

セラミックスの化学

——現象から原理へ——

社団法人 日本セラミックス協会

セラミックス基礎工学講座小委員会

委員長

岡本 祥一 理化学研究所磁性研究室；現在，長岡技術科学大学電気系

委員

小野修一郎 工業技術院化学技術研究所

北澤 宏一 東京大学工学部工業化学科；現在，工学部物理工学科

小出 重明 旭硝子株式会社社長室；現在，国連アジア太平洋経済社会委員会（在バンコック）

戸田 堯三 株式会社日立製作所生産技術研究所

並河 洋 工業技術院電子技術総合研究所

平野 真一 名古屋大学工学部付属人工結晶研究施設

柳田 博明 東京大学工学部工業化学科

山口 喬 慶応義塾大学理工学部応用化学科

安井 至 東京大学生産技術研究所

佐多 敏之 東京工業大学工業材料研究所；現在，熊本工業大学工業化学科

中村 哲朗 東京工業大学工業材料研究所

本講座の執筆担当者

植松 敬三 東京工業大学工学部無機材料工学科

岡本 祥一 理化学研究所；現在，長岡技術科学大学電気系

小野 拓郎 旭硝子株式会社研究開発部

北澤 宏一 東京大学工学部工業化学科；現在，工学部物理工学科

佐多 敏之 東京工業大学工業材料研究所；現在，熊本工業大学工業化学科

中村 哲朗 東京工業大学工業材料研究所

中 重治 名古屋大学工学部付属人工結晶研究施設

並河 洋 工業技術院電子技術総合研究所

平野 真一 名古屋大学工学部付属人工結晶研究施設

安井 至 東京大学生産技術研究所

山口 喬 慶応義塾大学理工学部応用化学科

セラミックスの化学

——現象から原理へ——

刊行にあたって

昨今の我が国において、産業技術開発の方策に、一つの大きな転機が訪れているように思われる。奇跡と言われた、我が国の戦後の経済復興を支えたものは、欧米先進諸国からの技術導入による産業の振興であった。先進諸国と既に肩を並べるに至っている現在、従来の姑息な手段の継続は必然的に許されなくなった。そして、自らの着想による、自らの創造になる革新技術を基礎とする産業の展開を図らざるを得ない立場に立たされるに至った。創造的技術立国が強く叫ばれているゆえんである。

革新的技術開発の手がかりは、革新的な材料の出現により得られる。改めてシリコン半導体の例を引くまでもないことである。それ故、敢えて言うならば、我が国の将来は、革新的な材料をわれわれ自らの手で開発し得るか否かにかかっている。

材料は、ごく大まかに金属材料、有機材料、そして無機材料に分けるとして、金属材料も、有機材料も、それぞれの特色、機能性を積極的に活用する研究開発が大いに進んでいる。無機系材料においても例外ではない。とりわけ未開発の分野が広いセラミックスに熱い視線が注がれている昨今である。つまり、セラミックスの分野において革新材料出現の期待が非常に強く持たれているのである。われわれセラミストは、歴史の流れの中であって、時の勢いにより、創造的技術革新の最前線に立たされてしまっているのである。

革新的技術の創造、革新材料の創造は、言うはやすく行いは難しい。そのアプローチの手段が明らかにされているはずもない。お互い、手

さぐりで、自らの関連する分野で、自ら問題を発掘し、自ら考え、究明する、地道な活動、努力が積み積もって、やがて開花し革新技術に結びつくものであろう。

日本人は、一般に極めて優れた問題解決能力を有するが、それとはうらはらに、問題発掘能力は大層低いとよく言われる。我が国における学校教育の一大弊害であると主張する人が多い。確かに、高校、高専、そして大学を通じて、自ら問題を設定し、自ら考えるという機会が学生に与えられることは皆無に等しい。ここでの心配は、自ら考えることをしなかった学生が、社会に出てそのまま自ら考えることをしない技術者になってしまっているのではないかという点である。そこで、われわれ自身を含めて、自ら考えることを怠っているのではないかと自省し、自戒する機会が、時には必要ではないかと思うのである。自ら考えない所に、創造が生まれないのは自明のことである。そして、自ら考え、技術を創造するきっかけをつかむためには、広く正しい基礎知識——学問と、深い経験の裏付けが必要であろう。子曰く、「学びて思わざれば則ち罔し。思いて学ばざれば則ち殆うし」と。けだし名言である。

本書は、自ら考えるセラミストのための、セラミストによる、セラミックスの化学に関する基礎知識の提供を図ったものである。そして、特にセラミックスの製造にたずさわる多くの技術者に、基礎知識への関心をより高め、自ら考える機会をより多く持って頂きたいという願いが本書にはこめられている。そのために、われわれの身近かに見出される、極く馴染み深い材

料，あるいは現象をまず取り上げ，それらに対する素朴な疑問や問題点を提起した上で，それらに含まれる技術，そして学問をできるだけわかりやすく解説する，ということを基本の方針とした。「現象から原理へ」を副題としたゆえんである。この方針を徹底させるため，本講座小委員会では，討論と検討を繰り返しながら委員全員が編集に携わり，しかも委員自らが執筆する独特の方式を採用した。

本書は，セラミックス誌に，1978年6月から34か月にわたって連載された基礎工学講座「セラミックスの化学——現象から原理へ——」を一冊にまとめたもので，同じ基礎工学講座「セ

ラミックスの機械的性質」に続く第2編を構成している。さまざまな制約のため，セラミックスの化学全体を網羅することができなかった点は御寛容をお願いしたい。

本書の刊行に当たっては，セラミックス誌編集委員会委員長はじめ委員の方々に全面的な御協力を頂いた。また，会長をはじめとする理事会の各担当理事の方々には，さまざまな面で御援助を頂いた。ここに厚く御礼を申し上げる次第である。また，終始お世話頂いた編集事務局の清水正秀氏はじめ事務局の方々に心から感謝申し上げます。

(セラミックス編集委員会講座小委員会)

講座開講にあたって

自然科学の発展してきた過程を眺めると、まず外面的な性質、挙動の観察・分類に始まり、次いでそれらの生起する因果関係を解析する時期を経て、遂に物質に共通な構成要素である原子のレベルにまで立ち至って微視的な立場より本質を捉えた理論を樹立するに至る、という3段階が認められる。

一般的な例として、生物学を眺めた場合、生物の形態分類に始まり、各群に共通の特性、挙動を現象論的に扱ったが、この段階を最初に打ち破ったのは化学の助けによった。更にミクロの研究が進むにつれ、分子生物学が発展を見せ、記載科学の域を脱して、抗原-抗体反応やエネルギー代謝の機構を化学量論的に解明するに至った。更にリボ核酸を母体とする遺伝子の構造を確定し、その合成も近い将来可能になろうとしている。電気・磁気現象の発見より、マクロな事実の集積を経て、これらの因果関係を説明する根拠となった電磁理論が確立され、更に事象をミクロの立場より解明する量子エレクトロニクスの登場を見るまで、上述の各段階が如実に認められる。セラミックスに縁の深い固体の比熱も、まず現象として金属の比熱がほぼその原子量に比例する事実が Dulong 及び Petit により発見されたが、やがて Einstein により理論的に考案され、更には Debye によって微視的な本質に基づく解明を与えられている。

セラミックスの分野にも同様の過程が認められる。例えば昔から実用されてきた耐火物の諸性質も、当初は原料土石の特徴として捉えられ、次いで化学組成が重要な拠り所となったが、更に鉱物学が不可欠の役割を果たし遂には結晶学の微視的な論議が最終特性の解明、ひいては性能の向上に直接役立っている。一方、セラミックスと直接には縁のない所で進歩、発展した固体の物性に関する諸理論が、セラミック

スに新たな応用の分野を開き、微視的な理論に基づいて初めて可能な機能を与えられた製品も数多く現れている。この分野は今後一層拡大が期待され、electronic ceramics やある種の engineering ceramics 等がその先駆であるが、広い意味で化学の理論に立脚し最終生成物の機能、特性を再現性高く持たせるため、いわゆる characterization がゆるがせにできないのは論をまたない。

ここに第2回めの講座を開始するに当たり、セラミックスを基礎から理解することの重要性を改めて読者とともに再認識し、その上で読者のセラミックスに対する正確な理解を助けることを目標に掲げる次第である。

何の分野でも、個々の現象より出発して本質的な議論へと進むが、この間レベルも上がるにつれ一般化が進み個々の実体から離れた“理論”の姿に昇華されてゆく。このためか、セラミックスの教科書にも、今までに確立された基礎理論から説き起こし、その理論を理解することの困難さの故に、セラミックスの諸特性を解明するうえで、その理論が如何に役立っているか読者が充分納得できない類のものが多い。一方、基礎的な理論につき充分訓練を経た上でセラミックスを扱う人は極めて稀であり、多くは難解な理論の洗礼を受けぬまま実務につき、現実の問題を通じてセラミックスを理解しようとする人々である。本講座はこのような読者を対象に始めたものであり、セラミックスを今一步突込んで理解するため避けて通れぬ最小限の理論を導入しながら、セラミックスの本質を捉えようと試みた。

ここでは、まず理論を詳述するという方法を避け、最初に日常遭遇するセラミックスの特性を採り上げ、その各々が本質的にどのような理由によるものかを考えつつ理解を深めてゆく途

を採った。まず実体を眺め、そこに現れる事象を一般化しながら、それらを支配する本質的な理論へ迫ろうとするものである。これは読者の理解を容易にするため最も効果的であるが、その実極めて困難な道程であり、時に不正確に陥る恐れなしとしない。いかに実体に則して話を進めるにせよ、時に必要最小限の理論を我々の共通認識として出発しないと、話が空転することも起こり得る。このような場合、必要な理論的準備に暫く時間をさくこともある程度止むを得ない。

以上のことを踏まえて、開講に当たり是非必要な若干の基礎理論——平衡状態図を含む固体の熱力学、セラミックスの結晶化学など——の解説から出発せざるを得なかった。しかしこの

解説も、現実のセラミックスを離れることなく、可能な限り実体に則したものとする。読者が基礎的な理論に疲れを覚えても、随所に配置された現象例により、話が日常接しているセラミックスから決して遊離していないことに安心して読み進められることと思う。

初めは辛くても暫く我慢して読み続ければ程なくセラミックスに対する基礎的な理解が飛躍的に逞しく確固としたものになっているに相違ないと信じている。

何事も苦勞せずには身につかないが、セラミックスの理解に払う苦勞を軽減するのが目的ではなく、多少とも面白い苦勞にしようというのが本講座の狙いである。

（セラミックス編集委員会講座小委員会）

目 次

「セラミックスの化学」刊行にあたって	i
講座開講にあたって	iii
第1部 セラミックスの熱力学と相平衡	1
前編 セラミックスの熱力学	山口 喬 1
I. 物質の状態や安定性はどうしたら知ることができるだろうか——熱力学的ポテンシャル	1
I. 1 熱力学の効用	1
I. 2 熱力学ポテンシャルの関数形	2
I. 2.1 圧力の影響 ($dT=0$, 温度一定)	3
I. 2.2 温度の影響 ($dP=0$, 圧力一定)	4
I. 3 熱力学的平衡への応用	4
I. 3.1 物理平衡	4
I. 3.2 化学平衡	5
I. 4 熱力学の限界	7
II. 熱力学ポテンシャルの内容	8
II. 1 G , H , 及び S の意味	8
II. 1.1 エンタルピー (H)	8
II. 1.2 エントロピー (S)	10
II. 1.3 熱力学ポテンシャル —— 自由エネルギー (G)	10
II. 2 いろいろの状態への応用	10
II. 2.1 物理変化	10
II. 2.2 化学反応	13
II. 3 熱力学データの探し方と使い方	16
II. 3.1 熱力学値に及ぼす温度と圧力の影響	16
II. 3.2 熱力学データはどのようにまとめられているか	17
III. 組成の異なる相の熱力学	20
III. 1 溶液の自由エネルギー	20
III. 1.1 溶液中のひとつの成分の自由エネルギー	20
III. 1.2 溶液の自由エネルギー	21
III. 1.3 部分モル量 —— 化学ポテンシャル	22
III. 1.4 理想状態からのずれ —— activity と fugacity	23
III. 2 非理想溶液	24
III. 2.1 いろいろの溶液	24
III. 2.2 正則溶液の自由エネルギー	25
III. 2.3 実在溶液と理想溶液の比較	26
III. 3 組成の異なる相の平衡	26
III. 3.1 転移温度に及ぼす添加物の影響	26
III. 3.2 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 3元系の熱力学的考察	27
III. 3.3 スピネル型フェライトの陽イオン分布	28
IV. 平 衡	29
III. 1 平衡 —— 熱力学的合い	29
IV. 2 平衡の考え方と扱い方	31
IV. 3 平衡の分類	37
文 献	37
後編 セラミックスの状態図	平野 眞一・中 重治 38
V. 状態図と相関係	38
V. 1 1成分系状態図	39
V. 1.1 水の状態図	39
V. 1.2 多形を伴う状態図 —— 多形と非平衡	42
V. 1.3 高圧下における1成分系状態図	44
V. 2 2成分系状態図	45
V. 2.1 2成分系状態図の構成	45
V. 2.2 固溶体型	47
V. 2.3 共晶型状態図	49

V. 2.4	包晶型状態図	50	VI. 1.2.1	ダイヤモンドの合成	59
V. 2.5	不混和液相を含む状態図	52	VI. 1.2.2	分解溶解する化合物結晶の合成	60
V. 2.6	実際の2成分系状態図	52	VI. 1.2.3	多形転移を伴う結晶の合成	61
V. 3	気相が関与する状態図	53	VI. 1.2.4	固・液相線の形と凝固過程	62
V. 3.1	酸素分圧の緩衝系	53	VI. 1.2.5	固溶体の生成と非化学量論組成融液からの結晶の合成	64
V. 3.2	等フガシティー図と相関係	55	VI. 1.3	化学輸送法による結晶の合成	65
V. 3.3	高圧下で気相の放出を伴う系の相関係	56	VI. 2	準安定相関係の出現と平衡状態図	65
VI.	状態図の利用	57	VI. 2.1	液相の過冷却による非平衡	65
VI. 1	状態図を利用した結晶合成法の検討	57	VI. 2.2	固相中の拡散の遅れによる非平衡	66
VI. 1.1	水の状態図を利用する凍結乾燥法	58	VI. 3	状態図を利用するにあたって	67
VI. 1.2	液相線(溶解曲線)の利用	58	文 献		68
第2部 セラミックスの結晶化学					安井 至
69					
0.	序 章	69	IV. 4	M_3X_3 の構造	80
0.1	結晶構造を理解するとは	69	V.	セラミックスに関係のある複酸化物の構造	
I.	固体中の化学結合	70	V. 1	イルメナイト型構造	81
I. 1	イオン結合と共有結合	70	V. 2	ペロブスカイト型構造	82
I. 2	電気陰性度	71	V. 3	スピネル型構造	84
I. 3	その他の化学結合	72	V. 4	いくつかのシリケート(ケイ酸塩鉱物)の構造について	85
II.	球の充填を考える	72	VI.	イオン結晶の構造を決める原理	87
II. 1	同一球の充てん	72	VI. 1	Pauling 則	87
II. 2	2種類の球の充てん	73	VI. 2	格子エネルギー	88
III.	イオン半径とイオン結晶	74	VII.	結晶構造に関するデータの読み方, 集め方	89
III. 1	イオン半径	74	VII. 1	International Tables for X-ray Crystallography	89
III. 2	イオン結晶	75	VII. 2	結晶構造データの探し方	91
IV.	セラミックスに関連がある典型的な結晶構造	76	文 献		96
IV. 1	MX の構造	76			
IV. 2	MX_2 の構造	78			
IV. 3	M_2X の構造	79			
第3部 現象から原理へ					93
第1講 安定化ジルコニアは何故安定か					佐多 敏之・北澤 宏一
93					
I.	はじめに	93	III. 3	MgO 以外の添加物で同量でより大きな安定領域の拡大が可能か	95
II.	ZrO_2 の相転移と体積変化	93	III. 4	安定領域はどこまで下げられるか	95
III.	安定化の原理	94	III. 5	ま と め	96
III. 1	「安定」を熱力学的な言葉に直すと	94	文 献		96
III. 2	固溶による転移温度の低下	94			

第2講 昇温降温による複酸化物の固相分解.....	北澤 宏一・佐多 敏之...97
I. はじめに	97
II. 分解に伴う吸熱・発熱.....	97
III. 反応による体積変化	98
IV. 実際のデータと予想との比較	98
V. 考 察	99
VI 付 録 (エントロピーについて).....	99
文 献.....	100
第3講 酸化物の蒸発.....	佐多 敏之・北澤 宏一...101
I. はじめに	101
II. MgO の蒸発と蒸気種	101
III. Na ₂ O, Al ₂ O ₃ 及び SiO ₂ の蒸発	102
IV. 窯業における蒸発現象	103
第4講 マグネシウムスピネル型複酸化物からの蒸発.....	佐多 敏之・北澤 宏一...105
I. 各成分の蒸発のしやすさ	105
II. 非平衡蒸気圧の問題	106
III. 表面残留層の形成	107
第5講 無機結晶の安定性——昇温と融解.....	中村 哲朗...108
はじめに	108
I. MgO の融点はなぜ BeO の融点より も高いのか：イオン結晶の融点 (1) 現象	108
I. 1 アルカリハライドの融点には極大があ る	108
I. 2 MO型酸化物にも融点の極大があるの か	110
I. 4 MX型イオン結晶の融点極大はなぜ存 在するのか：イオン結晶の融点 (2) 原 理	111
文 献.....	114
第6講 無機結晶の安定性——昇温と熱分解.....	中村 哲朗...115
I. BaCO ₃ の分解温度はなぜ CaCO ₃ の分 解温度よりも高いのか：アルカリ土炭酸 塩の熱分解 (1) 現象	115
II. ACO ₃ の熱分解温度は A ²⁺ イオンの 大きさによってどのように変化するの か：アルカリ土炭酸塩の熱分解 (II) 原理	116
まとめ.....	120
文 献.....	120
第7講 無機結晶の安定性：ふん囲気による分解	中村 哲朗...121
I. DyMnO ₃ はなぜ LaMnO ₃ よりも還元 されやすいのか：ペロブスカイト型酸化 物のふん囲気安定性 (I) 現象.....	121
II. AMnO ₃ の定温・定圧下における分解 は何が原動力となっているのか：ペロ ブスカイト型酸化物のふん囲気安定性(II) 原理	123
III. AMnO ₃ の分解にともなう $\Delta H(A)$ は $r(A^{3+})$ によってどのように変わるの か：ペロブスカイト型酸化物のふん囲気安 定性 (III) 原理.....	124
まとめ.....	127
文 献.....	128

第8講 耐火物の侵食——ケイ石煉瓦のラットホール侵食は何故起こるか

.....	小野 拓郎	129
I. ラットホール侵食——ケイ石煉瓦の異常侵食		129
II. ガラスタンクふん囲気中で安定に存在するアルカリ化合物は何か		130
III. ケイ石煉瓦がアルカリ化合物と反応するとどのように変質するか		130
IV. 目地切れはどのように作用するか		132
V. Na_2SO_4 と SiO_2 の反応は $800^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ で速やかに進むか		132
VI. それではラットホールは何故できるか		133
VII. ま と め		133
付 記 ガラスタンクの構造と耐火物の侵食		134
文 献		134

第9講 耐火物の侵食——マグネシア煉瓦は何故空積み中段で崩壊するか

.....	小野 拓郎	135
I. 空積み煉瓦の中段における崩壊		135
II. 崩壊の原因として何が考えられるか		136
III. 排ガス中に SO_2 が含まれている場合の崩壊原因は何か		136
IV. 排ガスにフッ素が含まれている場合の崩壊原因は何か		137
V. ま と め		138
付 記 マグネシア煉瓦について		138
蓄熱室空積みにおける耐火物の侵食条件		138
文 献		139

第10講 イオン導電性セラミックス——その応用の原理.....北澤 宏一・植松 敬三...140

I. イオン導電体で反応の制御ができる	140
II. 燃料電池と自動車電池	141
II. 1 酸水素燃料電池	141
II. 2 ナトリウム-硫黄電池	142
III. なぜ固体の電解質が注目されるのか?	142
IV. 酸素ガスセンサーと酸素ポンプ	142
IV. 1 濃淡電池とセンサー	142
IV. 2 標準酸素圧の設定の方法	143
V. なぜ高速イオン導電体が必要か?	143
VI. 電子伝導も起こるとどうなるのか?	143
VI. 1 輸率の直接的効果	144
VI. 2 イオンと電子と両方の良導体は?	144
VI. 2.1 乾電池の正極活物質	144
VI. 2.2 ガス極への応用	144
VI. 2.3 タイマー又は電量計素子としての応用	145
VI. 2.4 エレクトロクロミック表示 (ECD) 素子	146

第11講 イオン導電性セラミックス：高イオン導電性の起源

.....	植松 敬三・北澤 宏一・水崎純一郎	147
I. 点欠陥を介した拡散による高イオン導電体		147
I. 1 点欠陥濃度の制御		148
I. 2 固溶の限度		148
I. 3 欠陥を介した拡散により得られるイオン導電率の上限		149
II. 平均構造をもつイオン導電体		149
II. 1 構造的特徴—— $\alpha\text{-AgI}$ の考察		150
II. 2 平均構造をとる2次元のイオン導電体		152
II. 3 1次元の超イオン導電体		152
II. 4 転移と安定化		153
文 献		154

第 12 講 スピネルの磁気化学	岡本 祥一	155
I. スピネル型構造の特徴		155
I. 1 スピネルの構造		155
I. 2 四面体位置の共有結合性		157
I. 3 スピネル型酸化物の陽イオン分布		158
I. 4 陽イオン位置の選択		160
II. γ 酸化鉄の磁性		161
II. 1 γ 酸化鉄の陽イオン分布と磁性		161
II. 2 Fe^{3+} の磁気の由来		162
II. 3 γ 酸化鉄の磁気飽和値		164
II. 4 超微粒子 γ 酸化鉄の磁性		166
III. む す び		167
文 献		167

第 13 講 ガラスの森への誘い

Part 1	Part 2
I. ガラスをつくる	IV. ガラスの構造欠陥について考える
168	175
II. ガラスってなに?	文 献
168	182
III. どうして, どんなものがガラスになる	参考書
か	182
172	

第 1 部

セラミックスの熱力学と相平衡

前編 セラミックスの熱力学

山口 喬

希望の組成をもつ化合物を合成したり、所望の相組成を実現するためには、温度や圧力をどのように設定したらよいか。この問に答えるための指針を得ることが本講の目的である。

まず前半では、熱力学的平衡を判定するための重要なパラメーターである熱力学ポテンシャル——自由エネルギー——を導入する。これを純物質系の平衡に適用し、熱力学において圧力や温度が果たす役割を調べる。ついで、自由エネルギーおよび自由エネルギーの構成要素であるエンタルピーやエントロピーの物理的意味を明確にし、これらの熱力学値がセラミックス系でどのような値をとるかを実際に調べてみる。さらに、熱力学値の探索の方法と、実際にこれらの値を利用する場合の注意を述べる。

後半では組成の変動を伴う相（溶液および固溶体）が関与する平衡を議論するための準備を行い、実際のセラミックス系の平衡を扱う。まず、自由エネルギーの組成依存性を明らかにする。つぎに、理想状態からのずれに対する補正項を導入する。以上を総合して、状態図への応用、転移温度への添加物効果などを定量的に取り扱ってみる。最後に、平衡が関係するいろいろの現象や法則について熱力学的解析を試みる。

I. 物質の状態や安定性は どうしたら 知ることができるだろうか？—— 熱力学ポテンシャル

I.1 熱力学の効用

- 問 1 Mg をアルミナのるつぼで融解しても Mg が汚染されないか。
問 2 H_2O を 5000 K に加熱したらどうなるか。
問 3 CaC_2 に CH_3OH を注ぐとどうなるか。

- 問 4 ガラスに超高压をかけたらどうなるか。
問 5 $CaCO_3$ を分解させないで熔融するにはどうしたらよいか。
問 6 C を H_2 中で加熱したら何ができるか。
問 7 SiO_2 と C を混合して加熱したら何ができるか。
問 8 TiO_2 や ReO_2 は H_2 で還元できるか。
問 9 Fe_2O_3 は高温で Fe_3O_4 になるが、 Fe_2O_3 に Cr_2O_3 を固溶させたら Fe_3O_4 ができにくくなるだろうか。
問 10 水素とアセチレンガスではどちらが高温を達成

できるか。

このような問に答えるためにはどうしたらよいだろうか。またどんなデータが必要だろうか。答を見つけるためのひとつの手がかりは熱力学的なアプローチである。まず理屈は抜きにして、熱力学の効用を並べてみる。熱力学は次のようなことを教えてくれる。

- 1) 物質あるいは物質の集合が、与えられた条件下ではどんな状態が安定か。
- 2) 物質（あるいは物質の集合）のある状態が安定であるための条件は何か。
- 3) 考えている変化が、与えられた条件下で起こるかどうか。またその変化を起こさせるにはどんな条件が必要か。
- 4) 変化が起こるとき、外界との間にどんな相互作用があるか。

たとえば、前述の間2では、水素2原子と酸素1原子から成る系は、5000 K ではどんな状態が安定か。H₂と1/2 O₂になるか、H₂O分子のままか。あるいは一部が分解して、HとOが生成するかは、1)に属する。SiO₂とCを加熱したときに予想される生成物としては、SiO、SiC、Si、CO及びCO₂があるが、これらの組み合わせは7通りある。ではどの反応が起こるだろうか。

このような問題に熱力学は答えてくれる。もち論、後に述べるように、若干の限界はあるものの、その答を探す手がかりを与えてくれるのが熱力学ポテンシャルである。

二つの物体の間で熱が移動するかどうかを知るには温度を比較すればよい。熱平衡を調べるためには温度が役に立つ。荷電粒子の挙動を知り、電気的な変化や釣合いを調べるには電位が役に立つ。同じように、熱力学的変化や熱力学的平衡を議論する場合に、温度や電位に対応するものがある。これが熱力学ポテンシャルである。系の熱力学ポテンシャルが減少することによって系が熱力学的に安定になるから、系の熱力学ポテンシャルが考えている変化によってどのように変化するかを知られば、その変化が起こるかどうかを判定することができる。

たとえば上述の間8に答えるには、TiO₂+2H₂=Ti+2H₂Oという変化を考え、Ti、2H₂及びO₂より成る系において、1モルのTiO₂と2モルのH₂の集合体と、1モルのTiと2モルのH₂Oの集合体では、どちらの熱力学ポテンシャルが与えられた条件下で低いかを知ることができればよい。これは、熱力学の効用の3)である。そして、1モルのTiと2モルの

H₂Oの集合の方が熱力学ポテンシャルが低くなるための条件を探せば、その条件ではTiO₂をH₂で還元することが、少なくとも熱力学的には可能になる。正確な答えを出すのはそんなに骨の折れることではない。また、富士山頂で水が沸騰する温度を探すには、富士山頂の大気圧下で水と水蒸気の熱力学ポテンシャルが等しくなる温度を求めればよい。

それでは熱力学ポテンシャルの正体は何であるか。物質の種類や凝集状態によってどう変化するものだろうか。どんな物理的な意味をもつものであろうか。個々の物質や反応について熱力学ポテンシャルの内容を考える前に、まず、熱力学ポテンシャルを変化させる外的要因、すなわち温度や圧力によって熱力学ポテンシャルがどのように変化するかを考えてみよう。

1気圧100°C以下では水蒸気は不安定で、凝縮して水になる。しかしながら1気圧100°C以上では水の方が不安定になる。これは、100°C以下では水の熱力学ポテンシャルが水蒸気のそれより低く、これに対して、100°C以上では水蒸気の熱力学ポテンシャルの方が水のそれより低くなるためである。しかしながら、100°C以上であっても圧力を1気圧より高くすると水の方が安定になる。1気圧の下では水の沸点は100°Cであるが、2気圧の下では水の沸点は121°Cになる。

このような事実から、同一物質であっても熱力学ポテンシャルへの温度や圧力の寄与が、相によって異なることが予想される。また水が純粋でない場合には、水の安定な温度範囲が沸点上昇と融点降下により広がることから、多成分系では組成も熱力学ポテンシャルに影響することがわかる。ここではまず純粋な物質について考察する。

I.2 熱力学ポテンシャルの関数形

一定量の純粋な物質の、ある凝集状態における熱力学ポテンシャル G は温度(T)と圧力(p)のみの関数である。したがって、ある物質の凝集状態(固、液、気体)が指定されていれば、温度及び圧力の変化に対して熱力学ポテンシャル G がどれだけ変化するかを知ることができる。

$$dG = Vdp - SdT \quad (I-1)*$$

ここで、 V は体積、 S はエントロピーと呼ばれるもの

$$\begin{aligned} * : G &= H - TS = E + pV - TS \\ dG &= dE - TdS + pdV + Vdp - SdT \\ &= dE - (Q - W) + Vdp - SdT \\ &= Vdp - SdT \end{aligned}$$

である*。V, Sともに常に正であるから、この式から圧力が増加すればGが増加し、温度が高くなるとGが減少することがわかる。このように圧力と温度は、Gに対して反対方向の寄与を示すことに注意しておこう。

I.2.1 圧力の影響 (dT=0, 温度一定)

dT=0 だから式 (I-1) は $dG=Vdp$ となる。体積Vが一定なら積分はかんたんである。余り広くない圧力範囲では、凝縮相(液, 固体)の体積は一定と考えてよい。たとえばダイヤモンドと黒鉛の、熱力学ポテンシャルGの圧力による増加率は、分子容の大きい黒鉛の方が大きい。したがって高い圧力では、ダイヤモンドの方が熱力学ポテンシャルGが低いから安定になる。このように、高い圧力では体積の小さい相が必ず安定になる。しかし、体積の大きい相が高温で必ず安定であるとは限らない。融解や加熱時の転移に際して体積の減少するものがある。

体積Vが圧力によって変化する場合は、Vを圧力pの関数として表わし積分する。たとえば理想気体では1モルあたり、 $pV=RT$ だから、(I-1)式に代入すれば、

$$dG = \frac{RT}{p} \cdot dp = RT d \ln p \quad (\text{I-2})$$

となる。

例 I-1 1気圧 100°Cにおける水と水蒸気の圧力を10気圧にしたときの、おのおのの熱力学ポテンシャルGの、1モルあたりの変化を求めてみる。

$$p = 1 \text{ atm} \quad \text{で} \quad G = G_1$$

$$p = 10 \text{ atm} \quad \text{で} \quad G = G_{10}$$

$$dG = Vdp \quad \text{から、}$$

$$(\text{水}); G_{10} - G_1 = V(10 - 1)$$

$$= 18.78 \text{ cc/mol} \times 9 \text{ atm} \times$$

$$0.024 \text{ cal/cc} \cdot \text{atm}$$

$$= 4.06 \text{ cal/mol}$$

$$(\text{水蒸気}); G_{10} - G_1 = RT \ln 10/1$$

$$= 1.987 \text{ cal/deg} \cdot \text{mol} \times 373 \text{ deg} \times$$

$$2.303 \times \log 10$$

$$= 1707 \text{ cal/mol}$$

水蒸気のGの変化が凝縮相(水)のそれに比べて非常に大きいことに注意してほしい。また凝縮相では、圧

* : エントロピーの物理的意味については後に述べる。ここではGの温度係数と考えておけば十分である。

力変化に伴うGの変化は温度によらないが、気体では高温ほど大きくなる。たとえば前述の変化を 298 K (25°C) で求めてみると。

$$\begin{aligned} (\text{水}); G_{10} - G_1 &= 18.05 \text{ cc/mol} \times 9 \text{ atm} \\ &\times 0.0242 \text{ cal/cc} \cdot \text{atm} \\ &= 3.93 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

$$(\text{水蒸気}); G_{10} - G_1 = 1363 \text{ cal/mol}$$

温度が 100°C から 25°C になることによって、1気圧から 10気圧の圧力変化に伴う熱力学ポテンシャルの変化 ($G_{10} - G_1$) は、水では 4%しか変わらないのに、水蒸気では 25%も変化する。

例 I-2 298 K, 1気圧ではダイヤモンドの方が黒鉛よりも熱力学ポテンシャルが 685 cal/mol だけ高い。両者の熱力学ポテンシャルは何気圧で等しくなるか。ただしダイヤモンドと黒鉛の密度はそれぞれ 3.51 及び 2.55 g/cm³ である。

p気圧で黒鉛とダイヤモンドの熱力学ポテンシャルが等しくなったとすると、それぞれの熱力学ポテンシャルの変化量は次のように与えられる。

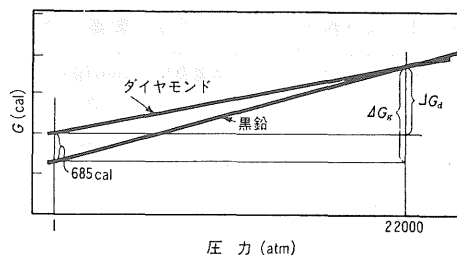


図 I-1 ダイヤモンドと黒鉛の安定性 (概略図)

$$\begin{aligned} \text{黒鉛}; G_p - G_1 &= \Delta G_g \\ &= \frac{12}{2.55} \text{ cc/mol} (p-1) \text{ atm} \times \\ &0.0242 \text{ cal/cc} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ダイヤモンド}; G_p - G_1 &= \Delta G_d \\ &= \frac{12}{3.51} \text{ cc/mol} (p-1) \text{ atm} \\ &\times 0.0242 \text{ cal/cc} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol} \end{aligned}$$

図 I-1 を参照して

$$\Delta G_d + 685 = \Delta G_g$$

これを解くと

$$p = 22000 \text{ atm}$$

例 I-3 液体の蒸気圧がその液体に加えられる圧力によってどう変化するか。25°Cで、自身の蒸気圧にのみ曝されている水の蒸気圧は 23.756 mmHg である。水を密閉容器に入れ、不活性ガスで圧力を 1 atm, 10 atm