資源素材学会 関西支部·素材部門委員会共催

素材プロセシングにおける 「熱力学と反応速度論の基礎と応用」 講習会

ポテンシャルダイアグラム

講師: 東京大学生産技術研究所 助教授 岡部 徹

関西大学工学部 教授 大石 敏雄

4.4.1 ポテンシャル図

目的:

材料熱力学の基礎として、 ポテンシャルダイアグラム (化学ポテンシャル図)の 作り方や使い方について学ぶ

課題:

2元系ポテンシャルダイアグラム (C-O, H-O, M-O, M₁-M₂系など) 3元系ポテンシャルダイアグラム (M-C-O, M-S-O, M₁-M₂-O系など) 多元系ポテンシャルダイアグラム (E-pH図など) 4.2 Gibbsの相律

$$P, T, x_1^{\ 1} \cdots x_c^{\ 1} \cdots x_1^{\ \varphi} \cdots x_c^{\ \varphi}$$

$$(4.1)$$

$$\Sigma x_i^{\alpha} = 1 \quad (\alpha = 1, \cdots, \varphi) \tag{4.2}$$

$$\mu_i^{\ 1} = \mu_i^{\ 2} = \dots = \mu_i^{\ \varphi} \tag{4.3}$$

$$\Delta G_1 = 0, \, \Delta G_2 = 0, \, \cdots, \, \Delta G_r = 0 \tag{4.4}$$

$$2 + c\varphi - \{ \varphi + c (\varphi - 1) + r \}$$
 (4.5)

$$F = 2 + (c - r) - \varphi$$
 (4.6)

$$F = 2 + c' - \varphi \tag{4.7}$$

4.3 化学ポテンシャル

$$\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T, p, nj}$$
(4.8)

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \tag{4.9}$$

$$\mu_{O_2} = \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln p_{O_2} \tag{4.10}$$

$$\mu_{\rm M} = \mu^{\circ}_{\rm M} + RT \ln a_{\rm M} \tag{4.12}$$

$$\mu_{O_2} = \mu^{\circ}_{O_2} + RT \ln p_{O_2} \tag{4.13}$$

$$\mu_{\rm MO} = \mu^{\circ}_{\rm MO} + RT \ln a_{\rm MO}$$
 (4.14)

$$\mu_{\rm MO} - (\mu_{\rm M} + 1/2 \mu_{\rm O_2}) = \mu^{\circ}_{\rm MO} - (\mu^{\circ}_{\rm M} + 1/2 \mu^{\circ}_{\rm O_2}) + RT \ln\{a_{\rm MO} / (a_{\rm M} \cdot p_{\rm O_2}^{-1/2})\}$$
(4.15)

4.3 化学ポテンシャル

$$\Delta G = \Delta \mu = \mu_{\rm MO} - (\ \mu_{\rm M} + 1/2 \ \mu_{\rm O_2}) \tag{4.16}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta \mu^{\circ} = \mu^{\circ}_{MO} - (\mu^{\circ}_{M} + 1/2 \mu^{\circ}_{O_2}) \quad (4.17)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \{a_{\rm MO} / (a_{\rm M} \cdot p_{\rm O_2}^{1/2})\}$$
(4.18)

 $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \tag{4.19}$

4.4.1 ポテンシャル図

2 M + O₂ = 2 MO (4.20)
4/3 M + O₂ = 2/3 M₂O₃ (4.21)

$$K = 1 / p_{O_2}$$
 (4.22)

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln p_{O_2} \tag{4.23}$$

2004.3.4-5 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

図4.1 酸化物のエリンガム図



$$2 \operatorname{Ni} (s) + O_{2} = 2 \operatorname{NiO} (s)$$

$$2 \Delta G^{\circ}_{\operatorname{NiO}} = -RT \ln \{a_{\operatorname{NiO}_{2}} / (a_{\operatorname{Ni}^{2}} \cdot p_{\operatorname{O}_{2}})\}$$

$$= -112280 + 40.84 T \text{ [cal]}$$

$$4 \operatorname{Cu} (l) + O_{2} = 2 \operatorname{Cu}_{2} O (s)$$

$$2 \Delta G^{\circ}_{\operatorname{Cu}_{2} O} = -RT \ln \{a_{\operatorname{Cu}_{2} O}^{2} / (a_{\operatorname{Cu}^{4}} \cdot p_{\operatorname{O}_{2}})\}$$

$$= -77580 + 32.89 T \text{ [cal]}$$

$$2 \operatorname{Cu} (l) + \operatorname{NiO} (s) = \operatorname{Ni} (s) + \operatorname{Cu}_{2} O (s)$$

$$\Delta G^{\circ} = 17350 - 3.975T \text{ [cal]}$$

$$(4.26)$$

$$a_{\operatorname{Ni}} / a_{\operatorname{Cu}^{2}} = 1.279 \times 10^{-2}$$

$$(4.27)$$

8



図4.2 CuとNiがそれぞれの酸化物と平衡する ときの酸素分圧の比較.

4.4.2 C-O系

$$2 \text{ CO} (g) = C (s) + \text{CO}_{2} (g) \qquad (4.28)$$

$$K_{1} = p_{\text{CO}_{2}} \cdot a_{\text{C}} / p_{\text{CO}_{2}} \qquad (4.29)$$

$$2 \text{ CO}_{2} (g) = 2 \text{ CO} (g) + \text{O}_{2} (g) \qquad (4.30)$$

$$K_{2} = p_{\text{CO}_{2}} \cdot p_{\text{O}_{2}} / p_{\text{CO}_{2}}^{2} \qquad (4.31)$$

$$F = (4 - 2) + 2 - 2 = 2 \qquad (4.32)$$

$$F = (4 - 2) + 2 - 1 = 3 \qquad (4.33)$$





4.4.3 H-O系

2 H₂O (g) = 2 H₂ (g) + O₂ (g) (4.34)

$$K = p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}}^2$$
(4.35)



図4.5 H-O系の H_2O/H_2 混合比と酸素 分圧 p_{O_2} の関係.

2004.3.4-5 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム



4/3 Cr + O₂ = 2/3 Cr₂O₃ (4.36)
Ti + O₂ = 2 TiO (4.37)
4/3 Cr + O₂ = 2/3 Cr₂O₃
2/3
$$\Delta G^{\circ}_{Cr_2O_3} = -RT \ln \{a_{Cr_2O_3}^{2/3} / (a_{Cr}^{4/3} \cdot p_{O_2})\}$$
(4.38)

$$RT \ln p_{O_2} = 2/3 \ \Delta G^{\circ} \ _{Cr_2O_3} - 4/3 \ RT \ln a_{Cr} \qquad (4.39)$$

4.4.4 Fe-O系





17

4.4.5 Be-C-O系

Be : m.p. 1556 K , b.p. 2744 K BeO : m.p. 2820 K Be₂C : m.p. 2400 K

~1556 K Be
$$(s) + 1/2 O_2 = BeO(s)$$

 $\Delta G^{\circ} = -142470 + 22.85 T [cal]$ (4.40)

1556~2325 K Be
$$(l) + 1/2 O_2 = BeO(s)$$

 $\Delta G^{\circ} = -145100 + 24.55 T [cal]$ (4.41)

(2325 KはBeOの変態点)

- 2325~2744 K Be $(l) + 1/2 O_2 = BeO(s)$ $\Delta G^{\circ} = -143750 + 23.96 T [cal]$ (4.42)
- 2744~2820 K Be $(g) + 1/2 O_2 = BeO(s)$ $\Delta G^{\circ} = -214440 + 49.72 T [cal] (4.43)$

2820 K~ Be
$$(g) + 1/2 O_2 = BeO(l)$$

 $\Delta G^{\circ} = -198220 + 43.97 T [cal]$ (4.44)

~1556 K 2 Be
$$(s) + C = Be_2C(s)$$

 $\Delta G^{\circ} = -31135 + 6.25 T [cal]$ (4.45)

1556~2400 K 2 Be
$$(l)$$
 + C = Be₂C (s)
 $\Delta G^{\circ} = -40280 + 12.17 T [cal]$ (4.46)

2400~2744 K 2 Be (l) + C = Be₂C (l) $\Delta G^{\circ} = -22310 + 4.69 T [cal]$ (4.47)

2744 K~

$$2 \operatorname{Be}(g) + C = \operatorname{Be}_2 C(l)$$

 $\Delta G^{\circ} = -163480 + 56.14 T [cal]$ (4.48)

C + 1/2 O₂ = CO
$$\Delta G^{\circ} = -26700 - 20.95 T \text{ [cal]}$$
 (4.49)

$$C + O_2 = CO_2$$
 $\Delta G^{\circ} = -94200 - 0.2 T [cal]$ (4.50)

$$\log p_{\rm Be} = -17000 / T - 0.775 \log T + 11.9 \,(\rm mmHg, \, 1557 \sim 2670 \, \rm K)$$
(4.51)

$$RT \ln p_{O_2} = 2 RT \ln p_{CO} - 53400 - 41.90 T \text{ [cal]}$$
(4.52)

$$RT \ln p_{O_2} = RT \ln p_{CO_2} - 94200 - 0.2 T \text{ [cal]}$$
(4.53) (4.53)

2004.3.4-5 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム





20

~2400 K BeO (s)-Be₂C (s)
2400~2820 K BeO (s)-Be₂C (l)
2820K~ BeO (l)-Be₂C (l)
2/3 Be₂C + O₂ = 4/3 BeO + 2/3 CO (4.54)

$$RT \ln p_{O2} = -184400 + 10.65 T$$
 (~2400 K) (4.55)
 $RT \ln p_{O2} = -194600 + 14.85 T$ (2400~2820 K)
(4.56)

 $RT \ln p_{O2} = -173100 + 7.233 T (2820 \text{ K} \sim) (4.57)$



Be-C-O系: $p_{CO} + p_{CO_2} = 10^{-5}$ atm



4.4.6 Cr-C-O系



Temperature, T/K

図4.12 Cr-C-O系の酸素ポテンシャル-温度図に おける各相の安定領域. (P_{Total} = 9.87 x 10⁻⁶ atm)

Cr-C-O系: *a*_{Cr} = 0.05



図4.13 Cr-C-O系の酸素ポテンシャル-温度図に おける各相の安定領域. (*a*_{Cr} = 0.05)



26



 $Cu-S-O系: p_{SO_2} = 0.01$ atm

Cu-S-O系



Cu-S-O系



4.4.8 A-B2元系

$$A (s) + B (s) = AB (s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{AB} = -RT \ln \{a_{AB} / (a_{A} \cdot a_{B})\}$$
(4.58)
$$A (s) + 2 B (s) = AB_{2} (s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{AB_{2}} = -RT \ln \{a_{AB_{2}} / (a_{A} \cdot a_{B}^{2})\}$$
(4.59)
$$A (s) + 3 B (s) = AB_{3} (s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{AB_{3}} = -RT \ln \{a_{AB_{3}} / (a_{A} \cdot a_{B}^{3})\}$$
(4.60)
$$\begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \log a_{A} \\ \log a_{A} \end{bmatrix} = -\Delta G^{\circ}_{AB} / 2.303 RT$$
(4.60)

$$\begin{vmatrix} -1 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \log a_{\mathrm{AB}} \\ \log a_{\mathrm{AB}} \\ \log a_{\mathrm{AB}_2} \\ \log a_{\mathrm{AB}_3} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -\Delta G_{\mathrm{AB}_2} \\ -\Delta G_{\mathrm{AB}_3} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} -\Delta G_{\mathrm{AB}_3} \\ -\Delta G_{\mathrm{AB}_3} \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}$$
(4.61)

 $X = A^{-1} \cdot B$

^(4.62)



^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

4.4.8 Cu-Rh-O系

$$2 \operatorname{Rh}(s) + 3/2 \operatorname{O}_{2}(g) = \operatorname{Rh}_{2}\operatorname{O}_{3}(s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\operatorname{Rh}_{2}\operatorname{O}_{3}} = -RT \ln \{a_{\operatorname{Rh}_{2}\operatorname{O}_{3}} / (a_{\operatorname{Rh}}^{2} \cdot p_{\operatorname{O2}}^{3/2})\}$$
(4.63)

$$\operatorname{Cu}(s) + 1/2 \operatorname{O}_{2}(g) = \operatorname{CuO}(s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\rm CuO} = -RT \ln \{a_{\rm CuO} / (a_{\rm Cu} \cdot p_{\rm O_2}^{-1/2})\}$$
(4.64)

$$2 \operatorname{Cu}(s) + 1/2 \operatorname{O}_{2}(g) = \operatorname{Cu}_{2}\operatorname{O}(s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{\operatorname{Cu}_{2}\operatorname{O}} = -RT \ln \left\{ a_{\operatorname{Cu}_{2}\operatorname{O}} / \left(a_{\operatorname{Cu}}^{2} \cdot p_{\operatorname{O}_{2}}^{1/2} \right) \right\}$$
(4.65)

$$Cu(s) + Rh(s) + O_{2}(g) = CuRhO_{2}(s)$$

$$\Delta G^{\circ}_{CuRhO_{2}} = -RT \ln \left\{ a_{CuRhO_{2}} / (a_{Cu} \cdot a_{Rh} \cdot p_{O_{2}}) \right\}$$
(4.66)

Cu (s) + 2 Rh (s) + 2 O₂ (g) = CuRh₂O₄ (s)

$$\Delta G^{\circ}_{\text{CuRh}_{2}\text{O}_{4}} = -RT \ln \{a_{\text{CuRh}_{2}\text{O}_{4}} / (a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Rh}}^{2} \cdot p_{\text{O}_{2}}^{2})\}$$
(4.67)
(4.67)

Cu-Rh-O系



図4.19 1273 K におけるCu-Rh-O系の平衡状態図.

^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

Cu-Rh-O系



図4.20 1273 K におけるCu-Rh-O系の化 学ポテンシャル図(3D-p図).

Cu-Rh-O系



図4.21 1273 K におけるCu-Rh-O系の*p*-X ポテンシャル図.

4.4.9 多元系ポテンシャル図



図4.22 1200 K におけるNd-Ir-O系の平衡状態図.

Nd-Ir-O系



図4.25 1200 K におけるNd-II-O示の化子ホテン シャル図(3D-p図).

Nd-Ir-O系



38

4.4.10 電位--pH図

A
$$(s) = A^{2+}(aq.) + 2 e^{-}$$

 $\Delta G^{\circ} a_{A^{2+}(aq.)} = -RT \ln \{ a_{A^{2+}(aq.)} \cdot a_{e^{-}}^{2} / a_{A(s)} \}$
(4.69)

$$E \cdot F = -RT \ln a_{\rm e}. \tag{4.70}$$

2004.3.4-5 資源素材学会 関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会 ポテンシャルダイアグラム

(4.72)

A-H₂O系



図4.25 仮想的な元素A-H₂O系の*E*--pH図 (模式図).

資源素材学会 関西支部·素材部門委員会共催

素材プロセシングにおける 「熱力学と反応速度論の基礎と応用」 講習会

ポテンシャルダイアグラム

演習問題

講師:

東京大学生産技術研究所 助教授 岡部 徹 関西大学工学部 教授 大石 敏雄

http://okabe.iis.u-tokyo.ac.jp

(岡部研ホームページの「講義・演習」のサイトから講義 で用いたOHP資料、関連情報、行列計算のための作業ファ イルなどがダウンロードできる。 41 演習問題 (1)

問題1.

SiO₂るつぼ中でCu (*l*)と液体Cu₂O-SiO₂との2相が平衡している。相律を適用して自由度を求め、さらに次の文章の中から正しいものを選べ。

(a)この平衡はただ一つの温度でしか存在しない。

(b)温度を決めれば Cu_2O -Si O_2 の組成、 p_{O_2} などすべての示強変数が決まる。

(c)温度とCu₂O-SiO₂の組成を決めれば、すべての示強変数 が決まる。

(d)温度、Cu₂O-SiO₂の組成および p_{O_2} を決めれば、系のすべての示強変数が決まる。

(e)温度とCu(*l*)中の酸素濃度を決めればCu₂O-SiO₂の組成、 $p_{0,2}$ などすべての示強変数が決まる。 演習問題(2)

問題2.

MnOを炭素によりMnに還元する。MnO, MnおよびC が共存しているときの自由度を求めよ。この還元反 応を1273 Kで行わせた場合、平衡するCO, CO₂, O₂の 分圧を求めよ。さらに p_{CO}/p_{CO_2} を求め、図4.1から読 みとった p_{CO}/p_{CO_2} と比較せよ。

データ:

MnO (s) = Mn $(s) + 1/2 O_2$ C $(s) + O_2 (g) =$ CO (g)2 C $(s) + O_2 (g) = 2$ CO (g)

 $\Delta G^{\circ} = 91950 - 17.4 \ T \ [cal]$ $\Delta G^{\circ} = -94200 - 0.20 \ T \ [cal]$ $\Delta G^{\circ} = -53400 - 41.9 \ T \ [cal]$ 演習問題(3) 問題3. Ni–S–O系のlog p_{SO_2} –log p_{O_2} 図を1150 Kにおい て描きたい。この温度で考えられる凝縮相はNi, NiO, NiS, Ni₃S₂, NiSO₄ である。下記のデータを用いて縦軸に log p_{SO_2} (-10~+8)、横軸にlog p_{O_2} (-20~0)をとり相図を完 成させよ。但し、それぞれの凝縮相平衡点の p_{SO_2} , p_{O_2} を それぞれ求めよ。 $p_{S_2} = 1$, 10⁻⁵, 10⁻¹⁰, 10⁻¹⁵, 10⁻²⁰ atm の線 を図上に点線で書き込め。

log K (1150 K)Ni + 1/2 O₂ = NiO 6.045 2 Ni + S₂ = 2 NiS 5.775 3Ni + S₂ = Ni₃S₂ 6.533 NiO + SO₂ + 1/2 O₂ = NiSO₄ 0.519 1/2 S₂ + O₂ = SO₂ 12.630

ヒント:上記の5つの凝縮相(Ni, NiO, NiS, Ni₃S₂, NiSO₄)の間につぎの7つの2凝縮相平衡が存在する。

Ni + $1/2 O_2 = NiO$ Ni₃S₂ + 2 O₂ = 3 Ni + 2SO₂ 3 NiS + O₂ = Ni₃S₂ + SO₂ NiS + $3/2 O_2 = NiO + SO_2$ NiS + 2 O₂ = NiSO₄ NiO + SO₂ + $1/2O_2 = NiSO_4$ Ni₃S₂ + $7/2 O_2 = 3NiO + 2SO_2$

これらの平衡反応のlog Kを求め、各凝縮相に対して安定領 域を求め、図示すれば3相平衡点も得られる。 44 演習問題 (4)

問題4.

式 (4.68)の例にならい、図4.22のNd-Ir-O系3元等温 状態図におけるNd₂O₃ (*s*) / Nd₆ Ir₂O₇ (*s*) / Ir (*s*) 3相平衡 の化学ポテンシャル計算を行う行列式を作れ。さら に、この3相平衡が図4.23のNd-Ir-O系3次元化学ポテ ンシャル図や図4.24のNd-Ir-O系*p*-*T*-*X*図のどの点に 対応するか示せ。

演習問題 (5)

問題5. 以下のLi-Mg-N 3元系状態図および3次元ポテン シャル図(3D-p図)が正しいと仮定し、次頁のp-X図を 完成させよ。さらに、次頁の3つのp-p図を完成させ LiMgNの安定領域をハッチング(斜線引き)で示せ。 Li-Mg-N 系の3次元化学ポテンシャル図は、以下の データを用いて作成した。

$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{LiMgN}(S)}$	= $-RT \ln \{a_{\text{LiMgN}(s)} / (a_{\text{Li}(l)} \cdot a_{\text{Mg}(s)} \cdot p_{\text{N}2}^{1/2})\}$
C ()	= -121 kJ
$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{Li}_{2}\mathrm{N}(S)}$	$= -RT \ln \{a_{\text{Li}_{3}N(S)} / (a_{\text{Li}(l)}^{3} \cdot p_{\text{N}_{2}}^{1/2})\}$
5 ()	= -44.9 kJ
$\Delta G^{\circ}_{\mathrm{Mg_2N_2(S)}}$	= $-RT \ln \{a_{Mg_2N_2(S)} / (a_{Mg(s)}^3 \cdot p_{N_2})\}$
	= -279.1 kJ

上記の変数および数値を用いて、 $Mg_3N_2(s)/LiMgN(s)/N_2(g)3相平衡(図中②)の化学ポテンシャルを計算$ する行列式を作成せよ。また、900 KにおいてLiMgNが存在する場合の、窒素、リチウム、マグネシウムの $活量の範囲をそれぞれ示し(e.g.?<math>< p_{N_2} <?,? < a_{Li} <?,? < a_{Mg} <?,$)、LiMgNの合成方法を考察せよ。

46



図4.26 Li-Mg-N系 3元状態図.



図4.27 Li-Mg-N系3次元化学ポテンシャル図 (3D-p図).





^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

演習問題 (6)

問題6. Cu-H₂O系のE-pH図におけるCu (s) / Cu²⁺(aq.) / Cu₂O(s) 三相平衡を計算する行列式を作成せよ。ただし 変数として、以下の11個の変数を考慮せよ。

 $p_{\rm H_2(g)}, p_{\rm O_2(g)}, a_{\rm H_2O(l)}, a_{\rm OH^-(aq.)}, a_{\rm H^+(aq.)}, a_{\rm e^-},$ $a_{Cu(s)}, a_{Cu_{2}O(s)}, a_{CuO(s)},$ $a_{Cu^{2+}(aq.)}, a_{CuO_{2}^{2-}(aq.)}$

また、Cu-H₂O系のE-pH図において、電位とpHを固 定した条件下で、どの反応化学種が系内で安定であ るかを判定する方法について考察せよ。

表4.1 <i>E</i> -pH図作成用のアータ表					
Species	State	- $\Delta G_{f,i}$	- $\Delta G_{f,i}$	$-\Delta G_{f,i}/2.303 RT$	
		/ kcal	/ kJ	(T = 298 K)	
H ₂ O	l	-56.69	-237.19	41.57	
H_2	g	0.00	0.00	0.00	
O_2	g	0.00	0.00	0.00	
H ₂ O	g	-54.63	-228.57	40.06	
OH	aq.	-37.59	-157.28	27.56	
\mathbf{H}^{+}	aq.	0.00	0.00	0.00	
Cu	S	0.00	0.00	0.00	
CuO	S	-30.40	-127.19	22.29	
Cu ₂ O	S	-34.98	-146.36	25.65	
$Cu^{\overline{2}+}$	aq.	15.53	64.98	-11.39	
CuO ₂ ²⁻	aq.	-43.50	-182.00	31.90	

2004.3.4-5 資源素材学会 関西支部·素材部門委員会共催

素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会 ポテンシャルダイアグラム



^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

参考文献 (1)

(1) I. Prigogine and R. Defay: "化学熱力学", 妹尾学訳, みすず書房 (1966).

(2) "非鉄金属の乾式製錬における熱力学と反応速度論",日本鉱業会関西支部, (1981).

(3) 香山滉一郎: "材料系学生の化学熱力学", アグネ技術センター, 東京, (1998).

(4) D. R. Gaskell: "*Introduction to Metallurgical Thermodynamics*", McGraw-Hill, New York, (1973, 1981).

(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.

(7) A. Muan and E. F. Osborn: "製銑製鋼における酸化物の相平衡", 宗宮重行訳, 技報堂 (1965).

 (8) I. Barin and O. Knacke: "Thermochemical properties of inorganic substances", Springer–Verlag, (1973).
 2004.3.4-5 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催

素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

参考文献 (2)

(9) I. Barin, O. Knache and O. Kubaschewski: "Thermochemical properties of inorganic substances, Supplement", Springer–Verlag, (1977).

(10) O. Kubaschewski and C. B. Alcock:"Metallurgical Thermochemistry", 5th ed., Pergamon Press, (1979).

(11) 大石敏雄, 西隆之, 近藤康裕, 小野勝敏: 日本金属学 会誌, 53(1989), p.593.

(12) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria(1966) Pergamon press.

(13) 久松敬弘、増子昇:電位-pH図の応用(I)(II)(III)、 金属, 29 (1959) pp. 213-216, pp. 283-288, pp. 385-390.

(14) 芝田隼次、粟倉泰弘、福島久哲:"非鉄金属の湿 式製錬における物理化学の基礎",資源素材学会関西支 部 (1994).

(15) http://okabe.iis.u-tokyo.ac.jp(岡部研ホームページ の「講義・演習」→「熱力学と反応速度論の基礎と応 用:2004年3月」のサイトから講義で用いたOHP資料、 関連情報、行列計算のための作業ファイルなどがダウ ンロードできる。).

参考文献 (3)

(16) "固体電気化学—実験法入門—",水田進,脇原將孝 編,講談社 (2001).

(17) 横川晴美: "一般化された化学ポテンシャル図の基礎から応用まで", まてりあ, 35 (1996), p. 1025, p. 1133, p.1250, p.1345.

(18) 横川晴美: Denki Kagaku, 58 (1990), pp. 341-348.

(19) 横川晴美: Denki Kagaku, 56 (1988), pp. 751-756.

資源素材学会 関西支部·素材部門委員会共催

素材プロセシングにおける 「熱力学と反応速度論の基礎と応用」 講習会

ポテンシャルダイアグラム

演習問題解答

講師:

東京大学生産技術研究所 助教授 岡部 徹 関西大学工学部 教授 大石 敏雄

http://okabe.iis.u-tokyo.ac.jp

(岡部研ホームページの「講義・演習」のサイトから講義 で用いたOHP資料、関連情報、行列計算のための作業ファ イルなどがダウンロードできる。

^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

演習問題1 解答

問題1

シリカるつぼ中に金属Cuと酸化物(Cu₂O-SiO₂)融体が比 重差で2相となっている.この場合、シリカるつぼも反応 に関与する.したがって相の数は気相も加えて4となる.独 立成分の数は次の2つの考え方がある.

1.成分数c: SiO₂(s), Cu(l), Cu₂O-SiO₂(l)と気相中のO₂ 独立した化学反応の数は2Cu + $1/2O_2 = Cu_2OO1$ つ したがって、独立成分の数は3.

(銅中にわずかに溶け込んであるSiを成分に加えると Si + $O_2 = SiO_2$ なる化学反応が1つ加わるから独立成分は やはり3)

2.成分を元素に分解すると、Cu, Si, Oの3つでこれらの間 には化学反応はないから、そのまま独立成分の数となる.

したがってどちらの場合も自由度はF=3+2-4=1 示強変数を1つ決めれば系の状態は決まる.したがって(b) である。 57

演習問題2 解答

問題2

成分はMnO, Mn, C, O₂, CO, CO₂の6つ 独立な化学反応の数はこの6つから $Mn + O_2 = MnO$ $C + O_2 = CO_2$ $C + 1/2O_2 = CO$ の3つ 相はMnO, Mn, Cと気相の4つ したがって、F = (6-3) + 2 - 4 = 1となり、温度を決め れば示強変数はすべて決まることになる。 今、1273 KでMnO = Mn + $1/2O_2 \mathcal{O}\Delta G^{\circ}$ より、 $a_{MnO}=a_{Mn}=1$ とおけば p_{O_2} が求められる。つぎに、得られ た p_{O_2} を用いるとC+O₂=CO₂の ΔG 。より、 p_{CO_2} が、2C + $O_2 = 2CO \mathcal{O} \Delta G^{\circ}$ より、 p_{CO} が求められる。

答
$$p_{\text{O}_2} = 1.075 \times 10^{-24}, \ p_{\text{CO}_2} = 1.77 \times 10^{-8},$$

 $p_{\text{CO}} = 1.51 \times 10^{-3}$

演習問題2 解答

参考

Mn-C-O system, *T* = 1273 K



Fig. 1 Chemical potential diagram for Mn-C-O system at 1150 K.

2004.3.4-5 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム



Fig. 2 Chemical potential diagram for Mn-C-O system at 1273 K.

演習問題3 解答



2004.3.4-5 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

演習問題3 解答

参考



Fig. 3 Chemical potential diagram for Ni-C-O system at 1150 K.



Fig. 4 Chemical potential diagram for Ni-S-O system at 1150 K.



2004.3.4-5 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

演習問題4 解答



演習問題5 解答



^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム



^{2004.3.4-5} 資源素材学会関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム

演習問題6 解答



2004.3.4-5 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム 演習問題6 解答



2004.3.4-5 資源素材学会 関西支部·素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会 ポテンシャルダイアグラム

演習問題6 解答



2004.3.4-5 資源素材学会関西支部・素材部門委員会共催 素材プロセシングにおける「熱力学と反応速度論の基礎と応用」講習会ポテンシャルダイアグラム