固溶體合金の耐酸限に關する研究

第一報　固溶體合金のエントロピーに就て

和　田　良　澄
長　崎　隆　吉

(May 19. 1952)

Studies on the "Einwirkungsgrenzen" of binary solid solution alloys.

Part 1. On the temperature coefficent of E. M. F.

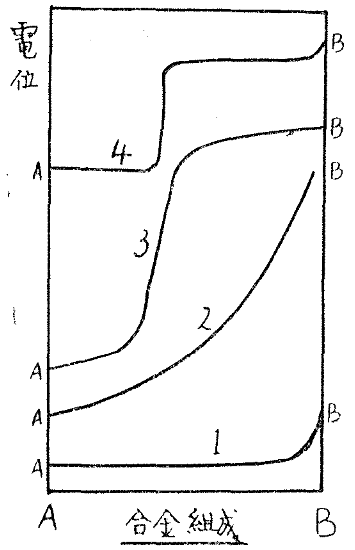
Ryocho WADA.
Riukichi NAGASAKI.

E. M. F. of alloys are great important in consideration of electrodeposition, corrosion, behaviour of insoluble anode in the case of electrolysis and crude anode in the refinning, etc. of alloys. Therefore, for the perpose of reserch on the relation between composition and E. M. F. of binary solid solution alloys, temperature coefficents of E. M. F. were lead by statical thermodynamics in this paper.

In these results, experimental and calculated values are sufficently coincidence in AB type solid solution alloys, but in A_3B type alloys, observed values are greater than calculated values.

§1　緒　　　言

合金の起電力がその合金の組成と如何なる關係にあるかということは工業的に見て合金の電着，大氣，水或は化學藥品による腐蝕などを考察する上から重要であるのみならず，電解の際の不溶性陽極，精製電解の際の粗金屬陽極，電池の電極等の行爲を考察する上から極めて重要である。又逆に合金を用いて適當なる可逆電池を形成しその起電力を測定し得るならば熱力學的諸量と共にその相の變化を求め得られ學問的にも興味ある問題である。而してＡＢ二元系合金に於て合金の組成と電溶壓との關係を求めるには



第 1 圖

金屬A/Aイオンを有する電解質/合金

(但しAの方がBより卑とす)

なる可逆電池の起電力を測定すればよい。この様にして測定が行われた場合の一般的な關係は龜山博士，Kremmann 等により第1圖の如く示されている。第1圖に於て1は完全共晶型合金の場合，2，3は完全固溶體型合金の場合，4は$ApBq$なる安定な金屬間化合物を作りその化合物とA又はBとは共晶型合金を作る場合である。完全共晶型合金の場合はその結晶中最も電溶壓の大なるものの起電力を示すという從來の考え方に問題はない。しかるに固溶體型の合金に關しては Tammann の說などあるが從來の說明では不完全であり，ここにも少し深く研究せねばならないものが存在するわけでこれを明らかにするのが本報の研究の目的である。

先づ第一報に於てはこの問題に直接關係のある合金のエントロピーに就て考察を行う。エントロピーの變化は電氣化學的には起電力の溫度係數として求められる故，この形で取扱う事とする。

§ 2 固溶體合金の Free energy

AB二元系合金の free energy は一般に次の様に表される。

$$F([A],[B];\alpha,\beta,\gamma\cdots\cdots;T,V)=E([A],[B];\alpha,\beta,\gamma,\cdots\cdots;T,V)$$
$$-KT\log W([A],[B];\alpha,\beta,\gamma,\cdots\cdots;T,V)\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

但し[A],[B]はそれぞれA, B atom の數

$\alpha,\beta,\gamma,\cdots\cdots$は狀態を規定する適當に選ばれた parameter

而して此の系の平衡狀態（恒溫，恒容に於ては）は free energy 最小の狀態で與えられる。今 "nearest neighbour assumption" を用いるものとすれば

$$E=V_{AA}[AA]+V_{BB}[BB]+V_{AB}[AB]\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

と書かれる。但し

$[AA],[BB]\cdots\cdots$は AA pair, BB pair 等の數

V_{AA},V_{BB},V_{AB} はそれぞれAA，BB 及 AB 間の mutial potentials.

然るに(1)式第二項の log W の entropy term は一般に統計熱力學的方法により A,B 原子の配示法の數として

$$W\ ([A],[B];[AA],[BB],[AB];\ T,\ V) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

なりと考えられる。

今A, B 二元系固溶體型合金に於てこれを構成してゐる unit cell を取出して考える。この unit cell に格子點が $p+q$ ケ有るとする。そしてこれらの格子點を I, II, $III\cdots\cdots\cdots p$, $p+I$, $p+II\cdots\cdots\cdots p+q$ で表わす。この時模型的に考えて

$$I=II=III=\cdots\cdots\cdots=p \fallingdotseq p+I=p+II=\cdots\cdots\cdots=p+q \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

であるとする。

従つて

$$I\ II=I\ III=\cdots\cdots\cdots$$

$$I\cdot p+I=I\cdot p+II=\cdots\cdots\cdots$$

$$p+I\cdot p+II=p+I\cdot p+III=\cdots\cdots\cdots$$

となる故 $I\ II$, $I\cdot p+I$, $p+I\cdot p+II$ の三種類の pair について考えればよい事になる。なお各 pair の數を見ると

$$\left.\begin{array}{ll} I\ II=I\ III=\cdots\cdots\cdots & \dfrac{p\ (p-1)}{2} \\ I\cdot p+I=I\cdot p+II=\cdots\cdots\cdots & p\ q \\ p+I\cdot p+II=p+I\cdot p+III\cdots\cdots\cdots & \dfrac{q\ (q-1)}{2} \end{array}\right\}\ \begin{array}{l}\text{總數} \\ \dfrac{(p+q)\ (p+q-1)}{2}\cdots(5)\end{array}$$

更に

$\left[\dfrac{A}{I}\right]$, $\left[\dfrac{B}{II}\right]$……等は A, B, atom が夫々 I, II の sublattice にある數

$\left[\dfrac{AB}{I\ II}\right]$, $\left[\dfrac{AA}{I\ II}\right]$……等は A atom が I の sublattice に B atom が II の sublattice にある pair の數等

又 s なる parameter を導入して long range order の狀態を規定するものとする。即ち s=1 は perfect order の狀態，云い換えると A atom が I, II, $III\cdots\cdots p$. なる格子點を滿すまでは完全にこれ等の格子點を，又 B atom が $p+I$, $p+II$, $p+III$,……$p+q$なる格子點を滿すまでは完全にこれらの格子點をしめる狀態と考える。

s=O は perfect disorder の狀態

$\left[\dfrac{A}{I}\right]$, ……等は s に關して linear function であるとする。

今合金において A atom の濃度を θ, B atom の濃度を $(1-\theta)$, 合金中に含まれる全原子數を Nケとすると，

i) $\dfrac{p}{p+q} \geqq \theta > O$ なる時

s = O において

$$\left.\begin{array}{l} p\ \text{ケ}\left\{\begin{array}{l}\left[\frac{A}{I}\right]\\ \left[\frac{A}{II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{A}{p}\right]\end{array}\right.\\ q\ \text{ケ}\left\{\begin{array}{l}\frac{A}{p+I}\\ \quad\vdots\\ \frac{A}{p+q}\end{array}\right.\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\theta \qquad \left.\begin{array}{l}\left[\frac{B}{I}\right]\\ \left[\frac{B}{II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{B}{p}\right]\\ \left[\frac{B}{p+I}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{B}{p+q}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\,(1-\theta) \cdots\cdots\cdots\cdots (7)$$

s $=1$ なる時

$$\left.\begin{array}{l}\left[\frac{A}{I}\right]\\ \left[\frac{A}{II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{A}{p}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p}\,\theta \qquad \left.\begin{array}{l}\left[\frac{B}{I}\right]\\ \left[\frac{B}{II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{B}{p}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\left(1-\theta\,\frac{p+q}{p}\right)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (8)$$

$$\left.\begin{array}{l}\left[\frac{A}{p+I}\right]\\ \left[\frac{A}{p+II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{A}{p+q}\right]\end{array}\right\} = 0 \qquad \left.\begin{array}{l}\left[\frac{B}{p+I}\right]\\ \left[\frac{B}{p+II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{B}{p+q}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}$$

それ故

$$\left.\begin{array}{l}\left[\frac{A}{I}\right]\\ \left[\frac{A}{II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{A}{p}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\,\theta\left(1+\frac{q}{p}\,\mathrm{s}\right) \qquad \left.\begin{array}{l}\left[\frac{B}{I}\right]\\ \left[\frac{B}{II}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{B}{p}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\left\{1-\theta\left(1+\frac{q}{p}\,\mathrm{s}\right)\right\}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (9)$$

$$\left.\begin{array}{l}\left[\frac{A}{p+I}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{A}{p+q}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\,\theta\,(1-\mathrm{s}) \qquad \left.\begin{array}{l}\left[\frac{B}{p+I}\right]\\ \quad\vdots\\ \left[\frac{B}{p+q}\right]\end{array}\right\} = \frac{N}{p+q}\left\{1-\theta\,(1-\mathrm{s})\right\}$$

今 $I \cdot II$ pair に付き考えると

$\left[\dfrac{AA}{I\ II}\right]$, $\left[\dfrac{AB}{I\ II}\right]$, $\left[\dfrac{BA}{I\ II}\right]$, $\left[\dfrac{BB}{I\ II}\right]$ の4通りの組合せが出來る。

今各原子毎の最隣接原子の數を Z とすれば

$$\left[\frac{AA}{I\ II}\right]+\left[\frac{AB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\left[\frac{A}{I}\right]$$

$$\left[\frac{AA}{I\ II}\right]+\left[\frac{BA}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\left[\frac{A}{II}\right] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

$$\left[\frac{AB}{I\ II}\right]+\left[\frac{BB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\left[\frac{B}{II}\right]$$

$$\left[\frac{AA}{I\ II}\right]+\left[\frac{AB}{I\ II}\right]+\left[\frac{BA}{I\ II}\right]+\left[\frac{BB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\ \frac{N}{p+q}=[I\ II] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(11)$$

となり配示法は次の形となる。

$$\frac{[I\ II]!}{\left[\dfrac{AA}{I\ II}\right]!\left[\dfrac{AB}{I\ II}\right]!\left[\dfrac{BA}{I\ II}\right]!\left[\dfrac{BB}{I\ II}\right]!}\left(\frac{\left[\dfrac{A}{I}\right]!\left[\dfrac{B}{I}\right]!}{[I]!}\right)^{\frac{Z}{p+q-1}}$$

$$\times\left(\frac{\left(\dfrac{1}{p+q-1}[I]\right)!}{\left(\dfrac{1}{p+q-1}\left[\dfrac{A}{I}\right]\right)!\left(\dfrac{1}{p+q-1}\left[\dfrac{B}{I}\right]\right)!}\right)\times\left(\frac{\left[\dfrac{A}{II}\right]!\left[\dfrac{B}{II}\right]!}{[II]!}\right)^{\frac{Z}{p+q-1}}$$

$$\times\left(\frac{\left(\dfrac{1}{p+q-1}[II]\right)!}{\left(\dfrac{1}{p+q-1}\left[\dfrac{A}{II}\right]\right)!\left(\dfrac{1}{p+q-1}\left[\dfrac{B}{II}\right]\right)!}\right) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(12)$$

今 AA pair の concentration を規定する short range order の parameter x を導入する。

$\left[\dfrac{AA}{I\ II}\right]=\dfrac{Z}{p+q-1}\cdot\dfrac{N}{p+q}\ x$ とおくと

(9) 式及び (10) 式より

$$\left[\frac{AB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-x\right\}$$

$$\left[\frac{BA}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-x\right\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(13)$$

$$\left[\frac{BB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-2\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+x\right\}$$

亦これと同様にして $I\cdot p+I$ pair 及び $p+I\cdot p+II$ pair について,

$\left[\dfrac{AA}{I\cdot p+I}\right]=\dfrac{Z}{p+q-1}\cdot\dfrac{N}{p+q}\ y$ とおくと

$$\left[\frac{BA}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{\theta(1-s)-y\right\}$$

$$\left[\frac{AB}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-y\right\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(14)$$

$$\left[\frac{BB}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-\theta(1-s)-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+y\right\}$$

$$\left[\frac{AA}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\ w \text{ とおくと}$$

$$\left[\frac{AB}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{\theta(1-s)-w\right\}$$

$$\left[\frac{BA}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{\theta(1-s)-w\right\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(15)$$

$$\left[\frac{BB}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-2\theta(1-s)+w\right\}$$

以上よりしてこの合金の free energy は次の如く表される。

$$F=\frac{ZN}{2}V_{BB}(1-2\theta)+\theta ZN\ V_{AB}+\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})$$

$$\left\{\frac{p(p-1)}{2}x+pq\,y+\frac{q(q-1)}{2}w\right\}\quad+kT\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left[\frac{p(p-1)}{2}\cdot\right.$$

$$\left\{x\log x+2\left(\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-x\right)\log\left(\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-x\right)\right.$$

$$\left.+\left(1-2\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+x\right)\log\left(1-2\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+x\right)\right\}$$

$$+pq\left\{y\log y+\left(\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-y\right)\log\left(\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)-y\right)\right.$$

$$+\left(\theta(1-s)-y\right)\log\left(\theta(1-s)-y\right)+\left(1-\theta(1-s)-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+y\right)$$

$$\left.\log\left(1-\theta(1-s)-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+y\right)\right\}$$

$$+\frac{q(q-1)}{2}\left\{w\log w+2\left(\theta(1-s)-w\right)\log\left(\theta(1-s)-w\right)\right.$$

$$\left.\left.+\left(1-2\theta(1-s)+w\right)\log\left(1-2\theta(1-s)+w\right)\right\}\right]$$

$$-\frac{(Z-1)}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}kT\left[p(p-1)\left\{\left(1+\frac{q}{p}s\right)\theta\log\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)\right.\right.$$

$$\left.+\left(1-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)\right)\log\left(1-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)\right)\right\}$$

$$+p\cdot q\left\{\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)\log\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)+\left(1-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)\right)\log\left(1-\theta\left(1+\frac{q}{p}s\right)\right)\right.$$

$$\left.+\theta(1-s)\log\theta(1-s)+\left(1-\theta(1-s)\right)\log\left(1-\theta(1-s)\right)\right\}$$

$$\left.+q(q-1)\left\{\theta(1-s)\log\theta(1-s)+\left(1-\theta(1-s)\right)\log\left(1-\theta(1-s)\right)\right\}\right]$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots(16)$$

今

$$\left[\frac{A\,A}{I\ II}\right]\propto\left[\frac{A}{I}\right]\cdot\left[\frac{A}{II}\right]$$

$$\left[\frac{A\ \ A}{I\cdot p+I}\right]\propto\left[\frac{A}{I}\right]\cdot\left[\frac{A}{p+I}\right] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(17)$$

$$\left[\frac{A\ \ A}{p+I\cdot\ p+II}\right]\propto\left[\frac{A}{p+I}\right]\cdot\left[\frac{A}{p+II}\right]$$

なる關係が成立するものと假定すると，

$$x=\theta^2(1+\frac{q}{p}s)^2$$

$$y=\theta\,(1+\frac{q}{p}s)\,\theta\,(1-s) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(18)$$

$$w=\theta^2(1-s)^2$$

となる故これを (16) 式の free energy の式に代入して整頓すると

$$F=\frac{ZN}{2}V_{BB}(1-2\theta)+\theta ZN\ V_{AB}+\frac{ZN\theta^2}{2}\left(1-\frac{q}{p}\ \frac{1}{p+q-1}\ s^2\right)\cdot$$

$$\times(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})+kNT\left[\frac{p}{p+q}\left\{\theta\,(1+\frac{q}{p}s)\,log\,\theta(1+\frac{q}{p}s)\right.\right.$$

$$\left.+\left(1-\theta\,(1+\frac{q}{p}s)\right)log\left(1-\theta\,(1+\frac{q}{p}s)\right)\right\}$$

$$\left.+\frac{q}{p+q}\left\{\theta(1-s)\ log\ \theta\,(1-s)+\left(1-\theta\,(1-s)\right)log\left(1-\theta\,(1-s)\right)\right\}\right] \qquad \cdots\cdots\cdots(19)$$

となる。

次に free energy の最小なる狀態即ち

$\dfrac{\partial F}{\partial s}=0$ を求めると

$$\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB}}{kT}\cdot\frac{p+q}{p}\theta s=log\frac{(1+\frac{q}{p}s)\left\{1-\theta\,(1-s)\right\}}{(1-s)\left\{1-\theta\,(1+\frac{q}{p}s)\right\}} \qquad \cdots\cdots(20)$$

但し $\theta\fallingdotseq 0$

(2) $1>\theta\geqq\dfrac{p}{p+q}$ なるとき

$s=0$ なるとき

$$\left.\begin{matrix}\left[\dfrac{A}{I}\right]\\\left[\dfrac{A}{II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{A}{p}\right]\\\left[\dfrac{A}{p+I}\right]\\\left[\dfrac{A}{p+II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{A}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\theta \qquad \left.\begin{matrix}\left[\dfrac{B}{I}\right]\\\left[\dfrac{B}{II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{B}{p}\right]\\\left[\dfrac{B}{p+I}\right]\\\left[\dfrac{B}{p+II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{B}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}(1-\theta)\cdots\cdots\cdots(21)$$

$s=1$なる時

$$\left.\begin{matrix}\left[\dfrac{A}{I}\right]\\\left[\dfrac{A}{II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{A}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q} \qquad \left.\begin{matrix}\left[\dfrac{B}{I}\right]\\\left[\dfrac{B}{II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{B}{p}\right]\end{matrix}\right\}=0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(22)$$

$$\left.\begin{matrix}\left[\dfrac{A}{p+1}\right]\\\left[\dfrac{A}{p+II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{A}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{\frac{p+q}{q}\theta-\frac{p}{q}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\left[\dfrac{B}{p+I}\right]\\\left[\dfrac{B}{p+II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{B}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N(1-\theta)}{q}$$

それ故次の如くなる。

$$\left.\begin{matrix}\left[\dfrac{A}{I}\right]\\\left[\dfrac{A}{II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{A}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)(1-s)\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\left[\dfrac{B}{I}\right]\\\left[\dfrac{B}{II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{B}{p}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}(1-\theta)(1-s)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(23)$$

$$\left.\begin{matrix}\left[\dfrac{A}{p+I}\right]\\\left[\dfrac{A}{p+II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{A}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)\right\} \qquad \left.\begin{matrix}\left[\dfrac{B}{p+I}\right]\\\left[\dfrac{B}{p+II}\right]\\\vdots\\\left[\dfrac{B}{p+q}\right]\end{matrix}\right\}=\frac{N}{p+q}(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)$$

以下前述の如くして次の各項を得る。

$$\left[\frac{AA}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}x$$ とすれば

$$\left[\frac{AB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)(1-s)-x\right\}$$

$$\left[\frac{BA}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)(1-s)-x\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(24)$$

$$\left[\frac{BB}{I\ II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{-1+2(1-\theta)(1-s)+x\right\}$$

$$\left[\frac{AA}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\,y$$ とすれば

$$\left[\frac{AB}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)(1-s)-y\right\}$$

$$\left[\frac{BA}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)-y\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(25)$$

$$\left[\frac{BB}{I\cdot p+I}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)-1+(1-\theta)(1-s)+y\right\}$$

$$\left[\frac{AA}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\,w$$ とすれば

$$\left[\frac{AB}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)-w\right\}$$

$$\left[\frac{BA}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)-w\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(26)$$

$$\left[\frac{BB}{p+I\cdot p+II}\right]=\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{N}{p+q}\left\{-1+2(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)+w\right\}$$

ここにおいて

$$x=\left\{1-(1-\theta)(1-s)\right\}^2$$

$$y=\left\{1-(1-\theta)(1-s)\right\}\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)\right\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(27)$$

$$w=\left\{1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)\right\}^2$$

と假定すると,

$$F=\theta ZNV_{AB}+\frac{ZN}{2}V_{BB}(1-2\theta)+\frac{ZN}{2}(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})\theta^2$$

$$-\frac{ZN}{2}\ \frac{1}{p+q-1}(1-\theta)^2\frac{p}{q}s^2(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})$$

$$+kNT\left[\frac{p}{p+q}\left\{\Big(1-(1-\theta)(1-s)\Big)\log\Big(1-(1-\theta)(1-s)\Big)\right.\right.$$

$$+\left\{(1-\theta)(1-s)\right\}\log\left\{(1-\theta)(1-s)\right\}+\frac{q}{p+q}\left\{\left(1-(1-\theta)\left(1+\frac{p}{q}s\right)\right)\right.$$

$$log\left(1-(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)\right)+(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)\,log\,(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)\Big\}\Big]$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(28)$$

次に free energy の最小狀態即ち $\frac{\partial F}{\partial s}=0$ を求めると次の如くなる。

$$\frac{Z}{p+q-1}\ \frac{V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB}}{kT}(1-\theta)s\frac{p+q}{q}$$
$$=log\frac{\left\{1-(1-\theta)(1-s)\right\}(1+\frac{p}{q}s)}{\left\{1-(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)\right\}(1-s)}\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(29)$$

但し $1-\theta\fallingdotseq 0$

§ 3 Partial molar entropy

A，B，二元系固溶體合金の混合エントロピーはその配示法の數Wにより

$$S=\frac{R}{N}\ log\ W\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(30)$$

で表される。所でエントロピーの變化を $\varDelta S$ とすると $\varDelta S=S_{合金}-S_A-S_B$ しかるに $S_A=S_B=0$ なる故 $\varDelta S=S_{合金}$となる。故に

(1) $\frac{p}{p+q}\geqq\theta>0$ なるとき

$$\varDelta S=-R\Big[\frac{p}{p+q}\Big\{\theta(1+\frac{q}{p}s)\,log\,\theta(1+\frac{q}{p}s)$$
$$+\left(1-\theta(1+\frac{q}{p}s)\right)log\left(1-\theta(1+\frac{q}{p}s)\right)\Big\}+\frac{q}{p+q}\Big\{\theta(1-s)\,log\ \theta(1-s)$$
$$+\left(1-\theta(1-s)\right)log\left(1-\theta(1-s)\right)\Big\}\Big]\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(31)$$

特に $s=1$ の時

$$\varDelta S_1=-R\Big\{\theta\ log\frac{p+q}{p}\theta+\left(\frac{p}{p+q}-\theta\right)log\left(1-\frac{p+q}{p}\theta\right)\Big\}\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(32)$$

又 $s=0$ の時

$$\varDelta S_0=-R\Big\{\theta\ log\ \theta+(1-\theta)\ log(1-\theta)\Big\}\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(33)$$

今 A の partial molar eutropy を $\varDelta S_A$ とすれば

$$\varDelta S_A=(1-\theta)\frac{d\varDelta S}{d\theta}+\varDelta S\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(34)$$

なる關係がある。しかるに $\varDelta S$ は(30)式にて表され，又この θ と s との間に平衡條件として(20)式がある故

$$\frac{d(\varDelta S)}{d\theta}=\frac{\partial \varDelta S}{\partial \theta}+\frac{\partial \varDelta S}{\partial s}\ \frac{ds}{d\theta} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(35)$$

及び

$$\frac{Z}{p+q-1}\ \frac{V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB}}{kT}=\ -\log K \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(36)$$

と置き又(20)式より

$$\varPhi=\log\ K\times\frac{p+q}{p}\theta\cdot s-\log\ \frac{(1-s)\left\{1-\theta\,(1+\frac{q}{p}s)\right\}}{(1+\frac{q}{p}s)\left\{1-\theta\,(1-s)\right\}}\ =0 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(37)$$

$$\frac{ds}{d\theta}=\frac{-\dfrac{\partial\varPhi}{\partial\theta}}{\dfrac{\partial\varPhi}{\partial s}} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(38)$$

となる故求める partial molar entropy $\varDelta S_A$ は

$$\varDelta S_A=-R\left[\frac{p}{p+q}\left\{(1+\frac{q}{p}s)\ \log\ (1+\frac{q}{p}s)\,\theta+\left(1-(1+\frac{q}{p}s)\right)\log\left(1-(1+\frac{q}{p}s)\,\theta\right)\right\}\right.$$
$$+\frac{q}{p+q}\left\{(1-s)\log\,(1-s)\theta+\left(1-(1-s)\right)\log\left(1-(1-s)\,\theta\right)\right\}$$
$$\left.+\frac{q}{p}(1-\theta)\theta^2 s\log\ K\frac{\log\ K\dfrac{p+q}{p}\ s+\dfrac{1+\frac{q}{p}s}{1-\theta(1+\frac{q}{p}s)}-\dfrac{1-s}{1-\theta(1-s)}}{\log\ K\cdot\dfrac{p+q}{p}\theta+\dfrac{1}{1-s}+\dfrac{\frac{q}{p}}{1+\frac{q}{p}s}+\dfrac{\frac{q}{p}\theta}{1-\theta\,(1+\frac{q}{p}s)}+\dfrac{\theta}{1-\theta(1-s)}}\right]$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(39)$$

但し(37)式を満す必要がある。

特に $s=1$ の時は

$$\varDelta S_A=R\left[\frac{q}{p+q}\log\ (1-\frac{p+q}{p}\theta)-\log\frac{p+q}{p}\theta\right] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(40)$$

又 $s=0$ の時は

$$\varDelta S_A=-R\log\theta \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(41)$$

(2) $1>\theta\geqq\dfrac{p}{p+q}$ なるとき，

$$\varDelta S=-R\left[\frac{p}{p+q}\left\{\left(1-(1-\theta)\,(1-s)\right)\log\left(1-(1-\theta)\,(1-s)\right)\right.\right.$$
$$\left.+(1-\theta)(1-s)\ \log\,(1-\theta)(1-s)\right\}+\frac{q}{p+q}\left\{\left(1-(1-\theta)\,(1+\frac{p}{q}s)\right)\right.$$
$$\left.\left.\log\left(1-(1-\theta)\,(1+\frac{p}{q}s)\right)+(1-\theta)\,(1+\frac{p}{q}s)\log\,(1-\theta)\,(1+\frac{p}{q}s)\right\}\right]\cdots(42)$$

$s=1$ の時

$$\varDelta S_1=-R\left[(1-\theta)\log\frac{p+q}{q}(1-\theta)+\left(\theta-\frac{p}{p+q}\right)\log\left(\frac{p+q}{q}\theta-\frac{p}{q}\right)\right]\cdots\cdots(43)$$

$s=0$ の時

$$\varDelta S_0=-R\Big[\theta\log\theta+(1-\theta)\log(1-\theta)\Big]\cdots\cdots(44)$$

次に同様にして

$$\frac{Z}{p+q-1}\cdot\frac{V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB}}{kT}=-\log K$$

と置くと(29)式より

$$\Phi'=\log K\times(1-\theta)\cdot s\cdot\frac{p+q}{q}-\log\frac{\left\{1-(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)\right\}(1-s)}{\left\{1-(1-\theta)(1-s)\right\}(1+\frac{p}{q}s)}=0\cdots\cdots(45)$$

故に

$$\varDelta S_A=-R\left[\frac{p}{p+q}\log\left\{1-(1-\theta)(1-s)\right\}+\frac{q}{p+q}\log\left\{1-(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)\right\}\right.$$

$$\left.-(1-\theta)^3\cdot s\frac{p}{q}\cdot\log K\times\frac{\frac{p+q}{q}s\log K+\frac{1+\frac{p}{q}s}{1-(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)}-\frac{1-s}{1-(1-\theta)(1-s)}}{\frac{p+q}{q}(1-\theta)\cdot\log K+\frac{(1-\theta)\frac{p}{q}}{1-(1-\theta)(1+\frac{p}{q}s)}+\frac{1-\theta}{1-(1-\theta)(1-s)}+\frac{1}{1-s}+\frac{\frac{p}{q}}{1+\frac{p}{q}s}}\right]$$

$$\cdots\cdots(46)$$

但し(45)式も満す必要がある。

$s=1$ の時は

$$\varDelta S_A=-R\frac{q}{p+q}\log\frac{(p+q)\theta-p}{q}\cdots\cdots(47)$$

$s=0$ の時は

$$\varDelta S_A=-R\log\theta\cdots\cdots(48)$$

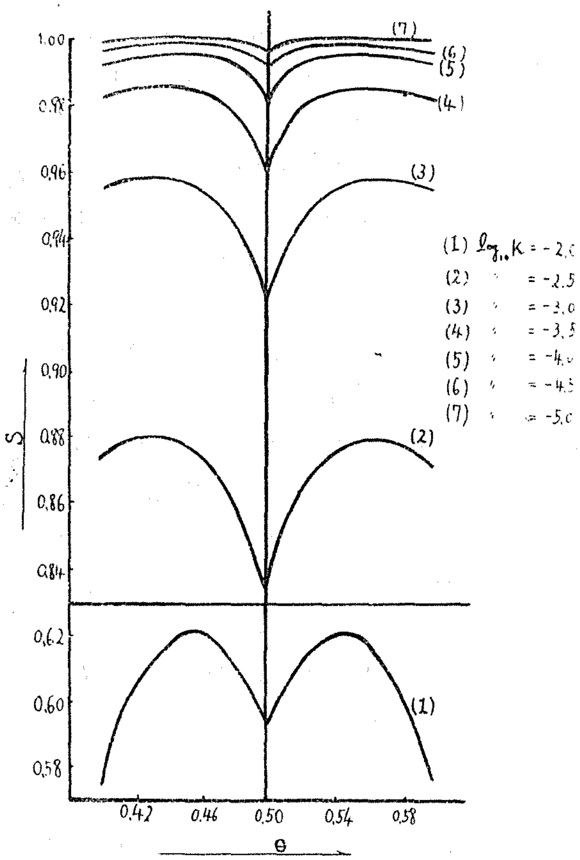
以上の式より算出し得ることになる。

§4 計算例及び考察

第1表及び第2圖に $p=1$ $q=1$ 即ち AB type の固溶體の場合の平衡條件を滿す合金組成(θ)と規則度(s)との關係を示す。Kの値としては $\log_{10}K=-2.0$, -2.5, -3.0, -3.5, -4.0 -4.5, -5.0 を選んだ。

第 1 表

θ \ $log_{10}K$	-2.0	-2.5	-3.0	-3.5	-4.0	-4.5	-5.0
0.40	0.575	0.872	0.9552	0.9832	0.99348	0.99747	0.99899
0.42	0.605	0.880	0.9583	0.9849	0.99441	0.99791	0.999205
0.44	0.618	0.881	0.9591	0.9856	0.99487	0.99816	0.999338
0.46	0.622	0.875	0.9559	0.9847	0.99470	0.99818	0.999370
0.48	0.613	0.860	0.9460	0.9798	0.99293	0.99762	0.999207
0.49	0.604	0.848	0.9355	0.9730	0.98965	0.99631	0.998760
0.495	0.600	0.842	0.9284	0.9671	0.98563	0.99423	0.997915
0.50	0.593	0.834	0.9200	0.9589	0.9781	0.9881	0.99344
0.505	0.600	0.842	0.9284	0.9671	0.98563	0.99423	0.997915
0.51	0.604	0.848	0.9355	0.9730	0.98965	0.99631	0.998760
0.52	0.613	0.860	0.9460	0.9798	0.99293	0.99762	0.999207
0.54	0.622	0.875	0.9559	0.9847	0.99470	0.99818	0.999370
0.56	0.618	0.881	0.9591	0.9856	0.99487	0.99816	0.999338
0.58	0.605	0.880	0.9583	0.9849	0.99441	0.99791	0.999205
0.60	0.575	0.872	0.9552	0.9832	0.99348	0.99747	0.99899



第 2 圖

第 2 表及び第 3 圖に $p=3$, $q=1$, 即ち A_3B type の固溶體の場合の平衡條件を滿す θ と s との關係を示す。Kの値としては $log_{10}K=-2.5$, -3.0, -3.5, -4.0, -4.5, -5.0を選んだ。

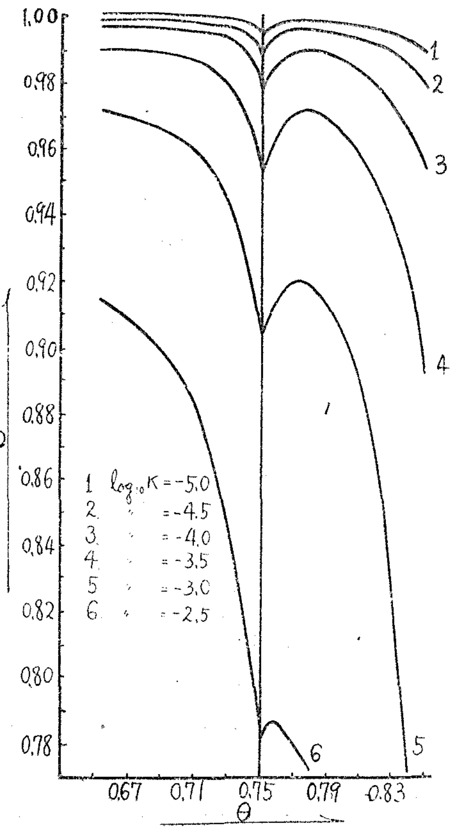
第 3 表及び第 4 圖に $p=1$ $q=1$ でAのイオン價 $(n)=2$ の場合につき起電力の溫度係數 $\frac{dE}{dT}$ と合金組成 (θ) との間の關係を示す。なお起電力の溫度係數の單位は $\mu V/°C$ を用いた。

第 4 表及び第 5 圖には $p=3$ $q=1$ $n=2$の 場合につき$\frac{dE}{dT}$ と θ との關係を示す。

第 4 圖に Ölender[1)] が Au-Cd 系合金の起電力の溫度係數を 700°C 附近において測定した測定値及び Weibke[2)] が Cu-Au 系

第 2 表

θ \ $\log_{10}K$		− 2.5	− 3.0	− 3.5	− 4.0	− 4.5	− 5.0
0.35	0.65	0.91557	0.97234	0.990332	0.996521	0.998731	0.9995344
0.33	0.67	0.91040	0.97137	0.990274	0.996602	0.998797	0.9995919
0.31	0.69	0.8996	0.96839	0.98952	0.996441	0.998777	0.9995776
0.29	0.71	0.8804	0.96179	0.98749	0.995858	0.998618	0.9995371
0.27	0.73	0.8449	0.94515	0.98097	0.993643	0.997916	0.9993194
0.26	0.74	0.8185	0.92852	0.97185	0.98968	0.996479	0.998845
0.255	0.745	0.8028	0.91092	0.96349	0.98467	0.994129	0.997951
0.25	0.75	0.7853	0.90285	0.95124	0.97435	0.98614	0.992399
0.245	0.755	0.7871	0.91048	0.96029	0.98303	0.993355	0.997627
0.24	0.76	0.7869	0.91590	0.96595	0.98702	0.995394	0.998434
0.23	0.77	0.7802	0.92113	0.97096	0.98964	0.996376	0.998742
0.21	0.79	0.7353	0.91479	0.96941	0.98872	0.995784	0.998411
0.19	0.81	0.5982	0.8887	0.95892	0.98387	0.993472	0.997319
0.17	0.83	—	0.8319	0.93696	0.97370	0.98853	0.994889
0.15	0.85	—	0.6876	0.89207	0.95303	0.97813	0.98948



第 3 圖

合金の $\frac{dE}{dT}$ を 370°C～400°C において測定値を $n=2$ に換算註) した値をそれぞれの符號により記入した。これで見る如く實驗値は大體良く理論値と一致している。ところが $p=3$ $q=1$ の場合實驗値は理論値の約 3 倍の値を示す。しかしその傾向は第 5 圖の曲線と非常に似ている。この點については實驗値も不足であり今後更に研究して行く豫定である。

なおこの種の研究としては合金の〃中間相″に對して Ölender[3] が熱力學的に研究している。われわれの理論も當然〃中間相″に對しても適出出來るのでわれわれの式より Ölender の式を導いて見る。

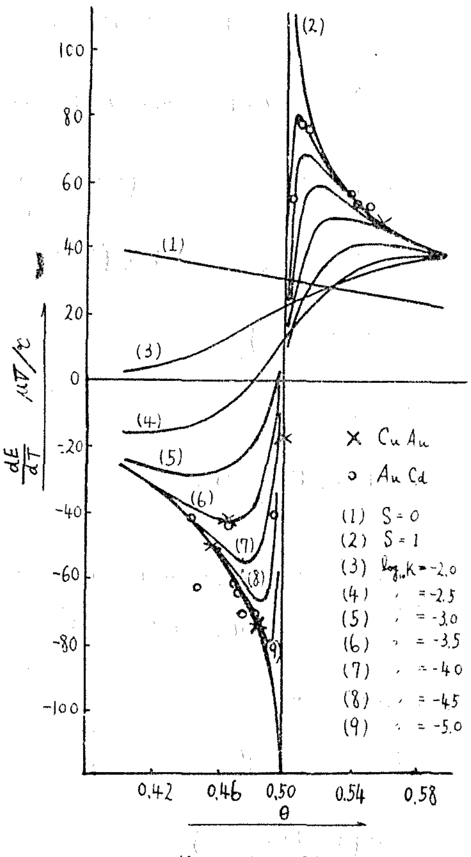
即ち $\frac{1}{2} \geqq \theta > 0$ なる時

(7)式及び(13)式において I, II, と云う sublattice を考えないで模型を簡略化して考えなほすと

註) $Cu/CuCl/Cu\text{-}Au$ を用ひている故 $n=1$ の値が出ている。

第 3 表

θ \ $\log_{10} K$	0	−2	−2.5	−3	−3.5	−4	−4.5	−5	$-\infty$
0.40	39.5	2.2	−14.9	−24.1	−25.2	−25.7	−25.6	−25.4	−25.0
0.42	37.4	3.9	−15.8	−26.4	−30.6	−31.9	−32.1	−32.1	−31.9
0.44	35.4	6.2	−14.9	−29.4	−36.5	−39.1	−39.9	−40.1	−40.2
0.46	33.4	10.7	−10.6	−29.4	−41.8	−47.5	−49.7	−50.4	−50.8
0.48	31.6	15.9	− 1.2	−20.3	−40.2	−55.1	−62.7	−65.8	−67.7
0.49	30.7	18.9	+ 5.2	− 8.6	−26.8	−48.9	−66.9	−76.7	−83.4
0.495	30.3	20.2	8.7	− 1.0	−13.2	−31.5	−55.3	−77.1	−98.7
0.50	29.9	21.7	12.3	+ 7.2	+ 4.3	+ 2.6	+ 1.6	+ 0.9	$\pm\infty$
0.505	29.4	23.1	15.9	15.4	21.6	36.4	58.0	78.5	+99.2
0.51	29.0	24.6	19.3	22.8	34.9	53.3	69.3	78.2	84.2
0.52	28.2	27.2	25.5	33.8	47.5	59.2	65.4	67.8	69.3
0.54	26.5	31.8	33.7	42.0	49.1	52.5	53.8	54.2	54.4
0.56	25.0	35.2	37.2	42.0	44.7	45.6	45.7	45.7	45.7
0.58	23.5	37.2	37.9	39.8	40.3	41.3	39.9	40.2	39.5
0.60	22.0	38.5	37.4	38.1	36.5	35.8	35.3	35.0	34.7



第 4 圖

$$[AA]=\frac{N}{2}x$$

$$[AB]=\frac{N}{2}(2\theta-2x)$$

$$[BB]=\frac{N}{2}(1-2\theta+x)$$

配示法は

$$W=\frac{[I\ II]!}{[AA]!\,[AB]!\,[BB]!}$$

故に合金の free energy は

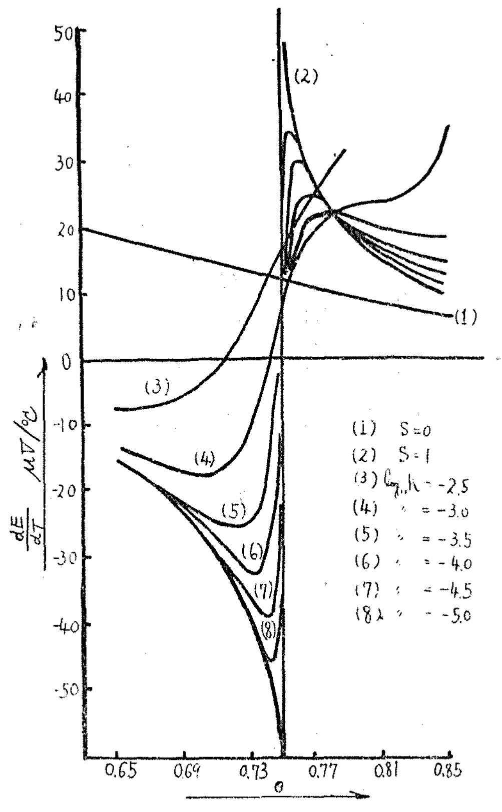
$$F=\frac{N}{2}x(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})+\frac{N}{2}(1-\theta)V_{BB}+\frac{N}{2}V_{AB}(2\theta)+\frac{N}{2}Tk\Big\{x\log x+(2\theta-2x)\log(2\theta-2x)+(1-2\theta+x)\log(1-2\theta+x)\Big\}$$

(18)式と同様にして $x=\theta^2(1-s^2)$ と置くと

$$F=\frac{N}{2}(V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB})\theta^2(1-s^2)$$

第 4 表

$\log_{10}K$ / θ	0	−2.5	− 3	−3.5	− 4	−4.5	− 5	−∞
0.65	18.5	− 7.0	−12.6	−14.6	−15.3	−15.5	−15.6	−15.5
0.67		− 7.1	−14.9	−17.8	−18.8	−19.1	−19.2	−19.2
0.69	θ=0.70 15.4	− 6.1	−16.9	−21.2	−22.8	−23.3	−23.5	−23.6
0.71		− 2.3	−17.2	−24.6	−27.4	−28.7	−29.0	−29.2
0.73		+ 5.9	−11.2	−24.5	−32.3	−35.8	−37.1	−37.8
0.74		11.2	− 3.3	−17.5	−30.0	−39.0	−45.8	−45.9
0.745		13.9	+ 1.7	− 8.6	−20.8	−34.3	−44.7	−53.5
0.75	12.4	16.5	6.9	+ 2.0	− 0.8	− 2.7	− 3.8	± ∞
0.755		19.0	11.9	11.5	+17.1	+26.2	+34.5	+42.1
0.76		21.2	15.4	17.7	24.0	29.7	32.7	34.6
0.77		28.4	20.2	22.2	25.0	26.4	27.0	27.2
0.79	θ=0.80 9.6	32.5	23.2	21.6	20.9	20.5	20.1	19.7
0.81		52.2	23.9	19.8	17.9	16.8	16.1	15.4
0.83			25.6	18.9	16.0	14.4	13.5	12.3
0.85	6.7		35.7	19.3	15.1	13.0	11.8	9.9



第 5 圖

$$+\frac{N}{2}(1-2\theta)V_{BB}+\frac{N}{2}V_{AB}(2\theta)$$

$$+\frac{N}{2}kT\Big\{\theta^2(1-s^2)\log\theta^2(1-s^2)$$

$$+2\Big(\theta-\theta^2(1-s^2)\Big)\log\Big((\theta-\theta^2(1-s^2)\Big)$$

$$+\Big(1-2\theta+\theta^2(1-s^2)\Big)\log\Big(1-2\theta$$

$$+\theta^2(1-s^2)\Big)\Big\}$$

$\frac{\partial F}{\partial s}=0$ と置くと

$$-\frac{V_{AA}+V_{BB}-2V_{AB}}{kT}$$

$$=\log\frac{\theta(1-s)\theta(1+s)\Big(1-\theta(1-s)\Big)\Big(1-\theta(1+s)\Big)}{2\theta\Big(1-\theta(1-s^2)\Big)^2}$$

今 $\theta(1-s)\theta(1+s)=a$

$$\Big(1-\theta(1-s)\Big)\Big(1-\theta(1+s)\Big)=b$$

$$2\theta\Big(1-\theta(1-s^2)\Big)=c$$

と置くとエントロピーの變化 ΔS は

$$\Delta S = -\frac{R}{2}\left[a\ log\ a + b\ log\ b + c\ log\ c\right]$$

$$\frac{ab}{c^2} = K$$

となり Ölender の式と全く一致する。

なお $\frac{1}{2} < \theta < 1$ に對しても同樣にして同樣の式が得られる。

§5 結　　論

固溶體合金の起電力の變化を求める目的で固溶體合金の起電力の温度係數の變化を統計力學的に導いた。その計算結果を實測値と比較した結果 AB type の固溶體については非常に良い一致が得られたが A_3B type の固溶體については實測値と大きな相違がありこの點なお研究の必要がある。

終りに臨み本研究に對し終始御指導を賜つた幸田成康教授に心からなる感謝を捧げるものである。

文　　献

1) A. Ölender : J. ame. chem. soc. 1932.

2) Weibke und Quadt : Zeitscrift. f. elektrochemie Bd 45. 1939. 720.

3) A. Ölender : Zeitscrift. Phys. chem. Abt A. 165. 1933. 65.