

固液平衡

1. 相平衡

外部より系に熱量 dq [J] と仕事 dw [J] が与えられる場合、熱力学第一法則より、系の内部エネルギーの微小変化量 dU [J] は、次式で表される。

$$dU = dq + dw \quad \cdots(1.1)$$

一定の圧力 p [Pa] において、系が外部に対して dw だけ仕事して系の体積が dV [m³] だけ増大した場合、上式は次式のようになる。

$$dU = dq - pdV \quad [dw = -pdV] \quad \cdots(1.2)$$

pV の全微分は、次式のようになる。

$$d(pV) = pdV + Vdp \quad \cdots(1.3)$$

定圧条件下の場合、上式は次式となる。

$$d(pV) = pdV \quad \cdots(1.4)$$

上式を dU の式に代入して pdV を消去すると、エンタルピー(enthalpy) H [J] の定義式を得る。

$$dU = dq - d(pV) \quad \cdots(1.5)$$

$$dq = dH \quad \cdots(1.6)$$

$$\boxed{H \equiv U + pV} \quad \cdots(1.7)$$

熱力学第二法則より、エントロピー(entropy)の微小変化量 dS [J/K] は、次式で表される。

$$dS \geq \frac{dq}{T} \quad \cdots(1.8)$$

dq の式を代入してエンタルピーの定義式を用いる。

$$dS \geq \frac{d(U + pV)}{T} \quad \cdots(1.9)$$

$$dH - TdS \leq 0 \quad \cdots(1.10)$$

TS の全微分は、次式のようになる。

$$d(TS) = TdS + SdT \quad \cdots(1.11)$$

定温条件下の場合、上式は次式となる。

$$d(TS) = TdS \quad \cdots(1.12)$$

$(dH - TdS)$ の式に代入すると、ギブズ自由エネルギー(Gibbs free energy) G [J] の定義式を得る。

$$dH - d(TS) \leq 0 \quad \cdots(1.13)$$

$$dG \leq 0 \quad \cdots(1.14)$$

$$\boxed{G \equiv H - TS} \quad \cdots(1.15)$$

ギブズ自由エネルギー G は、エンタルピー H から熱力学第二法則のために系外へ散逸するエネルギー TS を差し引いた分に相当する。残りのエネルギーは、仕事として利用することができる。

$dG \leq 0$ の条件より、系の自発的变化が起こる条件ならびに相平衡(phase equilibrium)が成り立つ条件は、定温および定圧条件下において次式で表される。

系の自発的变化 $dG < 0$ …(1.16)

相平衡条件 $dG = 0$ …(1.17)

2. 化学ポテンシャル

純物質の化学ポテンシャル(chemical potential) μ [J/mol]は、1 モルあたりのギブズ自由エネルギーで定義される。

$$\mu = \frac{G}{n} \quad \cdots(2.1)$$

ただし、 n は物質量[mol]。

ギブズ自由エネルギーの微小変化量 dG は、ギブズエネルギーの定義式($G=H-TS$)にエンタルピーの定義式($H=U+pV$)を用いて次式で表される。

$$dG = d(U + pV - TS) \quad \cdots(2.2)$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - SdT - TdS \quad \cdots(2.3)$$

系の内部エネルギーの微小変化量 dU は、熱力学第一法則の式に第二法則より導かれる式($dq=TdS$)と仕事の式($dw=-pdV$)を代入した次式で表される。

$$dU = TdS - pdV \quad \cdots(2.4)$$

dG の式に代入する。

$$dG = (TdS - pdV) + pdV + Vdp - SdT - TdS \quad \cdots(2.5)$$

$$\boxed{dG = Vdp - SdT} \quad \cdots(2.6)$$

圧力一定のとき、次式が導かれる。

$$dG = -SdT \quad \cdots(2.7)$$

上式を 1 モルあたりに書き換えると、化学ポテンシャルの定義式を用いて次式のようにになる。

$$d\mu = -S_m dT \quad \cdots(2.8)$$

ただし、 S_m はモルエントロピー[J/(mol·K)]。

温度一定のとき、次式が導かれる。

$$dG = Vdp \quad \cdots(2.9)$$

理想気体の状態方程式は、次式で与えられる。

$$pV = nRT \quad \cdots(2.10)$$

ただし、 R は気体定数[J/(mol·K)]。

上式を V について整理したものを dG の式に代入する。

$$dG = nRT \frac{dp}{p} \quad \cdots(2.11)$$

$$d\mu = RT d \ln p \quad \cdots(2.12)$$

dG の式から $d\mu$ の式への数式変換 $dp/p = d \ln p$ は、 $y = \ln p$ と置くことで導かれる。

$$y = \ln p \quad \cdots(2.13)$$

$$\frac{dy}{dp} = \frac{1}{p} \quad \cdots(2.14)$$

$$\frac{dp}{p} = d \ln p \quad \cdots(2.15)$$

$d\mu$ の式の両辺を積分すると、理想気体の化学ポテンシャル μ_G [J/mol] を得る。

$$\mu_G = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \cdots(2.16)$$

ただし、 μ° は基準状態の化学ポテンシャル[J/mol]。

上式より、純物質の気体の化学ポテンシャル μ_{G0} [J/mol] は、次式で表される。

$$\mu_{G0} = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_0}{p^\circ} \quad \cdots(2.17)$$

ただし、 p_0 は純物質の気体の圧力[Pa]。

实在気体の場合は、理想気体の状態方程式が成り立たない。そこで、 $d\mu$ の式の p をフガシティー f [Pa] に置き換えると、フガシティー(fugacity)の基本式を得る。

$$d\mu = RT d \ln f \quad \cdots(2.18)$$

$$f = \phi p \quad \cdots(2.19)$$

ただし、 ϕ はフガシティー係数[-]であり、理想気体の場合は 1 となる。

純物質が気液平衡状態にあるとき、純物質の液体の化学ポテンシャル μ_{L0} [J/mol] は、純物質の気体の化学ポテンシャル μ_{G0} に等しい。このとき、 μ_{G0} の式は次式で表される。

$$\mu_{L0} = \mu^\circ + RT \ln \frac{p_0}{p^\circ} \quad \cdots(2.20)$$

溶質が溶媒に溶解して混合物となっている場合、溶質に関する液体の化学ポテンシャル μ_L [J/mol] は、次式で表される。

$$\mu_L = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \cdots(2.21)$$

μ_{L0} の式と μ_L の式を辺々引き算する。

$$\mu_L = \mu_{L0} + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad \cdots(2.22)$$

理想溶液の場合、ラウールの法則(Raoult's law)が成り立つ。

$$p = xp_0 \quad \cdots(2.23)$$

ただし、 x は溶質のモル分率[-]。

μ_L の式に代入すると、理想溶液の化学ポテンシャルを得る。

$$\mu_L = \mu_{L0} + RT \ln x \quad \cdots(2.24)$$

实在溶液の場合、上式の x を活量(activity) a [-] に置き換えると、实在溶液の化学ポテンシャルを得る。

$$\mu_L = \mu_{L0} + RT \ln a \quad \cdots(2.25)$$

$$a = \gamma x \quad \cdots(2.26)$$

ただし、 γ は活量係数(activity coefficient)[-]であり、理想溶液の場合は 1 となる。

3. 融液系の固液平衡

3. 1 van't Hoff の式

融液が充填された管型容器を冷凍機中へゆっくりと降下させると、容器底部より固体が析出する。固液界面は、十分に攪拌されて平衡状態にあるものとする。このとき、液体、界面、固体の化学ポテンシャル μ_L 、 μ_{LS} 、 μ_S は、それぞれ次式のように表される。

$$\text{液体} : \mu_L = \mu_{L0} + RT \ln x \quad \cdots(3.1.1)$$

$$\text{界面} : \mu_{LS} = \mu_{L0} + RT \ln x^* \quad \cdots(3.1.2)$$

$$\text{固体} : \mu_S = \mu_{S0} + RT \ln z \quad \cdots(3.1.3)$$

ただし、 μ_{L0} と μ_{S0} は純物質の化学ポテンシャル[J/mol]、 x と z は溶質のモル分率[-] ($z \doteq 1$)、 x^* はモル基準の溶解度[-]、 R は気体定数[J/(mol·K)]、 T は温度[K]。

固液平衡状態のとき、次式のように導かれる。

$$\mu_{LS} = \mu_S \quad \cdots(3.1.4)$$

$$\mu_{L0} + RT \ln x^* = \mu_{S0} + RT \ln z \quad \cdots(3.1.5)$$

$$\ln \frac{x^*}{z} = \frac{\mu_{S0} - \mu_{L0}}{RT} \quad \cdots(3.1.6)$$

$$\ln \frac{x^*}{z} = \frac{-\Delta G_m}{RT} \quad [\Delta G_m \equiv \mu_{L0} - \mu_{S0}] \quad \cdots(3.1.7)$$

ただし、 ΔG_m は融解モルギブズエネルギー[J/mol]。

ΔG_m について、次式が成り立つ。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \cdots(3.1.8)$$

ただし、 ΔH_m は融解モルエンタルピー[J/mol]、 ΔS_m は融解モルエントロピー[J/(mol·K)]。

上式を $\ln(x^*/z)$ の式に代入して ΔG_m を消去すると、次式のようになる。

$$\ln \frac{x^*}{z} = \frac{-\Delta H_m}{RT} + \frac{\Delta S_m}{R} \quad \cdots(3.1.9)$$

ΔS_m について、定圧条件下かつ平衡状態の場合、次式が成り立つ。

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad \cdots(3.1.10)$$

ただし、 T_m は融点[K]。

上式を $\ln(x^*/z)$ の式に代入すると、理想系での van't Hoff 式を得る。

$$\ln \frac{x^*}{z} = \frac{-\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad \cdots(3.1.11)$$

非理想系の場合は、液相と固相の活量係数 γ^L と γ^C を用いて次式で表される。

$$\ln \frac{\gamma^L x^*}{\gamma^C z} = \frac{-\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \quad \cdots(3.1.12)$$

上の導出は、平衡温度における相変化過程にのみ着目している。より厳密には、相変化前後での顕熱のやりとり、すなわち純液体と純固体のモル熱容量差 ΔC_m [J/(mol·K)] を考慮する必要がある。

$$\frac{\gamma^L x^*}{\gamma^C z} = \left(\frac{T}{T_m}\right)^{\frac{\Delta C_m}{R}} \exp\left[\left(\frac{T-T_m}{RT}\right)\left(\frac{\Delta H_m}{T_m} - \Delta C_m\right)\right] \quad \dots(3.1.13)$$

上式より、液体組成 x^* が既知のときの固体組成 z を求めることができる。この式は、**固溶体系**(solid solution system)における固液平衡式に相当する。**単純共晶系**(simple eutectic system)の場合は、固相が純固体として得られることから、上の2式において $z=1$ と $\gamma^C=1$ をそれぞれ代入すると、次式を得る。

$$\ln \gamma^L x^* = \frac{-\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right) \quad \dots(3.1.14)$$

$$\gamma^L x^* = \left(\frac{T}{T_m}\right)^{\frac{\Delta C_m}{R}} \exp\left[\left(\frac{T-T_m}{RT}\right)\left(\frac{\Delta H_m}{T_m} - \Delta C_m\right)\right] \quad \dots(3.1.15)$$

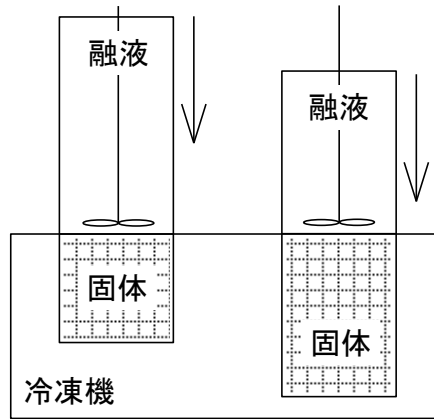


図 3. 1. 1 融液固化装置(Normal freezing) [文献 1]

3. 2 固液平衡計算

固溶体系の場合について、アセナフテン-アントラセン系の 101.3 kPa における固液平衡計算を行う。計算にあたっては理想溶液を仮定し、下表の物性値を用いる。

表 3. 2. 1 アセナフテンとアントラセンの物性値 [文献 2]

成分名	融点 T_m [K]	モル融解熱 ΔH_m [J/mol]	固液相間のモル熱容量差 ΔC_m [J/(mol·K)]
アセナフテン(成分 1)	368.15	20710.8	0
アントラセン(成分 2)	489.19	28827.8	0

固溶体系における理想系での固液平衡式は、液相と固相の活量係数 γ^L と γ^C を 1 とおいて次式で表される。

$$\frac{x^*}{z} = \left(\frac{T}{T_m}\right)^{\frac{\Delta C_m}{R}} \exp\left[\left(\frac{T-T_m}{RT}\right)\left(\frac{\Delta H_m}{T_m} - \Delta C_m\right)\right] \quad \dots(3.2.1)$$

上式にアセナフテン(成分 1)の物性値を代入すると、次式のようになる。

$$\frac{x_1}{z_1} = \left(\frac{T}{368.15}\right)^{\frac{0}{8.314}} \exp\left[\left(\frac{T-368.15}{8.314T}\right)\left(\frac{20710.8}{368.15} - 0\right)\right] \quad \cdots(3.2.2)$$

$$\frac{x_1}{z_1} = \exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] \quad \cdots(3.2.3)$$

同様にして、アントラセン(成分 2)の物性値を代入すると、次式のようになる。

$$\frac{x_2}{z_2} = \left(\frac{T}{489.19}\right)^{\frac{0}{8.314}} \exp\left[\left(\frac{T-489.19}{8.314T}\right)\left(\frac{28827.8}{489.19} - 0\right)\right] \quad \cdots(3.2.4)$$

$$\frac{x_2}{z_2} = \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] \quad \cdots(3.2.5)$$

液相側の平衡組成 x_1 と x_2 の和は 1 であることから、 x_1/z_1 と x_2/z_2 の式を用いて次式が導かれる。

$$\exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right]z_1 + \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]z_2 = 1 \quad \cdots(3.2.6)$$

固相側の平衡組成 z_1 と z_2 の和は 1 であることから、 z_2 を消去して整理すると、**固相線**(solidus line)を得る。

$$\exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right]z_1 + \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right](1-z_1) = 1 \quad \cdots(3.2.7)$$

$$\left[\exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] - \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]\right]z_1 = 1 - \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] \quad \cdots(3.2.8)$$

$$z_1 = \frac{1 - \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]}{\exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] - \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]} \quad \cdots(3.2.9)$$

$$z_1 = \frac{\left[1 - \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]\right] / \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]}{\left[\exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] - \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]\right] / \exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]} \quad \cdots(3.2.10)$$

$$z_1 = \frac{\exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right) - 7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] - 1} \quad \cdots(3.2.11)$$

$$z_1 = \frac{\exp\left[-7.088\left(1 - \frac{489.19}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[6.766\left(1 - \frac{368.15}{T}\right) - 7.088\left(1 - \frac{489.19}{T}\right)\right] - 1} \quad \cdots(3.2.12)$$

$$z_1 = \frac{\exp\left[\frac{(7.088)(489.19)}{T} - 7.088\right] - 1}{\exp\left[-\frac{(6.766)(368.15)}{T} + \frac{(7.088)(489.19)}{T} + (6.766 - 7.088)\right] - 1} \quad \cdots(3.2.13)$$

$$z_1 = \frac{\exp\left(\frac{3467.4}{T} - 7.088\right) - 1}{\exp\left(\frac{976.48}{T} - 0.322\right) - 1} \quad \cdots(3.2.14)$$

液相線(liquidus line)の導出について、固相側の平衡組成 z_1 と z_2 の和は 1 であることから、 x_1/z_1 と x_2/z_2 の式を用いて次式が導かれる。

$$\exp\left[-6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right]x_1 + \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]x_2 = 1 \quad \cdots(3.2.15)$$

液相側の平衡組成 x_1 と x_2 の和は 1 であることから、 x_2 を消去して整理すると、液相線を得る。

$$\exp\left[-6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right]x_1 + \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right](1-x_1) = 1 \quad \cdots(3.2.16)$$

$$\left[\exp\left[-6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] - \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]\right]x_1 = 1 - \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] \quad \cdots(3.2.17)$$

$$x_1 = \frac{1 - \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]}{\exp\left[-6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] - \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]} \quad \cdots(3.2.18)$$

$$x_1 = \frac{\left[1 - \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]\right] / \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]}{\left[\exp\left[-6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right)\right] - \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]\right] / \exp\left[-7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right]} \quad \cdots(3.2.19)$$

$$x_1 = \frac{\exp\left[7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[-6.766\left(\frac{T-368.15}{T}\right) + 7.088\left(\frac{T-489.19}{T}\right)\right] - 1} \quad \cdots(3.2.20)$$

$$x_1 = \frac{\exp\left[7.088\left(1 - \frac{489.19}{T}\right)\right] - 1}{\exp\left[-6.766\left(1 - \frac{368.15}{T}\right) + 7.088\left(1 - \frac{489.19}{T}\right)\right] - 1} \quad \cdots(3.2.21)$$

$$x_1 = \frac{\exp\left[7.088 - \frac{(7.088)(489.19)}{T}\right] - 1}{\exp\left[(-6.766 + 7.088) + \frac{(6.766)(368.15)}{T} - \frac{(7.088)(489.19)}{T}\right] - 1} \quad \cdots(3.2.22)$$

$$x_1 = \frac{\exp\left(7.088 - \frac{3467.4}{T}\right) - 1}{\exp\left(0.322 - \frac{976.48}{T}\right) - 1} \quad \dots(3.2.23)$$

固相線の式 z_1 と液相線の式 x_1 を用いると、任意の温度 T におけるアセナフテン(成分 1)の固液平衡組成(x_1, z_1)を計算することができる。また、固溶体系の相図が描かれる。

次に、単純共晶系の場合について、*o*-キシレン-*m*-キシレン系の 101.3 kPa における固液平衡計算を行う。計算にあたっては理想溶液を仮定し、下表の物性値を用いる。

表 3.2.2 *o*-キシレンと *m*-キシレンの物性値 [文献 2]

成分名	融点 T_m [K]	モル融解熱 ΔH_m [J/mol]	固液相間のモル熱容量差 ΔC_m [J/(mol·K)]
<i>o</i> -キシレン(成分 1)	247.41	13598	24.941
<i>m</i> -キシレン(成分 2)	224.15	11568.8	24.941

単純共晶系における理想系での固液平衡式は、液相と固相の活量係数を 1 とおいて次式で表される。

$$x^* = \left(\frac{T}{T_m}\right)^{\frac{\Delta C_m}{R}} \exp\left[\left(\frac{T - T_m}{RT}\right)\left(\frac{\Delta H_m}{T_m} - \Delta C_m\right)\right] \quad \dots(3.2.24)$$

上式に *o*-キシレン(成分 1)の物性値を代入すると、次式のようになる。

$$x_1 = \left(\frac{T}{247.41}\right)^{\frac{24.941}{8.314}} \exp\left[\left(\frac{T - 247.41}{8.314T}\right)\left(\frac{13598}{247.41} - 24.941\right)\right] \quad \dots(3.2.25)$$

$$x_1 = \left(\frac{T}{247.41}\right)^3 \exp\left[3.611\left(\frac{T - 247.41}{T}\right)\right] \quad \dots(3.2.26)$$

同様にして、*m*-キシレン(成分 2)の物性値を代入すると、次式のようになる。

$$x_2 = \left(\frac{T}{224.15}\right)^{\frac{24.941}{8.314}} \exp\left[\left(\frac{T - 224.15}{8.314T}\right)\left(\frac{11568.8}{224.15} - 24.941\right)\right] \quad \dots(3.2.27)$$

$$x_2 = \left(\frac{T}{224.15}\right)^3 \exp\left[3.208\left(\frac{T - 224.15}{T}\right)\right] \quad \dots(3.2.28)$$

共晶点(eutectic point, ユーテクトイック・ポイント)における温度と組成を求める。液相側の平衡組成 x_1 と x_2 の和は 1 であることから、 x_1 と x_2 の式を用いて次式が導かれる。

$$\left(\frac{T}{247.41}\right)^3 \exp\left[3.611\left(\frac{T - 247.41}{T}\right)\right] + \left(\frac{T}{224.15}\right)^3 \exp\left[3.208\left(\frac{T - 224.15}{T}\right)\right] = 1 \quad \dots(3.2.29)$$

試行錯誤法(エクセルソフトのソルバー機能)を用いると、共晶温度の数値解 $T_e=210.5$ K を得る。これを x_1 の式に代入すると、共晶組成 $x_1=0.327$ を得る。

o-キシレン(成分 1)の融点 $T_m=247.41$ K から共晶温度 $T_e=210.5$ K の範囲における固相線は、次式となる。

$$z_1 = 1 \quad \dots(3.2.30)$$

液相線は、 x_1 の式で与えられる。

m-キシレン(成分 2)の融点 $T_m=224.15$ K から共晶温度 $T_e=210.5$ K の範囲における固相線は、次式となる。

$$z_1 = 0 \quad \dots(3.2.31)$$

液相側の平衡組成 x_1 と x_2 の和は 1 であることから、 x_2 の式を用いて液相線を得る。

$$x_1 + \left(\frac{T}{224.15}\right)^3 \exp\left[3.208\left(\frac{T-224.15}{T}\right)\right] = 1 \quad \dots(3.2.32)$$

$$x_1 = 1 - \left(\frac{T}{224.15}\right)^3 \exp\left[3.208\left(\frac{T-224.15}{T}\right)\right] \quad \dots(3.2.33)$$

固相線の式 z_1 と液相線の式 x_1 を用いると、任意の温度 T における *o*-キシレン(成分 1)の固液平衡組成(x_1, z_1)を計算することができる。また、単純共晶系の相図が描かれる。

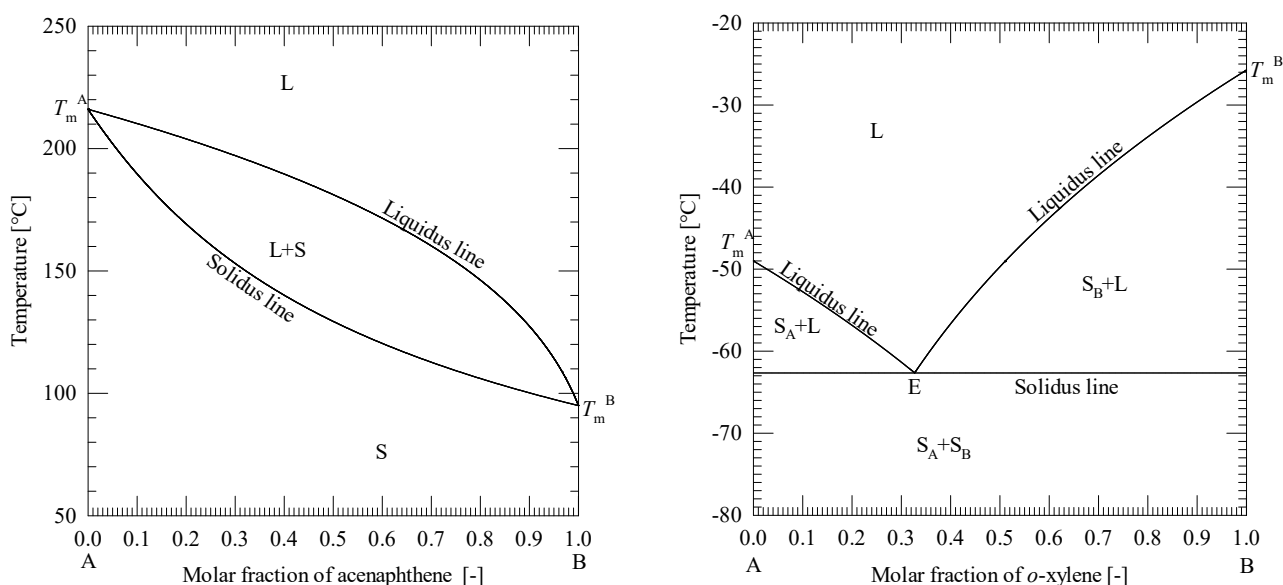


図 3.2.1 固液平衡計算の結果

(左) 固溶体系 (アセナフテンーアントラセン系)

(右) 単純共晶系 (*o*-キシレンー*m*-キシレン系)

3. 3 固液平衡相図の読み方 [文献 3]

①単純共晶系相図 (3 成分系) この系で析出する固体は、純粋な A(S_A)、純粋な B(S_B)、純粋な A と B の固体混合物(S_A+S_B)のいずれかである。純粋成分の固体混合物を共晶という。もし固体が粒状であるならば、粒子のひと粒ひと粒が、A または B のいずれかの成分のみからなる。X 軸の値は、成分 B の組成を表す。成分 A の組成は、読み取った B の組成を 1 から引いた値となる。Y 軸の T_m^A と T_m^B は、それぞれ純粋 A と B の融点を表す。このことは、 $X=0$ のとき A の組成が 100%、 $X=1.0$ のとき B の組成が 100%

であることから理解される。図中のLは液相、Sは固相を表す。AとBの混合液体の状態にある点X(35°C、A20%・B80%)から冷却していくと、点Cを越えた辺りで固体Bが出現する。このときの固体Bの組成は点Zcで示され、B100%が得られる。さらに点M(-50°C)へ向かって冷却してゆくと、液体組成は液相線に沿って点C→Y'→Yの順に推移し、それと同時に固体組成は点Zc→Z'→Zの順に推移する。点M(-50°C)の時点で、液体Y(A50%・B50%)と固体Z(B100%)が共存した状態となる。なお、固体B100%は、あくまで理想的な条件の下で固体が析出した場合の値である。工業的には、固体中に不純物や母液が取り込まれるため、純度100%にはならない。点Eを共晶点(eutectic point, ユーテクトイック・ポイント)という。この点では、固体A、固体B、AとBの混合液体の3相が共存する。共晶点以降は、固体Aと固体Bが同時に析出する。また、共晶点の真上から温度を下げた場合に限り、固相(S_A+S_B)へ直に到達する。

共晶点の自由度(degree of freedom)Fについて考える。ある系の平衡条件を成分の数Cと相の数Pで規定したものを相律(phase rule)といい、次式で表される。

$$F = C - P + 2 \quad \cdots(3.3.1)$$

図に示された相図の場合、成分数Cは2、相の数Pは3であることから、いったんは自由度F=2-3+2=1と求められる。しかし、温度と組成の二次元で表されたこの相図は、もとの温度-組成-圧力の三次元相図から圧力一定の下で平面上に切り出されたものであることから、その時点で自由度を一つ失っている。したがって、この場合の自由度Fは0となる。このことから、共晶点は、温度・圧力・組成の各条件に依存しない固有の値であることが分かる。

点Xの原料液体F[mol](成分Bのモル分率x_F=0.8)を冷却して点Mに達したときの固液混合物M[mol](x_M=0.8)を得たときの物質収支は、次式で表される。

$$\text{全物質収支: } F = M \quad \cdots(3.3.2)$$

$$\text{B成分収支: } Fx_F = Mx_M \quad \cdots(3.3.3)$$

固液混合物Mは、点Yの液体L[mol](x_L=0.5)と点Zの固体S[mol](x_Z=1.0)よりなることから、次の収支式が成り立つ。

$$\text{全物質収支: } M = L + S \quad \cdots(3.3.4)$$

$$\text{B成分収支: } Mx_M = Lx_L + Sx_Z \quad \cdots(3.3.5)$$

Mを定数とみなして連立方程式を解くと、液体モルL[mol]と固体モルS[mol]を得る。

$$L = M \frac{x_Z - x_M}{x_Z - x_L} \quad \cdots(3.3.6)$$

$$S = M \frac{x_M - x_L}{x_Z - x_L} \quad \cdots(3.3.7)$$

上の2式よりMを消去すると、次式が導かれる。

$$L(x_M - x_L) = S(x_Z - x_M) \quad \cdots(3.3.8)$$

これら3式を、てこの原理(lever rule)という。(最後の式が覚えやすい。うでの長さ(線分の長さ)と重さ(モル)の積で表されている。)いま点Xで与えられる原料液体が100molのとき、液体モルL[mol]と固体モルS[mol]は、それぞれ次式のようにして求められる。

$$M = F = 100 \text{ mol} \quad \cdots(3.3.9)$$

$$L = M \frac{x_Z - x_M}{x_Z - x_L} = 100 \times \frac{1.0 - 0.8}{1.0 - 0.5} = 40 \text{ mol} \quad \cdots(3.3.10)$$

$$S = M - L = 100 - 40 = 60 \text{ mol} \quad \dots(3.3.3.11)$$

②固溶体系相図(3成分系) この系で析出する固体は、成分AとBが混ざり合った固体化合物(S)である。これを固溶体(solid solution)という。もし固体が粒状であるならば、粒子のひと粒ひと粒が、AとBの両方を含んでいる。AとBの混合液体からなる点X(330°C、A32%・B68%)から冷却していくと、点Cを越えた辺りで固体Zcが出現する。さらに点M1(140°C)へ向かって冷却してゆくと、液体組成は液相線に沿って点Cから点Y1へ推移し、固体組成は点Zcから点Z1へ推移する。点M1の時点で、XよりもBに富む液体Y1とAに富む固体Z1が共存した状態となる。固液分離した液体Y1を点M2まで冷却すると、Y1よりもBに富む液体Y2(A4%・B96%)が得られる。同じ2回の再結晶操作であれば、点M1とM2をもっと低温まで冷却した方が、より高純度のBが得られる。しかしその反面、冷却を進めると同時に固体が析出して液体の量が減少するので、液体側Bの収量が減少する。かといってあまり冷却しないと、所定純度のBを含む液体が得られるまでに必要となる再結晶の回数が増大する。一方、分離後の固体Z1やZ2にもまだ原料の成分が含まれている。そこで、これらの固体に含まれるAを固体側へ、Bを液体側へ濃縮することで、さらに分離を進める。たとえば固体Z1の場合、最初の温度である点X'まで加熱融解した後、点M'まで冷却することで、固体Z1よりもAに富む固体Z'とBに富む液体Y'が得られる。固体Z'に対してもう一度同じ操作を繰り返すと、さらに分離が進んだ固体Z''(A94%・B6%)と液体Y''が得られる。こうして最終的には、固溶体中の成分AとBをほぼ完全に分離することができる。(分離段が細くなるので、有限の分離回数では純度100%にはならない。)

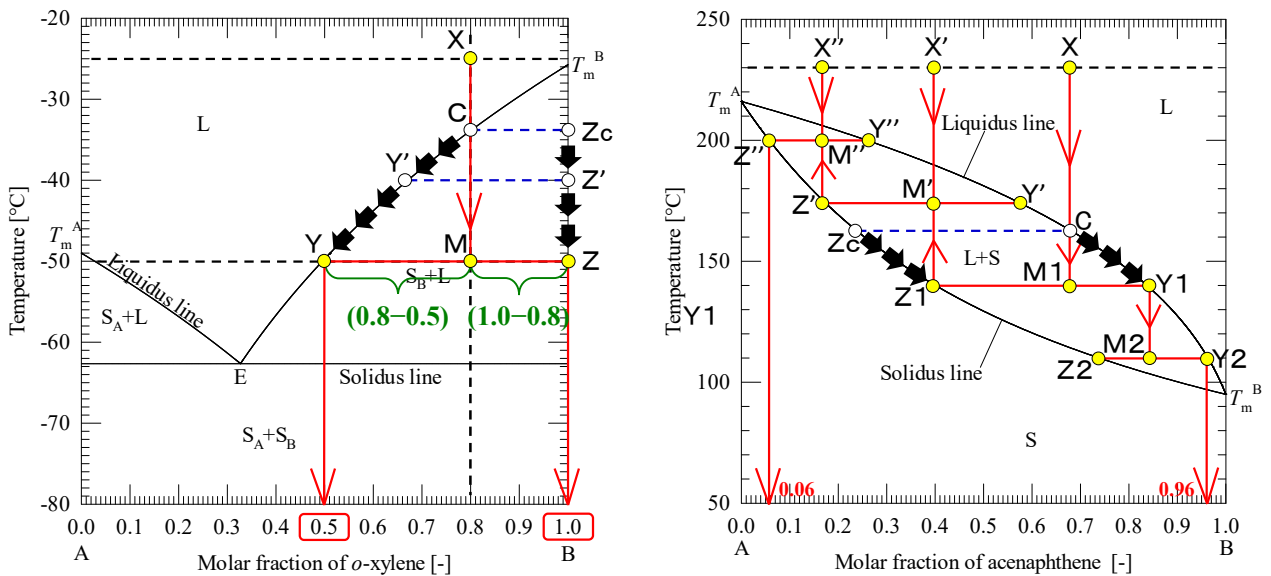


図 3.3.1 2成分系相図の例
 (左)単純共晶系(o-キシレン-m-キシレン系)
 (右)固溶体系(アセナフテン-アントラセン系)

4. 溶液系の固液平衡

4. 1 溶解度の温度依存性

所定量の溶媒または溶液に最大限溶解する溶質量を**溶解度(solubility)**という。溶解度の単位には、溶媒基準[kg-溶質/kg-溶媒]、溶液基準[kg-溶質/kg-溶液]、モル分率あるいは質量分率[-]がある。単位中の分母は、質量基準に加えて、体積基準もよく用いられる。溶解度の温度依存性を図上で表したものを**溶解度曲線(solubility curve)**という。多くの場合、温度上昇に伴い溶解度は増大するが、硫酸ナトリウム無水塩のように例外もある。

無機塩や有機物の溶液系におけるモル分率基準溶解度 x^* は、van't Hoff の式をもとに次式で表される。

$$\ln \frac{\gamma_1 x_1^*}{\gamma_2 x_2^*} = -\frac{\Delta H_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots(4.1.1)$$

ただし、 γ_1 および γ_2 は温度 T_1 および T_2 における活量係数[-]、 x_1^* および x_2^* は温度 T_1 および T_2 におけるモル分率基準の溶解度[-]、 ΔH_d は溶解モルエンタルピー[J/mol]。

比較的狭い温度範囲では、近似的に理想溶液条件が成り立つと見なせることから、上式は次式のように書き換えられる。

$$\ln \frac{x_1^*}{x_2^*} = -\frac{\Delta H_d}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots(4.1.2)$$

上式において、基準温度 T_2 とそれに対応する溶解度 x_2^* を既知の定数とみなし、 T_1 と x_1^* をそれぞれ変数 T と x^* に置き換えると、上式は次式のように書き換えられる。

$$\ln x^* - \ln x_2^* = -\left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T_2} \quad \cdots(4.1.3)$$

$$\ln x^* = A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \cdots(4.1.4)$$

$$A = \ln x_2^* + \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T_2} \quad \cdots(4.1.5)$$

$\ln x^*$ を $1/T$ に対して点綴することで(**van't Hoff プロット**)、傾きより溶解モルエンタルピー $-\Delta H_d$ を、切片より定数 A をそれぞれ求めることができる。

モル分率基準の溶解度 x^* [mol-溶質/mol-溶液] は、以下の手順で質量分率基準の溶解度 w_0^* [kg-溶質/kg-溶液] または w^* [kg-溶質/kg-溶媒] に変換することができる。

溶液基準の溶解度 w_0^* [kg-溶質/kg-溶液] は、次式のようにして導かれる。

$$x^* \frac{[\text{mol-溶質}/\{(\text{mol-溶質})+(\text{mol-溶媒})\}]}{\times} \frac{[(m_A/M_A)+(m_B/M_B)]/(m_A+m_B)}{[\{(\text{mol-溶質})+(\text{mol-溶媒})\}/\text{kg-溶液}]} \times M_A \frac{[\text{kg-溶質}/\text{mol-溶質}]}{=} w_0^* \frac{[\text{kg-溶質}/\text{kg-溶液}]}{}$$

$$w_0^* = x^* \left[\frac{m_A + m_B (M_A/M_B)}{m_A + m_B} \right] \quad \cdots(4.1.6)$$

溶媒基準の溶解度 w^* [kg-溶質/kg-溶媒] は、次式のようにして導かれる。

$$x^* \frac{[\text{mol-溶質}/\{(\text{mol-溶質})+(\text{mol-溶媒})\}]}{\times} \frac{[(m_A/M_A)+(m_B/M_B)]/m_B}{[\{(\text{mol-溶質})+(\text{mol-溶媒})\}/\text{kg-溶媒}]} \times M_A \frac{[\text{kg-溶質}/\text{mol-溶質}]}{=} w^* \frac{[\text{kg-溶質}/\text{kg-溶媒}]}{}$$

$$w^* = x^* \left[\frac{m_A}{m_B} + \frac{M_A}{M_B} \right] \quad \cdots(4.1.7)$$

ただし、 m は質量[kg]、 M はモル質量[kg/mol]、添え字 A は溶質、添え字 B は溶媒。

上式を $\ln x^*$ の式に代入して x^* を消去すると、質量分率基準の van't Hoff 式を得る。

$$\ln \frac{w^*}{(m_A/m_B) + (M_A/M_B)} = A_m - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \cdots(4.1.8)$$

$$\ln w^* - \ln[(m_A/m_B) + (M_A/M_B)] = A_m - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \quad \cdots(4.1.9)$$

$$\boxed{\ln w^* = A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T}} \quad [A = A_m + \ln[(m_A/m_B) + (M_A/M_B)]] \quad \cdots(4.1.10)$$

van't Hoff 式その他、たとえば次の実験式が知られている。 [文献 4]

$$m^* = a + bT + cT^2 \quad \cdots(4.1.11)$$

$$x^* = a + \frac{b}{T} + c \ln T \quad \cdots(4.1.12)$$

ただし、 m^* は質量基準の飽和モル濃度 [mol/kg]、 a, b, c は定数 [—]。

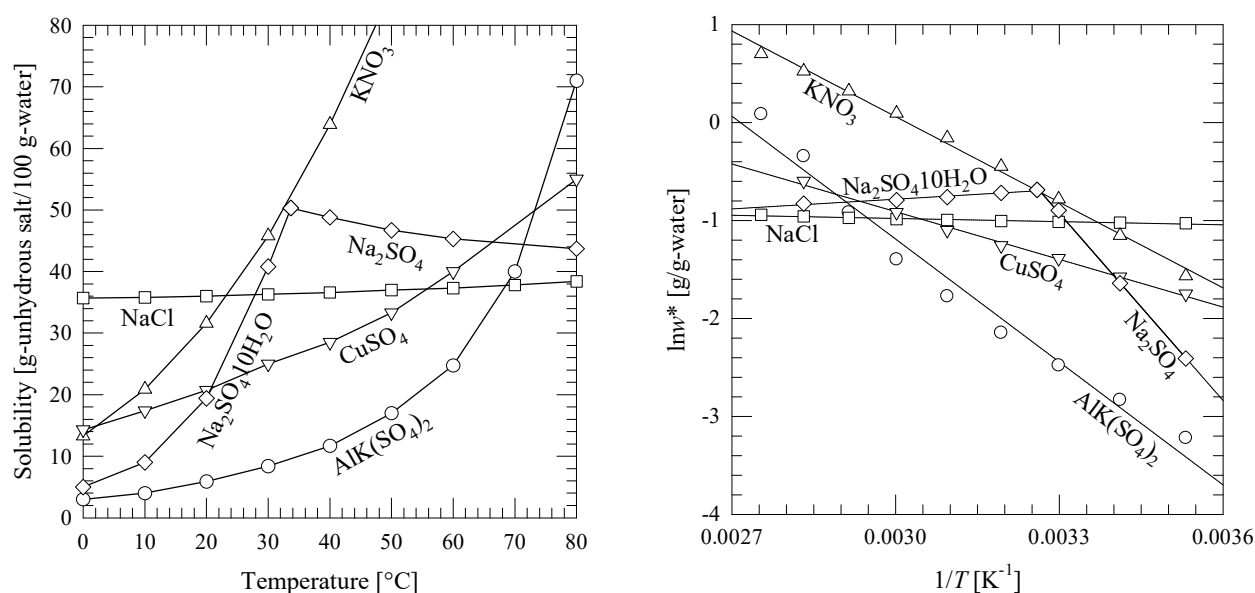


図 4.1.1 溶解度曲線と van't Hoff プロットの例

4. 2 溶解度の測定法 [文献 5]

ビーカーに適量の溶媒を注ぎ、そこへ過剰量の試料粉体を投入する。仕込みの溶媒量と粉体重量は、測定しなくてよい。試料粉体は、予めふるい分けしておき、溶解性の高い小粒径のものから順次溶解させることが望ましい。次に、測定温度に設定された恒温槽内に試料溶液が含まれたビーカーを浸漬させ、マグネチックスターラーや攪拌機を用いて試料粉体を攪拌溶解させる。試料溶解の所要時間は、導電率計を用いて見積もることができる。すなわち、試料粉体の溶解が進むにつれ導電率が上昇するので、導電率の値が一定となった時点が溶解操作終了の目安となる。導電率計を利用できない場合は、数時間程度以上の溶解を目安とする。溶解操作後、試料の溶け残りがあることを確認する。万一、試料が完全に溶解していた場合は、溶解度に達していない可能性があるため、試料粉体を追加してさらに溶解させる。

続いて、上澄み液をろ過する。ろ液を適当量採取したものを蒸発皿へ移し、重量を測定する(w_1 [g])。なお、空の蒸発皿の重量も事前に測定しておく(w_0 [g])。その後、ガスバーナーやホットプレートを用いて蒸発乾固操作を行う。ただし、水和物や有機物の場合は、低温の恒温乾燥機や真空乾燥機を用いる。蒸発乾固後、析出物を含む蒸発皿の重量を測定する(w_2 [g])。重量測定データより、試料粉体の飽和溶解量($w_2 - w_0$)[g]、溶媒量($w_1 - w_2$)[g]、溶液量($w_1 - w_0$)[g]をそれぞれ求める。

質量基準の溶解度 w^* [g-溶質/g-溶媒]と w_0^* [g-溶質/g-溶液]は、それぞれ次式で表される。

$$w^* = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_2} \quad [\text{g-溶質/g-溶媒}] \quad \cdots(4.2.1)$$

$$w_0^* = \frac{w_2 - w_0}{(w_2 - w_0) + (w_1 - w_2)} \quad \cdots(4.2.2)$$

$$w_0^* = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} \quad [\text{g-溶質/g-溶液}] \quad \cdots(4.2.3)$$

上式の比をとると、質量基準での基準変更式が導かれる。

$$\frac{w^*}{w_0^*} = \left(\frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_2} \right) / \left(\frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} \right) \quad \cdots(4.2.4)$$

$$w^* = \left(\frac{w_1 - w_0}{w_1 - w_2} \right) w_0^* \quad \cdots(4.2.5)$$

モル基準の溶解度 x^* [mol-溶質/mol-溶媒]と x_0^* [mol-溶質/mol-溶液]は、それぞれ次式で表される。

$$x^* = \frac{(w_2 - w_0)/M_A}{(w_1 - w_2)/M_B} \quad \cdots(4.2.6)$$

$$x^* = \left(\frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_2} \right) \frac{M_B}{M_A} \quad [\text{mol-溶質/mol-溶媒}] \quad \cdots(4.2.7)$$

$$x_0^* = \frac{(w_2 - w_0)/M_A}{(w_2 - w_0)/M_A + (w_1 - w_2)/M_B} \quad [\text{mol-溶質/mol-溶液}] \quad \cdots(4.2.8)$$

ただし、 M_A は試料粉体のモル質量[g/mol]、 M_B は溶媒のモル質量[g/mol]。

上式の比をとると、モル基準での基準変更式が導かれる。

$$\frac{x^*}{x_0^*} = \frac{(w_2 - w_0)/M_A}{(w_1 - w_2)/M_B} / \left[\frac{(w_2 - w_0)/M_A}{(w_2 - w_0)/M_A + (w_1 - w_2)/M_B} \right] \quad \cdots(4.2.9)$$

$$\frac{x^*}{x_0^*} = \frac{(w_2 - w_0)/M_A + (w_1 - w_2)/M_B}{(w_1 - w_2)/M_B} \quad \cdots(4.2.10)$$

$$\frac{x^*}{x_0^*} = \left(\frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_2} \right) \frac{M_B}{M_A} + 1 \quad \cdots(4.2.11)$$

$$x^* = \left(\frac{w^* M_B}{M_A} + 1 \right) x_0^* \quad \cdots(4.2.12)$$

モル濃度 C^* [mol-溶質/m³-溶液]は、次式のように導かれる。

$$C^* = \frac{(w_2 - w_0)/M_A}{(w_1 - w_0)/\rho_{\text{soln}}} \quad \cdots(4.2.13)$$

$$C^* = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_0} \left(\frac{\rho_{\text{soln}}}{M_A} \right) \quad \cdots(4.2.14)$$

$$\boxed{C^* = \frac{\rho_{\text{soln}} w_0^*}{M_A}} \quad [\text{mol-溶質}/\text{m}^3\text{-溶液}] \quad \cdots(4.2.15)$$

ただし、 ρ_{soln} は飽和溶液の密度 $[\text{kg}/\text{m}^3]$ 。

質量モル濃度 m^* $[\text{mol-溶質}/\text{g-溶媒}]$ は、次式のように導かれる。

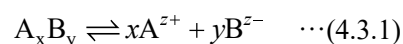
$$m^* = \frac{(w_2 - w_0)/M_A}{w_1 - w_2} \quad \cdots(4.2.16)$$

$$m^* = \frac{w_2 - w_0}{w_1 - w_2} \left(\frac{1}{M_A} \right) \quad \cdots(4.2.17)$$

$$\boxed{m^* = \frac{w^*}{M_A}} \quad [\text{mol-溶質}/\text{g-溶媒}] \quad \cdots(4.2.18)$$

4. 3 電解質水溶液の溶解度 [文献 6]

炭酸カルシウムや硫酸バリウムなどの難溶性塩に代表される希薄な電解質水溶液の溶解度は、**溶解度積(solubility product)**を用いて表される。化学式 A_xB_y で表される難溶性塩の溶解平衡を考える。



難溶性塩 A_xB_y の溶解度が C^* のとき、A および B のイオン種の飽和濃度は、それぞれ次式で表される。

$$C_+^* = xC^* \quad \cdots(4.3.2)$$

$$C_-^* = yC^* \quad \cdots(4.3.3)$$

このときの溶解度積 K_{sp} と溶解度 C^* は、それぞれ次式で表される。

$$K_{\text{sp}} = (C_+^*)^x (C_-^*)^y = x^x y^y (C^*)^{x+y} \quad \cdots(4.3.4)$$

$$\boxed{C^* = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}} \quad \cdots(4.3.5)$$

濃厚な電解質水溶液の場合は、非理想溶液として扱う。濃度 C の代わりに活量 a を用いると、活量積 $K_{\text{sp},a}$ は次式のように導かれる。

$$K_{\text{sp},a} = (a_+^*)^x (a_-^*)^y = (\gamma_+^* C_+^*)^x (\gamma_-^* C_-^*)^y = (\gamma_{\pm}^*)^{x+y} K_{\text{sp}} \quad \cdots(4.3.6)$$

ただし、 γ_{\pm}^* は平均活量係数 $[-]$ 。

C^* の式を用いて K_{sp} を消去すると、濃厚な電解質水溶液の溶解度 C^* は次式のように導かれる。

$$K_{\text{sp},a} = (\gamma_{\pm}^*)^{x+y} [x^x y^y (C^*)^{x+y}] \quad \cdots(4.3.7)$$

$$\boxed{C^* = \left(\frac{\gamma_{\pm}^* K_{\text{sp},a}}{x^x y^y} \right)^{\frac{1}{x+y}}} \quad \cdots(4.3.8)$$

平均イオン活量係数 γ_{\pm}^* の推算式について、希薄な単一電解質系水溶液で成り立つ **Debye-Hückel の式** が有名である。

$$\log \gamma_{\pm}^* = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \quad \cdots(4.3.9)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i z_i^2 \quad \cdots(4.3.10)$$

ただし、 A と B は定数、 a はイオンサイズパラメーター[cm]、 m_i はイオン種 i の質量モル濃度[kg/mol]、 z_+ と z_- は陽イオンと陰イオンの電荷数、 I はイオン強度。

十分に希薄な溶液では $Ba\sqrt{I} \ll 1$ で成り立つことから、**Debye-Hückel の極限則**が導かれる。

$$\log \gamma_{\pm}^* = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad \cdots(4.3.11)$$

活量係数の推算式には、上記のほか、Debye-Hückel 式を濃厚な単一電解質系水溶液系に拡張した Pitzer-Debye-Hückel 式 [文献 7]、Pitzer-Debye-Hückel 式にイオン種や分子種の相互作用項を含む NRTL(Non-Random Two Liquid)式を加えた Chen らの電解質 NRTL 式 [文献 8]、Chen らの電解質 NRTL 式を修正して多成分系の電解質水溶液における平均イオン活量係数を推算できるようにした前田・倉持らの修正電解質 NRTL 式などがある。 [文献 9-11]

4. 4 溶解度の粒径依存性 [文献 12]

結晶核を球と仮定するとき、均一核発生前後における系の自由エネルギー変化 ΔG [J] は、表面自由エネルギーと体積自由エネルギーの和で表される。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad \cdots(4.4.1)$$

ただし、 r は結晶核の半径[m]、 γ は界面張力[J/m²]、 ΔG_V は体積自由エネルギー[J/m³]。

上式を r で微分すると、次式のように導かれる。

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r \gamma + 4\pi r^2 \Delta G_V \quad \cdots(4.4.2)$$

液相と固相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ [J/mol] を用いると、 ΔG_V は次式で表される。

$$\Delta G_V = -\frac{|\Delta\mu|}{\nu N_A} \quad \cdots(4.4.3)$$

$$\Delta\mu = RT \ln S \quad \cdots(4.4.4)$$

ただし、 ν は分子体積[m³/#]、 N_A はアボガドロ数[#/mol]、 R は気体定数[J/(K·mol)]、 S は過飽和度[-]、 T は温度[K]。

上式を ΔG_V の式に代入する。過飽和状態($S > 1$)のとき、次式のように導かれる。

$$\Delta G_V = -\frac{RT \ln S}{\nu N_A} \quad \cdots(4.4.5)$$

$$\Delta G_V = -\frac{RT}{\nu N_A} \ln \frac{C}{C^*} \quad \cdots(4.4.6)$$

ΔG の微分式に代入して得られる式を 0 と置いて整理すると、溶解度の粒径依存性を表す **Gibbs-Thomson** の式を得る。

$$8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \left(-\frac{RT}{\nu N_A} \ln \frac{C}{C^*} \right) = 0 \quad \cdots(4.4.7)$$

$$2\gamma - \frac{RT}{\nu N_A} \ln \frac{C}{C^*} = 0 \quad \cdots(4.4.8)$$

$$\ln \frac{C}{C^*} = \frac{2\nu N_A \gamma}{RT} \quad \cdots(4.4.9)$$

$$\boxed{\ln \frac{C}{C^*} = \frac{2M\gamma}{RT\rho_c r}} \quad (\text{易溶性塩系}) \quad \cdots(4.4.10)$$

$$\nu N_A = \frac{M}{\rho_c} \quad \cdots(4.4.11)$$

ただし、 M はモル質量[kg/mol]、 ρ_c は固体密度[kg/m³]。

難溶性塩の希薄な電解質水溶液の場合、 $\ln(C/C^*)$ の式は、**イオン積**(ion product) IP と溶解度積 K_{sp} を用いて次式で表される。

$$\ln \frac{IP}{K_{sp}} = \frac{2M\gamma}{RT\rho_c r} \quad \cdots(4.4.12)$$

難溶性塩 A_xB_y の溶解平衡式において、水溶液中における A_xB_y の濃度が C [mol/m³] のとき、 A および B のイオン濃度 C_+ および C_- [mol/m³] は、それぞれ次式で表される。

$$C_+ = xC \quad \cdots(4.4.13)$$

$$C_- = yC \quad \cdots(4.4.14)$$

このときのイオン濃度積 IP は、次式で表される。

$$IP = (C_+)^x (C_-)^y = x^x y^y C^{x+y} = x^x y^y C^v \quad \cdots(4.4.15)$$

$$v = x + y \quad \cdots(4.4.16)$$

溶解度積の式についても同様にすると、次式が導かれる。

$$K_{sp} = (C_+^*)^x (C_-^*)^y = x^x y^y (C^*)^{x+y} = x^x y^y (C^*)^v \quad \cdots(4.4.17)$$

IP の式との比をとると、次式が導かれる。

$$\frac{IP}{K_{sp}} = \left(\frac{C}{C^*} \right)^v \quad [v = x + y] \quad \cdots(4.4.18)$$

上式を $\ln(IP/K_{sp})$ の式に代入して左辺を消去すると、難溶性塩系における **Gibbs-Thomson** の式が導かれる。

$$\boxed{\ln \frac{C}{C^*} = \frac{2M\gamma}{\nu RT\rho_c r}} \quad (\text{難溶性塩系}) \quad \cdots(4.4.19)$$

易溶性塩の塩化カリウム ($\gamma = 25 \text{ mJ/m}^2$) と難溶性塩の硫酸バリウム ($\gamma = 130 \text{ mJ/m}^2$) に対する計算例を以下に示す。塩化カリウムについては易溶性塩系の式を、硫酸バリウムについては難溶性塩系の式を用いた。通常の溶解度では、相対濃度比 C/C^* が 1 となる。いずれも粒径がナノオーダーになると、溶解度が急激に増大する。その傾向は、難溶性塩系において顕著となる。

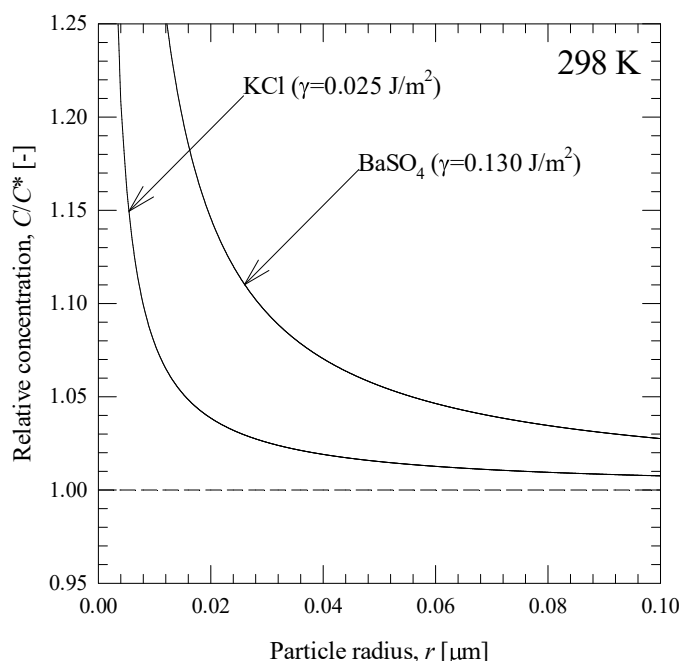
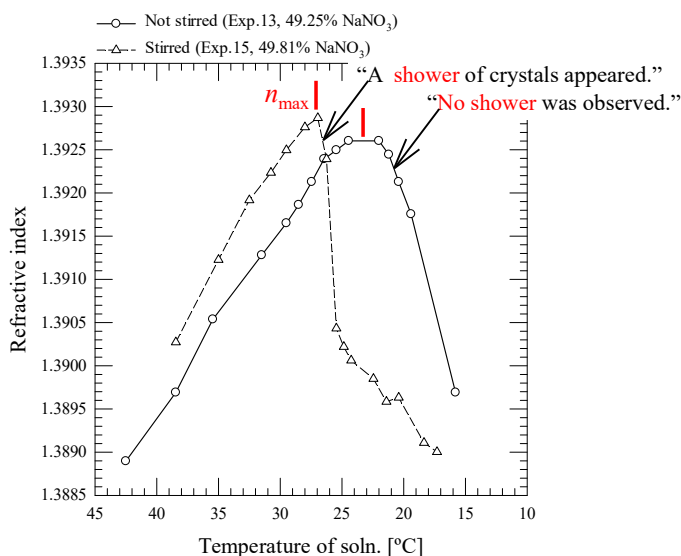


図 4. 4. 1 溶解度の粒径依存性 [文献 13]

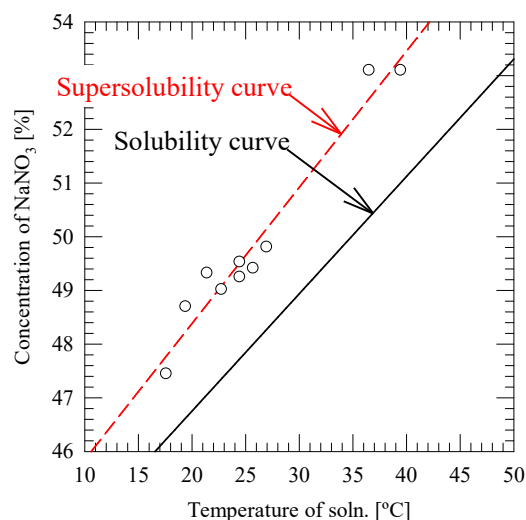
5. 過溶解度

5. 1 準安定域と過飽和度

結晶を析出させるには、溶質濃度を溶解度よりも高くして溶液を過飽和状態にする必要がある。過飽和状態にするための手法としては、温度や圧力のエネルギー投入、貧溶媒や沈殿剤の添加がある。なお、原料を追加で投入しても過飽和状態にはならない。その方法だと、溶質濃度が増大するのは、溶解度までである。溶解度にある飽和水溶液を冷却して過飽和状態とした後、結晶の析出が認められるまでにはある一定の時間がかかる。溶解度から結晶核の自然発生が起こるまでの緩衝領域を準安定域(meta-stable zone)という。準安定域の存在は、1897年に Ostwald が予想し、1906年に Miers(マイアース)が実験的に確かめている。Miers は、硝酸ナトリウムの発核現象を屈折率計と目視で観測した結果、屈折率の極大値を少し越えたあたりの溶液温度で溶液の急速な白濁化現象(shower 現象)を攪拌条件下で認めている。種々の硝酸ナトリウム濃度に対する最大屈折率とそのときの溶液温度が Miers の論文に記載されており、それらをプロットしていくと、近似直線を引くことができる。Miers は、これを過溶解度曲線(supersolubility curve)と呼んだ。溶解度曲線との位置関係より準安定域の存在が示されること、さらには過溶解度曲線と溶解度曲線がほぼ平行になっていることが分かる。



(左) 図 5. 1. 1 測定温度の変化に対する屈折率挙動 [文献 14]



(右) 図 5. 1. 2 最大屈折率を与える溶液温度と溶質濃度の関係

溶解度－過溶解度線図(solubility-supersolubility diagram)の概略を以下に示す。図中の点 A から溶液を冷却していくと点 B で溶解度に達し、この点を越えると過飽和状態となる。溶解度曲線と過溶解度曲線の間に挟まれた領域を準安定域(meta-stable zone)という。この領域では、結晶核の自然発生は起こらずに、種晶やすでに生成させた結晶の成長が進む。溶液をさらに冷却していくと、点 C を越えた辺りで結晶核の自然発生が起こる。冷却のほか、加熱や減圧による蒸発によっても結晶核の自然発生が起こる。加熱による蒸発の場合は、点 A の段階で溶液がすでに沸騰の状態にあると考える。この場合、加熱のエネルギーは、蒸発に必要なエネルギー、すなわち蒸発潜熱(latent heat of vaporization)に消費されるため、溶液温度一定のまま溶質の濃縮が進む。一方、減圧による蒸発の場合は、冷却も同時に起こる。これは、溶液の蒸発時に蒸発潜熱(気化熱)が奪われるが、それを補うだけの加熱が外部からなされないためである。

結晶化の定量的な推進力は、過飽和度(supersaturation)で定義される。

$$\Delta C = C - C^* \quad \cdots(5.1.1)$$

$$S = \frac{C}{C^*} \quad \cdots(5.1.2)$$

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} = S - 1 \quad \cdots(5.1.3)$$

$$\Delta T = T^* - T \quad \cdots(5.1.4)$$

ただし、 C^* は溶解度[kg-溶質/kg-溶媒]、 S は熱力学的過飽和度[-]、 T^* は融点[K]、 σ は相対過飽和度[-]。 ΔC の式は工学的な式であり、冷却晶析操作や蒸発晶析操作で用いられる。たとえば溶解度 ΔC [kg-溶質/kg-溶液]に溶液量 W [kg-溶液]を乗じることで、無水物の収量 Y_{anhyd} [kg-溶質]を見積もることができる。 S の式と σ の式は熱力学的に導かれる理論式であり、反応晶析操作や貧溶媒晶析操作で用いられる。 ΔT の式は過冷却度(supercooling)を表す式であり、融液晶析操作で用いられる。

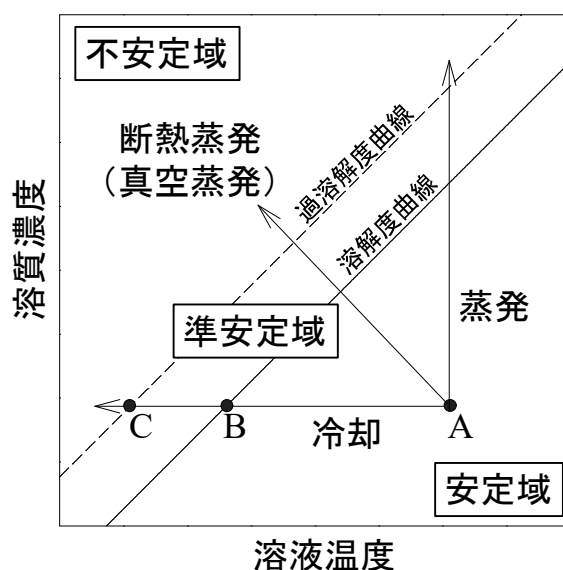


図 5.1.3 溶解度—過溶解度線図 [文献 15]

5. 2 準安定域と過飽和度

溶解度—過溶解度線図における線分 BC を準安定域幅(meta-stable zone width)といい、温度の単位で表される。準安定域幅の簡便かつ大まかな測定法について、ある平衡温度よりたとえば 0.1°C 冷却して 1 時間保持する。そして、目視による核発生が認められなければまた 0.1°C 冷却して 1 時間待つ、というように段階的に徐冷していく。目視による核発生が認められた点が過溶解度曲線上の一点に相当し、このときの温度と最初の平衡温度との差が準安定域幅となる。平衡温度を複数点変更して同様の実験を行うことで、過溶解度曲線を描くことができる。準安定域幅は、核発生の起こりにくさ、あるいは晶析操作のしやすさを表すが、冷却速度や種晶添加量などの操作条件によって変動する。これは、過溶解度曲線の位置が操作条件に依存するためである。

冷却晶析条件に対する準安定域幅の影響について、以下の知見が報告されている。 [文献 16]

- ①冷却速度 \otimes → 準安定域幅 \otimes ：冷却速度を大きくすることで結晶核の生成個数が増大するため、結晶 1 個あたりの成長量が小さくなり、目視で核発生を認めるまでの待ち時間が延長される。
- ②種晶添加 \otimes → 準安定域幅 \otimes ：種晶が添加されることで過冷却溶液に刺激が与えられるため、結晶核が生成しやすい条件となり、目視で核発生を認めるまでの待ち時間が短縮される。
- ③不純物添加 \otimes → 準安定域幅 \otimes ：不純物が添加されることで結晶成長が阻害されるため、目視で核発生を認めるまでの待ち時間が延長される。
- ④不純物濃度 \otimes → 準安定域幅 \otimes ：不純物濃度が大きい程、結晶成長の阻害効果が大きいため、目視で核発生を認めるまでの待ち時間が延長される。

晶析操作は、準安定域内で行うことが基本となる。不安定域へ侵入して微結晶が発生した場合、製品結晶粒径のバラツキが大きくなることに加えて、過飽和度が微結晶の生成と成長に消費されるため、その分は種晶が成長せず、予定通りの粒径にならない。したがって、種晶が添加される場合は、冷却や蒸

発の速度を調節して過飽和度が高くなり過ぎないように操作し、種晶側でのみ過飽和度が消費されるように工夫する。一方、種晶が添加されない場合は、いったん不安定域まで達する必要がある。ただし、深入りはせずに、結晶核の自然発生が認められたらすみやかに準安定域へ引き返す。なお、結晶の破碎等による副次的な核発生は、準安定域内でも起こることに留意する必要がある。

参考文献

- [1] G.J. Arkenbout; *Melt Crystallization Technology*, CRC Press(1995), Chapter 4.2
- [2] 小島和夫; 化学技術者のための熱力学 改訂版, 培風館(1996), pp.254-257
- [3] 山口明良; プログラム学習 相平衡状態図の見方・使い方, 講談社サイエンティク(1997), 3 章
- [4] J.W. Mullin; *Crystallization 4th Ed.*, Butterworth-Heinemann(2001), p.94
- [5] 技術情報会編; 分離プロセスの最適化とスケールアップの進め方(2019), pp.153-165
- [6] J.W. Mullin; *Crystallization 4th Ed.*, Butterworth-Heinemann (2001), pp.104-105
- [7] K.S. Pitzer; Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations, *J. Phys. Chem.*, **77** (1973), 268-277
- [8] C-C. Chen, H.I. Britt, J.F. Boston and L.B. Evans; *AIChE J.*, **28** (1982), 588-596
- [9] K. Maeda, H. Kuramochi, T. Shinkawa and K. Fukui; *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002), 1472-1475
- [10] H. Kuramochi, M. Osako, A. Kida, K. Nishimura, K. Kawamoto, Y. Asakuma and K. Fukui; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (2005), 3289-3297
- [11] 前田光治, 高本佳典, 倉持秀敏, 朝熊祐介, 福井啓介; 日本海水学会誌, **64**, 323-328 (2010)
- [12] J.W. Mullin; *Crystallization 4th Ed.*, Butterworth-Heinemann (2001), pp.108-110
- [13] 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂・分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009), p.23
- [14] H.A. Miers and F. Issac; *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 413-454 (1906)
- [15] J.W. Mullin; *Crystallization 4th Ed.*, Butterworth-Heinemann (2001), p.124
- [16] J.W. Mullin, M. Chakraborty and K. Mehta; *J. Appl. Chem.* **20**, 367-371 (1970)

平成 30(2018)年 11 月 15 日作成

平成 30(2018)年 11 月 25 日改訂

令和元(2019)年 5 月 15 日改訂

令和元(2019)年 8 月 28 日改訂

令和 2(2020)年 4 月 9 日改訂

令和 3(2021)年 9 月 3 日改訂