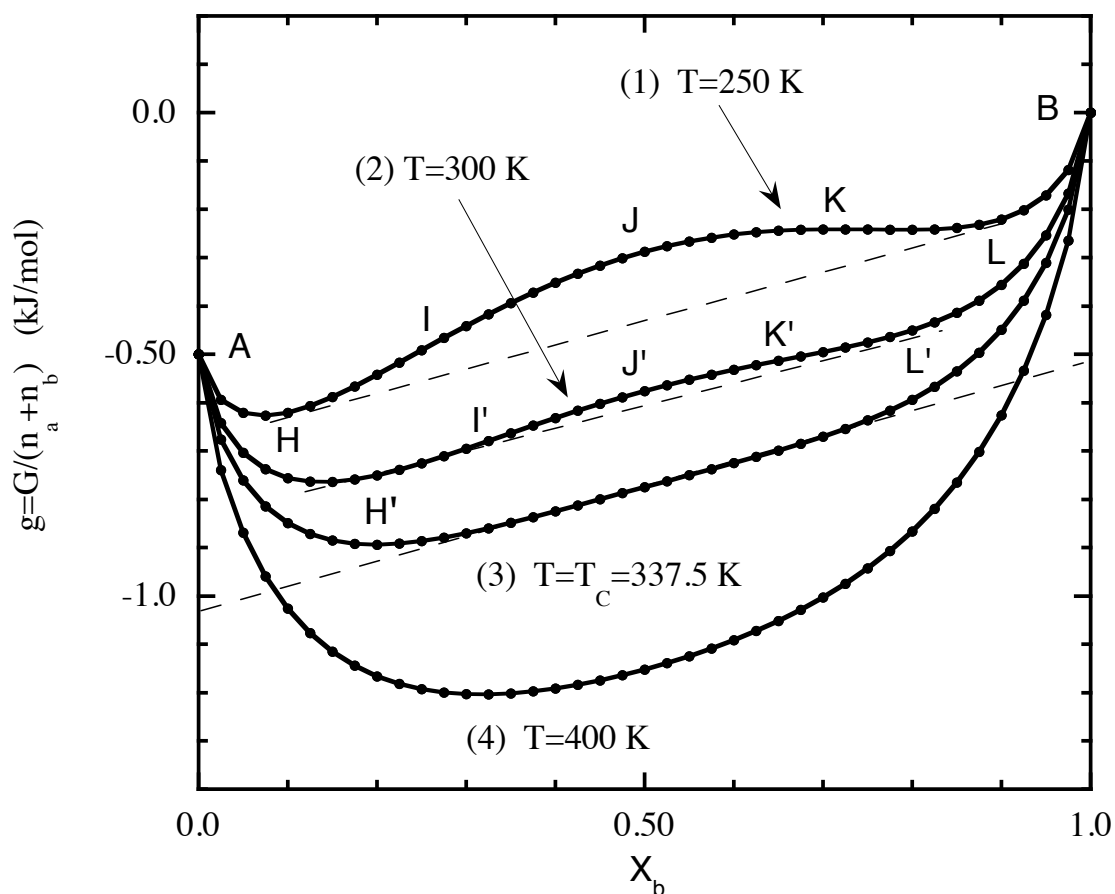


図 17-5. 正則溶液モデルによる 2 成分系混合溶液の 1 モル当たりの平均 Gibbs 自由エネルギーの温度変化. 端成分で $g(x_a=1) = -0.5 \text{ kJ/mol}$, $g(x_b=1) = 0 \text{ kJ/mol}$ を仮定. また, ΔH_{mixing} パラメーターは $z\phi^{(m)} = +5.612 \text{ kJ/mol}$ を仮定. 臨界温度は, $T_c = z\phi^{(m)}/(2R) = 337.5 \text{ K}$ となる.

0 kJ/mol を仮定している．端成分の値の温度依存性は無視しているが，両者には違いがあるので，図 17-4 のように g 自体は中心対称の変化パターンにはならない．また，図 17-5 の横軸の値は $x_b = 0$ ($x_a = 1$) \rightarrow $x_b = 1$ ($x_a = 0$) と変化するから，横軸の変数は x_b である．

低温の (1) と (2) の場合に「極小 \rightarrow (変曲点) \rightarrow 極大 \rightarrow (変曲点) \rightarrow 極小」の変化が認められる．この変化は，より低温の (1) の場合により明瞭である．極小の二つの組成点 (H と L) と (H' と L') に対し**共通の接線**を描くことができる．二つの接点に囲まれる H-I-J-K-L, H'-I'-J'-K'-L' の部分の組成領域では，「均一相の混合物」の平均 Gibbs 自由エネルギーは，共通の接線より常に大きな値を持つ．従って，組成の異なる二つの溶液 (H と L, または H' と L') の「機械的混合物」となった方が，平均 Gibbs 自由エネルギーは低下する．「単一相の均質混合物」には，「組成の異なる二つの溶液の機械的混合物」への変化が**自発的**に起こっても良い．H-I-J-K-L, H'-I'-J'-K'-L' の組成領域では，「単一相の均質混合物」は**不安定**で，組成が H と L, または，H' と L' である「異なる溶液の機械的混合物」となりうる．不混和による**相分離**，**離溶**の現象である．

極小値に当る二つの組成点 (H と L) と (H' と L') に対し，共通の接線が描けるということは，後に説明するように，組成を異にする二つの溶液が平衡を保ちながら共存出来ることを意味し，その二相の間で，各成分の化学ポテンシャルは等しい．組成領域 H-I-J-K-L, H'-I'-J'-K'-L' の I と K の点，I' と K' の点が，(37)に記した「二つの変曲点」を表す．変曲点の意味はスピノーダル曲線 (spinodal curve)，或いは，スピノーダル分解 (spinodal decomposition) に関連して § 17-6 で議論する．

上記の「自発的に起こっても良い」の表現について補足する。「均一相混合物」が「二相の不均質混合物」に変化するには、組成を異にする二種類の「微小な核（又は種）」を既存の均一相内部に作り、これらを成長させて、「二相の機械的混合物」に変えねばならない。この過程には、少なくとも、界面が関与する余分のエネルギー（核形成エネルギー）が必要である。従って、「均一相混合物」の平均 Gibbs 自由エネルギーの組成変化パターンから推定出来る ΔG の値は、界面エネルギーの問題を無視し、無限大の時間を前提にする平衡論で意味を持つが、有限の時間内に「均一相混合物」→「二相の混合物」の変化が起こるか否かは、平衡論での ΔG の値の他に、核形成エネルギーなどの他の因子もかかわっている。このような非平衡状況も勘案し、上記の「自発的に起こっても良い」の表現としている。

一方、図 17-5 の高温条件（４）では、混合エントロピーの寄与が大きく、全ての組成範囲で単一の均質混合物相が安定に存在出来る。組成中央部で極大値が現れないので、異なる二点に接する共通接線を描くことは出来ず、相分離は生じない。（３）の場合は、特別な温度条件（**臨界温度**，critical temperature, T_c ）に当る。この T_c より高温では（４）のように、全ての組成範囲で単一の均質混合物相が安定である。しかし、この T_c より低温では、（１），（２）のように、不混和による相分離が期待出来る。

g の組成変化を「極小 →(変曲点)→極大 →(変曲点)→ 極小」の観点から、図 17-6 で考えよう。 $T < T_c$ である図 17-5 の（１），（２）の場合は、中央部の組成範囲に極大値が存在するので、 $x = x_b$ として、中央部では $(\partial^2 g / \partial x^2) < 0$ である（図 17-6 の $T < T_c$ ）。しかし、 $T > T_c$ である（４）場合は極小値だから、

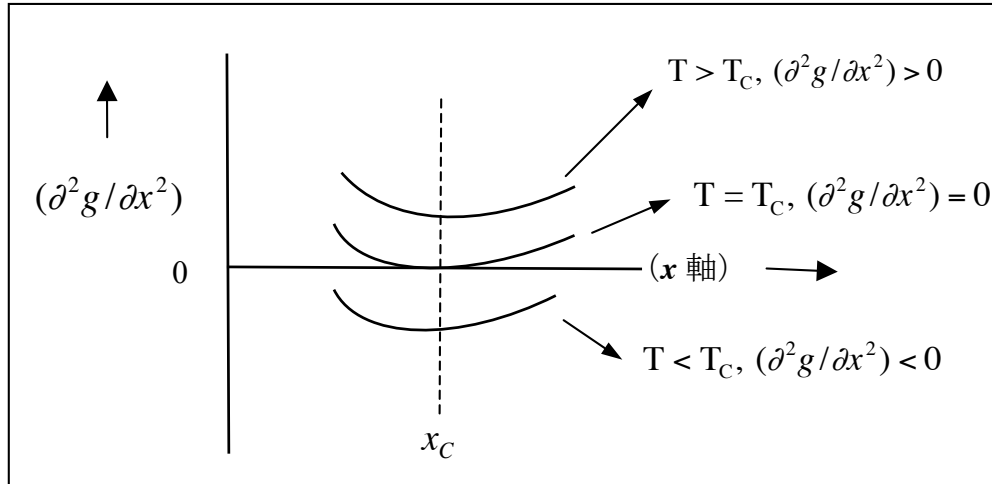


図 17-6. $(\partial^2 g / \partial x^2)$ の変化の様子. $T = T_C$ では, $(\partial^2 g / \partial x^2) = 0$ であり, 同時に, $(\partial^2 g / \partial x^2)$ は $T = T_C$ で x 軸に接するので, $(\partial^3 g / \partial x^3) = 0$ である.

$(\partial^2 g / \partial x^2) > 0$ である (図 17-6 の $T > T_C$). このように, $T = T_C$ の前後で $(\partial^2 g / \partial x^2)$ の符号が変化するから, $T = T_C$ では

$$(\partial^2 g / \partial x^2)_{x=x_C} = 0 \quad (38-1)$$

が成立する必要がある. また, 図 17-5 で臨界状態の点を考えると, この点は, 図 17-5 の (1) での極小の点 (H, L) と極大の点 (J) が, 温度上昇とともに相互に接近し, (3) の臨界温度で合体して変曲点となったものと理解出来る. 故に, 図 17-6 の $T = T_C$ の場合が示すように, $(\partial^2 g / \partial x^2)$ は x 軸に接する. これより,

$$(\partial(\partial^2 g / \partial x^2) / \partial x)_{x=x_C} = (\partial^3 g / \partial x^3)_{x=x_C} = 0. \quad (38-2)$$

が成立する. 臨界状態を説明する為に, 我々は図 17-5 の計算結果を参照したが, (38-1) と (38-2) は, 特定の関数形を持つ $(\partial^2 g / \partial x^2)$ を前提にしている訳ではないの

で、(38-1)と(38-2)は臨界状態を指定する一般的条件である。

正則溶液の場合、 g は (36-1) で与えられるから、臨界状態条件(38-1)は、

$$(\partial^2 g / \partial x^2)_{x=x_C} = 0 \rightarrow -2(z \cdot \phi^{(m)}) + \frac{RT}{x(1-x)} = 0$$

である。(38-2)は、

$$\partial(\partial^2 g / \partial x^2) / \partial x = (\partial^3 g / \partial x^3) = 0. \rightarrow \frac{RT(2x-1)}{x^2(1-x)^2} = 0$$

となる。これより、正則溶液の臨界組成と臨界温度は以下の式で与えられる。

$$x_C = 1/2, \quad T_C = \frac{z \cdot \phi^{(m)}}{2R} \quad (39)$$

相分離が生じない条件は $T > T_C$ であるから、(39)を用いて、

$$T > T_C = \frac{z \cdot \phi^{(m)}}{2R} \rightarrow \frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT} < 2 \quad (40-1)$$

は、正則溶液で相分離が生じない条件である。この逆の条件

$$\frac{z \cdot \phi^{(m)}}{RT} > 2 \quad (40-2)$$

は、正則溶液における相分離が生じる条件である。

17-6) 相平衡図における二相分離とスピノーダル曲線

二相分離が起こることは、相互溶解度には限界があり、これは相互溶解度のギャップ（不混和領域, immisibility gap）として相平衡図に表現される。図 17-17 は二相分離が生じる二成分系の典型例を模式的に示したものである。上に凸な曲線の下で組成領域で、二相分離が起こることを表す。例えば、1 気圧の下のノーマル・ヘキサンとニトロベンゼンの二成分系は、これに類似する相平衡関係を示す⁹⁰⁾。この二成分系の臨界温度 T_c は 19°C で、この温度以上では

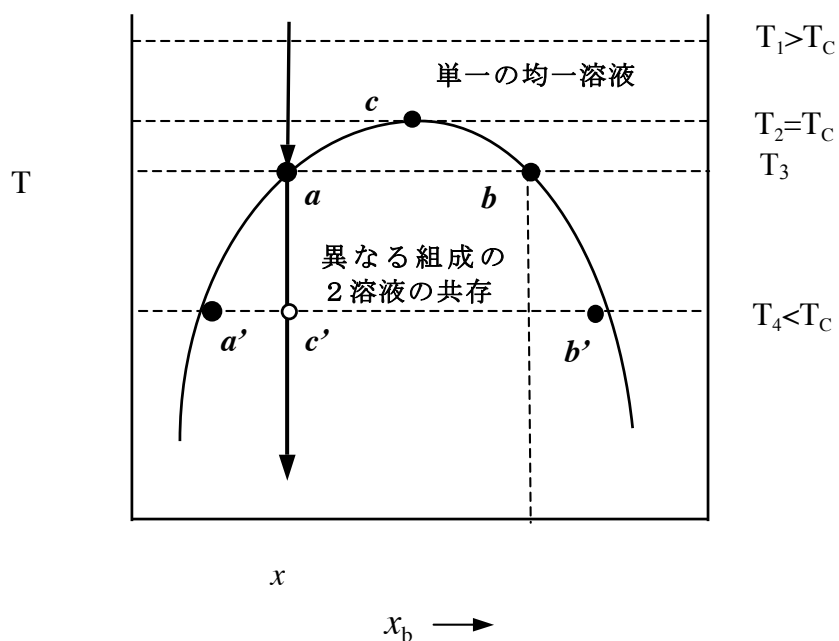


図 17-17. 二相分離を表現する相平衡図。上に凸な曲線が相互溶解度の限界を表す。温度と組成を与え、どのような相が生じるかを調べることで、この状態図は作成される。

ノーマル・ヘキサンとニトロベンゼンはどのような組成でも均一な単一混合溶液となる。もちろん、図 17-17 から判るように、端成分寄りの組成では、臨界温度 T_c より低温でも単一の均一混合相をなす。臨界温度 T_c より低い温度の相互

溶解度ギャップの領域では、「水と油」のような不混和の状態となり，異なる組成の二つの溶液が共存する．図 17-17 の $T_4 < T_c$ では， a' の組成の溶液と b' の組成の溶液が共存する．固溶体（混晶）の例としては，LiCl-NaCl 系 ($T_c = 314^\circ\text{C}$)，Na 長石-K 長石系 ($T_c = 700 \sim 800^\circ\text{C}$) などを挙げることができる．

図 17-17 の二成分系で， $T > T_c$ の温度から冷脚が進む時，組成が x の系では T_3 で溶解度限界曲線と交差する（図の a ）．この条件で，組成 x の溶液ができ，これと共存すべきもう一つの混合液の組成は b で，その量は無限小である．さらに温度が低下して T_4 となると，共存する二つの溶液の組成は， a' と b' に変わり，両者の生成量比は，

$$a' \text{ の溶液量} : b' \text{ の溶液量} = \text{距離 } c'-b' : \text{距離 } c'-a' \quad (41)$$

で与えられる．これは「てこの原理」と呼ばれるが，物質の保存則から導くことができる．

図 17-17 に示した溶解度限界曲線に加えて，図 17-15 の示した変曲点（I と K）を繋いだ曲線を鎖線で描いた結果が図 17-18 である．この種の変曲点の繋がりには，**スピノーダル曲線**（spinodal curve）と呼ばれる．スピノーダル曲線は，溶解度ギャップ領域を二つの領域に区分する（図 17-18）．変曲点にある混合物の g は，スピノーダル曲線の条件を満たすので $(\frac{\partial^2 g}{\partial x_b^2}) = 0$ である．溶解度限界曲線とスピノーダル曲線で囲まれた領域 (α) では $(\frac{\partial^2 g}{\partial x_b^2}) > 0$ であるが，スピノーダル曲線のみに囲まれた中央部の領域 (β) では $(\frac{\partial^2 g}{\partial x_b^2}) < 0$ である．混合物を過冷却し， $(\frac{\partial^2 g}{\partial x_b^2}) > 0$ の領域 α にしたとする．領域 α の混合物は，組成の揺らぎに対して g の値を元に戻す性質があるので，過冷却の混合物は必要な核形成ができるまで**準安定相**

(metastable phase) として存在出来る可能性がある．しかし，スピノーダル曲線のみに囲まれた領域(β)に過冷却される場合は， $(\frac{\partial^2 g}{\partial x_b^2}) < 0$ であり，僅かな組成の

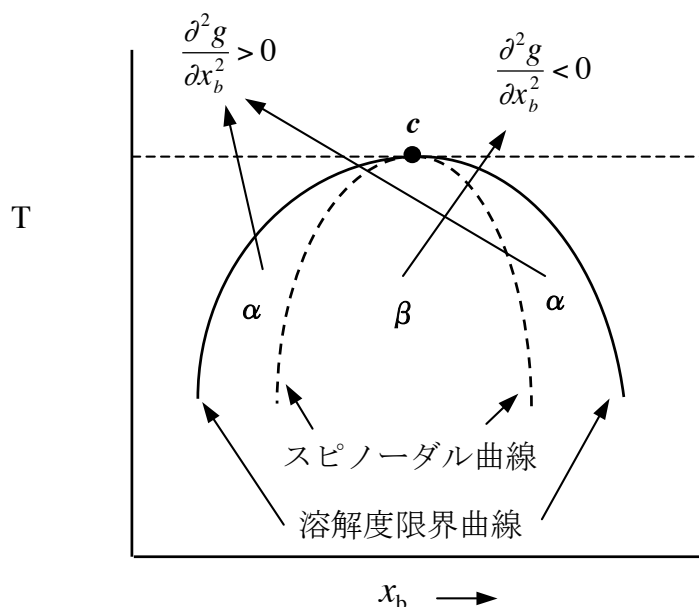


図 17-18. スピノーダル曲線と溶解度限界曲線．スピノーダル曲線は，図 17-15 の示した変曲点 (I と K) を繋いだ曲線である．溶解度ギャップ領域は，スピノーダル曲線によって二つの領域に区分される． α の領域は準安定領域， β の領域は不安定領域である．

揺らぎに対しても混合物の g は急速に低下し，**不安定**である．領域(β)の固溶体の離溶現象では，核形成過程を経ること無く相分離が起こることが知られている．その為，スピノーダル曲線の内部で生じた離溶組織は固有の特徴を持ち，**スピノーダル分解** (spinodal decomposition) と呼ばれる⁹¹⁾．

17-7) 不混和現象と化学ポテンシャル

これまで，図 17-5 の正則溶液による計算例を参照し，混合物 1 モル当たりの平均 Gibbs 自由エネルギー， $g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b}$ の組成変化パターン，

$$(\text{端成分 } a) \rightarrow \text{極小} \rightarrow (\text{変曲点}) \rightarrow \text{極大} \rightarrow (\text{変曲点}) \rightarrow \text{極小} \rightarrow (\text{端成分 } b) \quad (37)$$

から不混和現象について述べてきた． 図 17-5 の正則溶液による計算例では，

(37) の二つの極小値に接する「共通の接線」が存在することを指摘し，この存在が，共存する 2 つの溶液間で成分の化学ポテンシャルが等しいことを意味すると述べておいた．ここでは，この補足説明を行い，正則溶液を前提にした時，不混和領域の境界とスピノーダル曲線はどのような組成関数として表現出来るかについて述べる．

17-7-1) 共通接線の存在

$g[(a_{n_a}, b_{n_b})]$ とモル単位の化学ポテンシャルの関係は， T, P は一定として

$$g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b} = x_a \cdot \mu_{(m),a} + x_b \cdot \mu_{(m),b} \quad (36-2)$$

である．二成分系のモル分率の和は，

$$x_a + x_b = 1 \quad (42-1)$$

であり，この両辺を微分して

$$dx_a = -dx_b \quad (42-2)$$

である．(36-2)を微分形にし，(42-2)を使うと，

$$\begin{aligned} dg[(a_{n_a}, b_{n_b})] &= x_a d\mu_{(m),a} + \mu_{(m),a} dx_a + x_b d\mu_{(m),b} + \mu_{(m),b} dx_b \\ &= x_a d\mu_{(m),a} - \mu_{(m),a} dx_b + x_b d\mu_{(m),b} + \mu_{(m),b} dx_b \\ &= x_a d\mu_{(m),a} + x_b d\mu_{(m),b} + (\mu_{(m),b} - \mu_{(m),a}) dx_b \end{aligned}$$

右辺の初めの2項は、T, P は一定での Gibbs-Duhem の関係式 (§ 13-3-2) から 0 となるので、

$$dg[(a_{n_a}, b_{n_b})] = (\mu_{(m),b} - \mu_{(m),a}) \cdot dx_b \quad (43)$$

である。これより、

$$\frac{\partial g}{\partial x_b} = \mu_{(m),b} - \mu_{(m),a} \quad (44)$$

となる。(44)を用いて、(36-2) 右辺の $\mu_{(m),b}$ を消去すると、

$$g = x_a \cdot \mu_{(m),a} + x_b \cdot \mu_{(m),b} = (1 - x_b) \cdot \mu_{(m),a} + x_b \cdot \left[\frac{\partial g}{\partial x_b} + \mu_{(m),a} \right]$$

となり、

$$g[(a_{n_a}, b_{n_b})] = \mu_{(m),a} + \left(\frac{\partial g}{\partial x_b} \right) \cdot x_b \quad (45-1)$$

であるから、「モル当りの g」, 「a の化学ポテンシャル」, 「g の接線の勾配」の3者の関係式が得られる。「接点 x_b での g の接線の勾配」に x_b を掛けて求めた接線の増分に a の化学ポテンシャルを加えれば、それは接点 x_b での g の値になることを意味する。化学ポテンシャルを左辺に置けば、

$$\mu_{(m),a} = g[(a_{n_a}, b_{n_b})] - \left(\frac{\partial g}{\partial x_b} \right) \cdot x_b \quad (45-2)$$

となるが、これは、接点 x_b での g の値から接線の増分を差し引けば、それが接点 x_b での a の化学ポテンシャルの値であることを意味する。(45-2)を(44)に代入すれば、「モル当りの g」, 「b の化学ポテンシャル」, 「g の接線の勾配」の三者の関係式が得られる。

$$\frac{\partial g}{\partial x_b} = \mu_{(m),b} - \{ g[(a_{n_a}, b_{n_b})] - \left(\frac{\partial g}{\partial x_b} \right) \cdot x_b \}$$

となるから、(45-1)に対応する表現

$$g[(a_{n_a}, b_{n_b})] = \mu_{(m)b} - \left(\frac{\partial g}{\partial x_b}\right) \cdot (1 - x_b) \quad (46-1)$$

が得られる．或いは，(45-2)に対応する表現にすれば，

$$\mu_{(m)b} = g[(a_{n_a}, b_{n_b})] + \left(\frac{\partial g}{\partial x_b}\right) \cdot (1 - x_b) \quad (46-2)$$

である．

図 17-19 は，式(45-1)，(45-2)を図示したもので， x_b での接線が $x_b = 0, 1$ で y 軸を切る点の値が成分 a, b の化学ポテンシャルであることを示している．

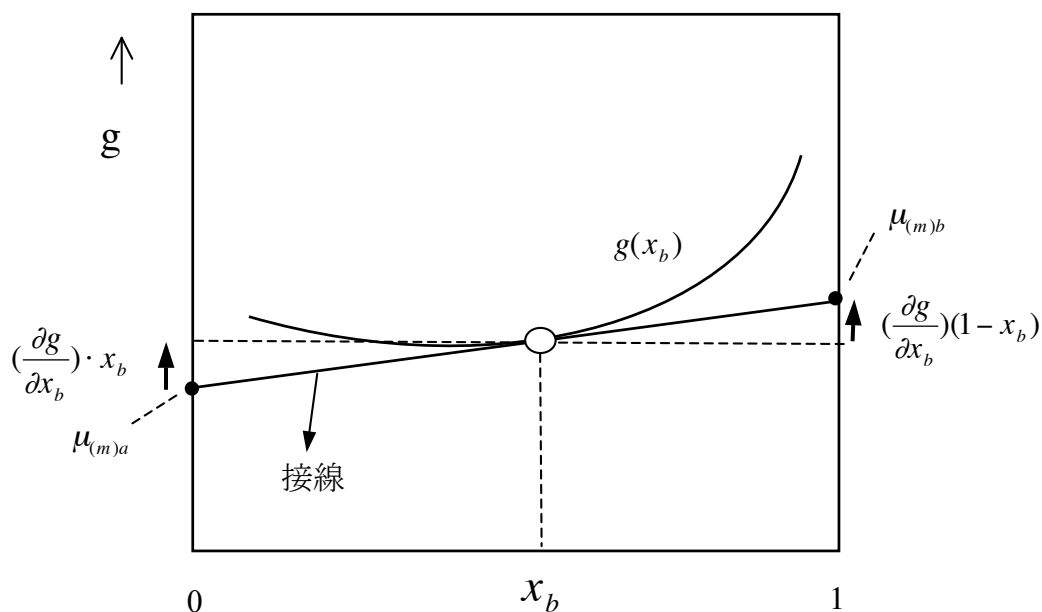


図 17-19. 式(45-1)と(46-1)，式(45-2)と(46-2)の図的表現． $\mu_{(m)a}$ を用いた「 x_b における g の接線」の方程式が(45-1)である．また(46-1)は， $\mu_{(m)b}$ を用いた「 x_b における g の接線」の方程式で，両者は同一の接線を表す．「混合物 1 モル当たりの Gibbs 自由エネルギー (g)」，「各成分の化学ポテンシャル ($\mu_{(m)a}, \mu_{(m)b}$)」，「 x_b における g の接線勾配」の三者は，このような幾何学的関係にある．

x_b の値の如何に拘わらず，「混合物 1 モル当たりの Gibbs 自由エネルギー(g)」，

「各成分の化学ポテンシャル ($\mu_{(m)a}, \mu_{(m)b}$)」，「 x_b における g の接線の勾配」の

三者の幾何学的関係は一般的に成立する. 化学ポテンシャルは Gibbs 自由エネルギーの部分モル量 (§ 13-3) だからである.

今, x_b は, 図 17-5 の (1) の点 H のように, g の極小値を与える組成だとする. そして, 図 17-5 の (1) の点 L に相当する点として, もう一つ, g の極小値を与える組成 x_b' を考え, x_b での接線と x_b' での接線が共通であるとする. この状況は図 17-20 に示した. 図 17-19 から判るように, 或る組成における g の接線を考え, この接線が $x_b = 0, 1$ で y 軸を切る点の値が, 成分 a, b の化学ポテンシャルである. 故に, 二つの極小値での接線が共通であれば, 化学ポテンシャルも共通の値となる. 即ち, $g(x_b)$ と $g(x_b')$ の共通接線で決まる成分 a, b の

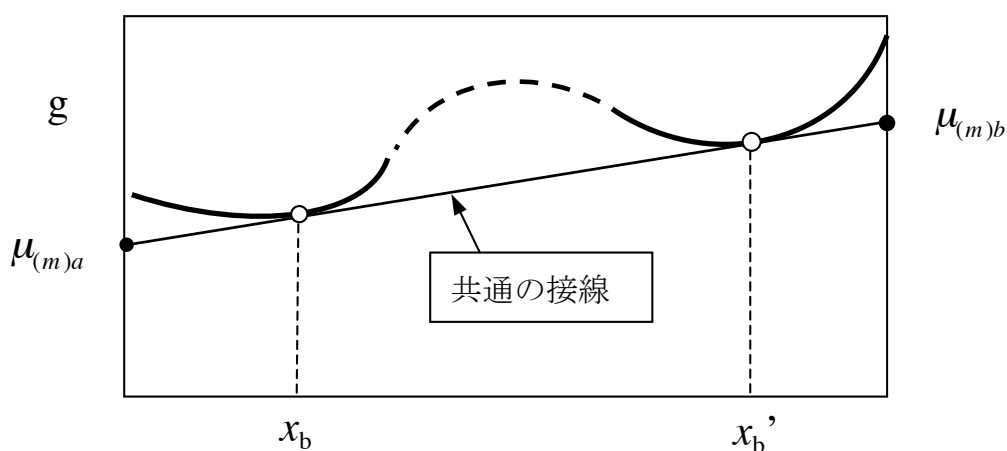


図 17-20. x_b と x_b' で g の二つの極小値に接する共通の接線. 接線が共通だから, x_b と x_b' での化学ポテンシャルの値も共通で等しい.

化学ポテンシャルは相互に等しい. 不混和により二相分離が起こり, 組成 x_b の溶液 I と別の組成 x_b' の溶液 II が生じたとして, 成分 a と b の化学ポテンシャルの関係を式で表現すれば,

$$\mu_{(m)a}^{(I)}(x_b) = \mu_{(m)a}^{(II)}(x_b'), \quad \mu_{(m)b}^{(I)}(x_b) = \mu_{(m)b}^{(II)}(x_b') \quad (47)$$

である．この共通接線の考え方に基づく(47)は，正則溶液のモデルとは無関係に成立する一般的結論である．

不混和組成が $x_b = 1/2$ に関して対称である正則溶液では，(47)の条件は簡単な式で表現される．これは次節で述べる．

17-7-2) 正則溶液の不混和領域曲線とスピノーダル曲線

正則溶液を仮定した時の不混和領域の組成(47)を求めてみよう．合わせて，スピノーダル曲線も求め，両者を比べてみる．また，正則溶液では不混和組成が $x_b = 1/2$ に関して対称であることが重要となるので，この追加の説明も記す．

正則溶液でのモル当りの化学ポテンシャル ($\mu_{(m)}$) は，§ 17-4 で，

$$\begin{aligned} \mu_{(m),a} &= \frac{\partial G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{\partial n_a} \\ &\approx -\frac{z}{2} \cdot \phi_{aa}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot \left(\frac{n_b}{n_a + n_b}\right)^2 + RT \ln\left(\frac{n_a}{n_a + n_b}\right) \end{aligned} \quad (35-1)$$

$$\begin{aligned} \mu_{(m),b} &= \frac{\partial G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{\partial n_b} \\ &\approx -\frac{z}{2} \cdot \phi_{bb}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot \left(\frac{n_a}{n_a + n_b}\right)^2 + RT \ln\left(\frac{n_a}{n_a + n_b}\right) \end{aligned} \quad (35-2)$$

であったから，モル分率 x_a, x_b を用いて，

$$\mu_{(m),a} = -\frac{z}{2} \cdot \phi_{aa}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot (x_b)^2 + RT \ln x_a$$

$$\mu_{(m),b} = -\frac{z}{2} \cdot \phi_{bb}^{(m)} + z \cdot \phi^{(m)} \cdot (x_a)^2 + RT \ln x_b$$

となる．以後，端成分項を次のように表記する．

$$\mu_{(m),a}^0(T,P) \equiv -\frac{z}{2} \cdot \phi_{aa}^{(m)}, \quad \mu_{(m),b}^0(T,P) \equiv -\frac{z}{2} \cdot \phi_{bb}^{(m)} \quad (48)$$

(T, P) と記すのは、端成分項はこれらの変数のみで決まる値であることを示す。また、 $\Delta H_{\text{mixing}} = z \cdot \phi^{(m)}$ も、以後は w の一文字で表記する。

$$w \equiv z \cdot \phi^{(m)} \quad (49)$$

従って、正則溶液でのモル当りの化学ポテンシャル ($\mu_{(m)}$) は

$$\mu_{(m),a} = \mu_{(m),a}^0(T,P) + RT \ln x_a + w \cdot (x_b)^2 \quad (50-1)$$

$$\mu_{(m),b} = \mu_{(m),b}^0(T,P) + RT \ln x_b + w \cdot (x_a)^2 \quad (50-2)$$

となる。最後の項は、それぞれの活量係数 γ と見なすことも出来る。

$$RT \ln \gamma_a \equiv w \cdot (x_b)^2 = w \cdot (1 - x_a)^2, \quad RT \ln \gamma_b \equiv w \cdot (x_a)^2 = w \cdot (1 - x_b)^2 \quad (50-3)$$

(50-1) と (50-2) を用いて、(47)の $\mu_{(m)a}^{(I)}(x_b) = \mu_{(m)a}^{(II)}(x_b')$, $\mu_{(m)b}^{(I)}(x_b) = \mu_{(m)b}^{(II)}(x_b')$ を解けば良い。これらは、

$$\mu_{(m),a}^0(T,P) + RT \ln(1 - x_b) + w \cdot (x_b)^2 = \mu_{(m),a}^0(T,P) + RT \ln(1 - x_b') + w \cdot (x_b')^2$$

$$\mu_{(m),b}^0(T,P) + RT \ln x_b + w \cdot (1 - x_b)^2 = \mu_{(m),b}^0(T,P) + RT \ln(x_b') + w \cdot (1 - x_b')^2$$

となるが、端成分の項は左右で相殺されるから、

$$RT \ln(1 - x_b) + w \cdot (x_b)^2 = RT \ln(1 - x_b') + w \cdot (x_b')^2 \quad (51-1)$$

$$RT \ln x_b + w \cdot (1 - x_b)^2 = RT \ln x_b' + w \cdot (1 - x_b')^2 \quad (51-2)$$

である。正則溶液で共存する不混和の二相の組成が、

$$x_b' = 1 - x_b \quad (52)$$

と、 $x_b=1/2$ に関して対称である場合は、(51-1)と(51-2)の二式は実際は同一の一つの式である。(51-1)へ(52)を代入して、

$$RT \ln(1 - x_b) + w \cdot (x_b)^2 = RT \ln x_b + w \cdot (1 - x_b)^2 \quad (53-1)$$

となる。これは,

$$RT \ln\left(\frac{1-x_b}{x_b}\right) = w(1-2x_b) \quad (53-2)$$

である。§ 17-5 の(39)での臨界温度に関する結果,

$$x_c = 1/2, \quad T_c = \frac{z \cdot \phi^{(m)}}{2R} (= \frac{w}{2R}) \quad (39)$$

を使うと, (53-2)は

$$T = T_c \cdot \frac{2(1-2x_b)}{\ln\left(\frac{1-x_b}{x_b}\right)} \quad (54)$$

となる。正則溶液では, 共存する不混和の二相の組成が $x_b=1/2$ に関して対称的であることが, 問題を簡単にする。図 17-21 に(54)を図示した。

以下では, この対称性について少し補足する。 $g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b}$ は

$$\begin{aligned} g[(a_{n_a}, b_{n_b})] = & \{\mu_{(m),a}^0 + (\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) \cdot x_b\} + w(1-x_b)x_b \\ & + RT[(1-x_b)\ln(1-x_b) + x_b \ln x_b] \end{aligned} \quad (36-1)$$

であり, この1モル当たりの Gibbs 自由エネルギーは, $\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0 = 0$ の時, 即ち, $\mu_{(m),b}^0 = \mu_{(m),a}^0$ である時のみ, $x_b \rightarrow (1-x_b)$ としても値は変化しない。第二項と第三項はこの交換に関して対称だからである。しかし, $\mu_{(m),b}^0 \neq \mu_{(m),a}^0$ であればこの交換で g の値は変化する。図 17-5 は $\mu_{(m),b}^0 \neq \mu_{(m),a}^0$ である正則溶液の計算例であり, g 自体は, $\{\mu_{(m),a}^0 + (\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) \cdot x_b\}$ の第一項により, $x_b=1/2$ に関して対称的ではない。この種の対称性を持つ第二項と第三項の和を

$$f(x_b) = w(1-x_b)x_b + RT[(1-x_b)\ln(1-x_b) + x_b \ln x_b] \quad (55)$$

とすると, g は, $x_b \leftrightarrow (1-x_b)$ の交換に非対称な項と対称な項の和である。

$$g[(a_{n_a}, b_{n_b})] = \{\mu_{(m),a}^0 + (\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) \cdot x_b\} + f(x_b) \quad (56)$$

一方、 x_b, x_b' で g に接する接線の方程式は、

$$y - g(x_b) = \mu_{(m),a}^0 + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b} \cdot (x - x_b) \quad (57-1)$$

$$y - g(x_b') = \mu_{(m),a}^0 + \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b'} \cdot (x - x_b') \quad (57-2)$$

である。この二つの接線が同一である為には、切片と勾配が同じでなければならない。切片が等しい条件から、

$$\{(\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) - \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b}\}x_b + f(x_b) = \{(\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) - \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b'}\}x_b' + f(x_b') \quad (58-1)$$

となる。勾配が同じとは、

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b} = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b'} \quad (58-2)$$

のことである。これより、切片が等しい条件(58-1)は、

$$\{(\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) - \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b}\}(x_b' - x_b) + f(x_b') - f(x_b) = 0 \quad (59-1)$$

である。 $x_b' - x_b \neq 0$ として、この両辺を $(x_b' - x_b)$ で割り、移行すると、

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_{x=x_b} = (\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) + \frac{f(x_b') - f(x_b)}{(x_b' - x_b)} \quad (59-2)$$

である。(58-2)の勾配が等しいとは、

$$(\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_b} = (\mu_{(m),b}^0 - \mu_{(m),a}^0) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_b'}$$

のことだから、これは、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_b} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x_b'} \quad \text{即ち} \quad f'(x_b) = f'(x_b') \quad (59-3)$$

を意味する。結局、共通接線の存在は、

$$f'(x_b) = f'(x_b') = \frac{f(x_b') - f(x_b)}{(x_b' - x_b)} \quad (59-4)$$

の条件を与え、これを満足する x_b, x_b' が共存二溶液の組成である。

一方, $f(x_b) = w(1-x_b)x_b + RT[(1-x_b)\ln(1-x_b) + x_b \ln x_b]$ では, 常に

$$f(x) = f(1-x) \quad (60-1)$$

が成立する. $f(x)$ は $x=1/2$ に関して**対称的**である. (60-1)の両辺を微分すると,

$$f'(x) = -f'(1-x) \quad (60-2)$$

となり, $f'(x)$ は, $x=1/2$ に関して**反対称的**である.

今, $0 \leq x_b < 1/2$ とすると, $1/2 < 1-x_b \leq 1$ であり, $x_b' = 1-x_b$ ならば, (59-4)右辺の分子は $f(x)$ の対称性から 0 である. さらに, この x_b, x_b' は (59-4)=0 の形で (59-4)を満足することが判る. $f'(x)$ は $x=1/2$ に関して反対称的だから,

$$f'(x_b) = f'(x_b') = 0 \quad (60-3)$$

の場合のみ, (60-2)と(59-3)が両立する. このように, 正則溶液で $\mu_{(m),b}^0 \neq \mu_{(m),a}^0$ ならば, $g[(a_{n_a}, b_{n_b})]$ 自体は $x_b=1/2$ に関して対称的ではないが, 端成分を除いた $f(x)$,

$$f(x_b) = w(1-x_b)x_b + RT[(1-x_b)\ln(1-x_b) + x_b \ln x_b]$$

が**対称的**であることに正則溶液の意味がある. (60-3) の条件は, 既に議論した (53-2)に帰着する.

一方, 正則溶液のスピンノーダル曲線については, $(\frac{\partial^2 g}{\partial x_b^2}) = 0$ がその条件であり,

既に § 17-5 で議論している.

$$g[(a_{n_a}, b_{n_b})] \equiv \frac{G[(a_{n_a}, b_{n_b})]}{n_a + n_b} \approx \left\{ \left(-\frac{z}{2} \phi_{aa}^{(m)} x_a\right) + \left(-\frac{z}{2} \phi_{bb}^{(m)} x_b\right) \right\} \\ + (z \cdot \phi^{(m)}) \cdot x_a \cdot x_b + RT(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b) \quad (36-1)$$

だから, $x_b = x$ として, $(\partial^2 g / \partial x^2) = 0$ は, (39)の第二式を使って,

$$-2(z \cdot \phi^{(m)}) + \frac{RT}{x(1-x)} = 0$$

となる. 従って, スピンノーダル曲線は次の式となる.

$$T = \frac{2(z \cdot \phi^{(m)})}{R} x(1-x) = 4T_C \cdot x(1-x) \quad (61)$$

図 17-21 は，正則溶液での不混和温度と共存液組成の関係とスピノーダル曲線を示す．正則溶液である限り，臨界温度で規格化した不混和領域の温度，スピノーダル曲線の温度は，組成だけの普遍関数になる．

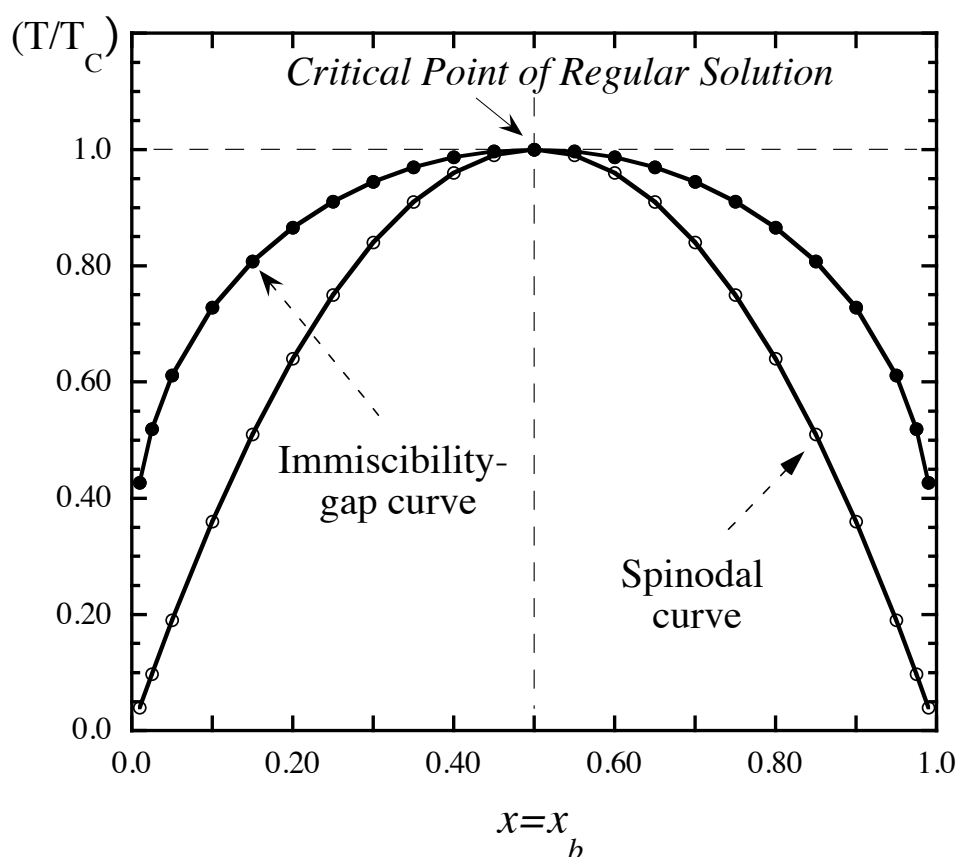


図 17-21. 正則溶液での不混和領域の温度と組成の関係とスピノーダル曲線との比較．

正則溶液は非理想溶液の一つのモデルであり，現実溶液がこのモデルに適合するか否かは，実験による現実溶液の熱力学的パラメーターから判断される．

厳格には正則溶液としては扱えない場合も多いが，正則溶液のモデルは低温で

不混和領域を示す多成分系を考える出発点である。Guggenheim (1967)⁵⁹⁾ は、正則溶液を含む各種の非理想溶液について、 g の対称性から整理しているので参考になる。また、ここでは論じなかった 3 成分系での臨界現象・不混和現象については、ブリゴジーヌ，デフェイ (1966)⁹⁰⁾ が議論しているので、必要なら参照されたい。