

球状分子の二元溶液と相対子法効果

日本原子力研究所 古川 和男

§ 1. 溶解論と構造

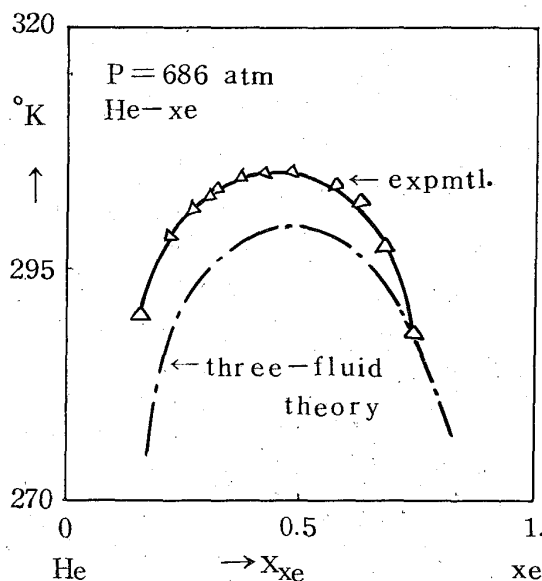
二元系溶解の理論は、やっこの数年活発な論議の対象となってきた⁽¹⁾。しかしその主流は、Energy 方程式：

$$E = 3/2 NkT + 2\pi N\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty g_{ij}(R) \cdot u_{ij}(R) \cdot R^2 \cdot dR$$

を出発点とし、分子間 pair potential u_{ij} と動径分布関数 g_{ij} ，および場合により相応状態の法則を引用する摂動理論が大部分である。したがって状態方程式，混合熱等の計算に対してはかなりの精度を示しているが，剛体球溶液に対してさえ体積変化 ΔV や溶解度についての考察には充分耐ええないように見える。これは溶解構造をもっと直接的に考察することの必要性を示すものであろう。

一方，実用面からは溶解度が最も関心の高い（予測の困難な）物性であるが，Hildebrand の "regular solution"⁽²⁾，Guggenheim の "strictly regular solution"⁽³⁾ の取扱い以後，充分実用性のある理論が出されていないのが残念である。

その機運を高めるため，簡単な球形分子からなる溶液の幾何学的構造に注目しつつ，溶解度の再検討を始めたいと思う。その場合，v. d. Waals 液体とくに不活性ガス液体が取扱いやすいが，液体温度範囲が狭く実験を行にくい。報告されたものとしては He-Xe 系（686 気圧）があるのみであろう。（第 1 図参照）⁽⁴⁾。代わるものとして金属液体が液体構造一般の検討に予想以上に有用であることを種々の機会に示してきたが⁽⁵⁾，今の間



第 1 図 He-Xe = 相分離

題に対しても二元合金液体の相互溶解度を実体的に整理を行い、次のような興味のある法則を発見できた。

§ 2. 液体合金について⁽⁶⁾

二元合金状態図において、二液相分離が定量的に示されているものは78系ある。これから次のような一般法則を引出すことができた。

(a) 「相対寸法効果」：A-B二元合金液体において、相互溶解度が有限な（二液相分離）値をもつ場合、その最低温度における

A中のBの溶解限を ${}_AS_B$ ，B中のAの溶解限を ${}_BS_A$ とすると（第2図参照），金属結合半径 r に関し

$$r_A > r_B \text{ のときは } {}_AS_B > {}_BS_A \cdots (1)$$

となることが明らかとなった。成立度は77%の高率である。なおこの場合の r としては、合金した後はA～B間の電気陰性度の差により電子移行が起り， r が少し

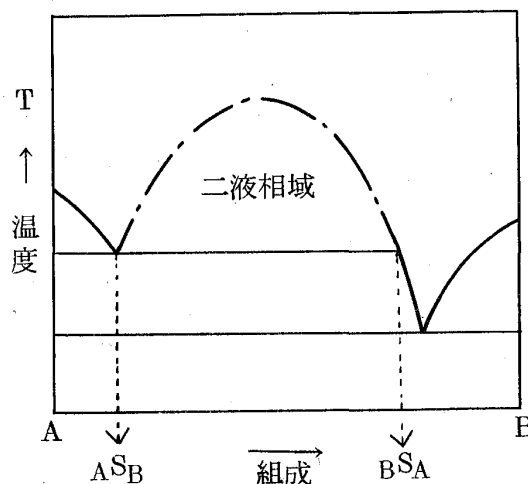
増減するのを補正しておかねばならない。これは文献(7)に従って行った。

法則(I)は極めて単純なもので、「球形分子からなる液体はより小さな分子の方を溶かしやすい。」という自明に見える結論となる。これについては§ 3.でもう少し考察を加える。

(b) 「相対原子価効果」：上記の効果の次に相対原子価効果を考慮しなければならない。これは合金の結合が一種の電子結合であるために生ずるもので、各金属原子の原子価（Paulingの原子価⁽⁸⁾を使用する）を V とすると

$$V_A > V_B \text{ のときは } {}_AS_B > {}_BS_A \cdots \cdots \cdots (II)$$

となることである。これが金属固溶体において一般的に成立することを発見した⁽⁷⁾⁽⁹⁾のであるが、液体合金においてもこの効果の存在が認められる。即ち、(a)における例外18系（23%）は一般に $r_A/r_B < 1.1$ であり効果(I)は弱い。したがってそのうちの



第2図 合金状態図

うちの 11 系 (61%) は、(II) のために (I) が不成立になったとして説明できる。〔効果 (II) は「高原子価の原子が混入した場合には、互に結合して純相を析出した方がエネルギー的に安定となる」と考えて説明できる⁽⁹⁾。〕

§ 3. 考 察

(b) が正しいものとすれば、(a) の結果は少し修正を要するかも知れない。しかし効果 (I) に従うもの 59 系の中で、

効果 (II) により成立したと考えるもの 1 系

効果 (II) よりも (I) の方が強力であるため成立したとみられるもの 24 系

である。金属原子間の相互作用は複雑である筈にかかわらず、このように明白に法則 (I) に支配されているように見えるのは注目すべき現象である。

一方、法則 (II) は固溶体・液体で共に成立するように見えるが、法則 (I) は固溶体で認められないようである。これは固溶液相と液相溶液の本質的な差異を示すものかも知れない。即ち、固溶体の母原子格子において小さい原子または大きい原子により一部の母原子が置換されたとすると、その時の格子の歪みエネルギー E_s は、

$$E_s \propto (r_a - r_b)^2$$

となり⁽¹⁰⁾。差のみが効いて大小にはよらないと考えられる。しかし液体では不規則原子配列の中に小さな原子が座を発見する確率は、大きい原子より高いであろうことは直観的に予想できる所ではなかろうか？

これを実証するためにまず、二液相分離を起させるような computer experiments を行う必要がある。実証されたなら、二液相分離のための criteria^(2,3,7) を改良して法則 (I) を取りこむよう工夫すべきで、それにはおそらく三次元的多面体相関を充分に考慮する必要がある。

〔参考文献〕

- (1) D. Henderson et al "Physical Chemistry" (Acad.) Vol. VIII B, Chap. 7
(1971)

古川和男

- (2) J. H. Hildebrand et al. "Solubility of Non-Electrolytes" (1950).
Reinhold.
- (3) E. A. Guggenheim : "Mixture" (1952) Oxford.
- (4) P. Zandbergen et al. : Physica 33 (1967) 379 .
- (5) 古川 : 物性研究 19 (1973) No. 5 B 35 .
- (6) 古川 : 金属学会秋期講演 [昭 48.10.21] A・Ⅱ・177
- (7) K. Furukawa : "Prop of Liq Metals" (2nd Int. Conf) (1972) P. 461
Taylor
- (8) L. Pauling : "Nature of Chem. Bond", 3rd Ed. (1960) Cornell.
- (9) 古川 : 金属学会春期講演 [和 48.4.6] H・Ⅱ・164 .
- (10) 例えば J. H. O. Varley : Phil. Mag. 45 (1954) 887 .