

Significant Structure Theory の溶鉄への適用性*

白石 裕** 斎藤 恒三**

1. 緒 言

Eyring らによって提唱された Significant Structure Theory¹⁾ は各種液体の熱力学的関数、輸送現象などについて、比較的良好な結果を与えることが知られている。溶融金属についても、Na, Hg の熱力学的性質について計算された結果²⁾ は可成り良好なものであり、他の溶融金属についての適用に対して希望をもたせるものである。そこで遷移金属の典型の一つである Fe について Significant Structure Theory の最も単純な形を適用し、二、三の熱力学的性質を試算して Significant Structure Theory の溶鉄への適用性を検討した。

2. 計 算 方 針

融点において固体が融解して液体になるとき、一般に体積の膨張を伴う。この体積膨張を原子大の空孔ができるためと考え、液体中の原子のあるものは空孔と隣接することになる。このように空孔に隣接する原子は空孔中に容易に飛び込むことができ、あたかも気体と同様に並進の自由度をもつ。一方、空孔に隣接しない原子は固体と類似した振舞いをすると考えられる。そこで Significant Structure Theory (以下 S. S. 理論と云う) では、液体を構成する粒子を固体の体積よりの増加に従う割合で、固体類似、気体類似の粒子に分け、それぞれの粒子に固体の分配関数、気体の分配関数を割りふることにより液体の分配関数を表現する。

本試算においては、Fe の融点におけるデータを用いてパラメータを決定し、自由エネルギーの表式を求め状態方程式より臨界点の数値を計算し、直線径の法則を仮定して体積膨張率を求め、自由エネルギーを温度の陽関数として表現する。このようにして得られた自由エネルギーより蒸気相を理想気体として沸点を計算し、沸点値が妥当であるか否かにより本取扱いの検討をする。

3. 自由エネルギー、状態方程式

S. S. 理論による液体の分配関数 $Q_{s.s.}$ は (1) 式のように表わされる。

$$Q_{s.s.} = \left\{ f_s \exp\left(\frac{E_s}{RT}\right) \left[1 + n \frac{V - V_s}{V} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT} \frac{V_s}{V - V_s}\right) \right] \right\}^{NV_s/V} \\ \left\{ f_g \left(\frac{eV}{N}\right) \right\}^{N(V - V_s)/V} \dots\dots\dots (1)$$

ここで f_s, f_g : それぞれ固体、気体の粒子 1 箇当りの分配関数
 E_s : 融点における昇華エネルギー
 V_s : 融点における固体のモル体積

* 日本金属学会昭和42年度秋季大会 (札幌) にて講演 (1967.10.2)

** 東北大学選鉱製錬研究所

1) H. Eyring, D. Henderon, & T. Ree : Progr. Intern. Research on Thermodyn. and Transp. Properties, (1962), Amer. Soc. Mech. Eng.

2) C. M. Carlson, H. Eyring, & T. Ree : Proc. Natn. Acad. Sci., 46 (1960), 649.

a : 空孔-粒子間の引力に関係するパラメータ

n : 空孔の周りの実効的な配位数

N : アボガドロ数

(1) 式は Eyring の原形と多少異っており, 位置的縮退を示す [] 内の exp 項係数の分母を V_s より V に書き換えている³⁾. こうすることにより, 液体→気体の変化に対し $Q_{s.s.}$ は滑らかとなる. すなわち

$V = V_s$ で

$$Q_{s.s., v=v_s} = \left\{ f_s \exp\left(\frac{E_s}{RT}\right) \right\}^N \equiv Q_s \quad \dots\dots\dots (2)$$

$V \gg V_s$ で

$$Q_{s.s., v \gg v_s} = \left\{ f_g \left(\frac{eV}{N}\right) \right\}^N \equiv Q_g \quad \dots\dots\dots (3)$$

f_s, f_g のとり方によって (1) 式の近似の程度は異ってくるが, ここでは最も簡単な場合として f_s に調和振動子近似, f_g に理想気体近似を用いることにする.

$$f_s = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_D}{T}\right) \right]^{-3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$f_g = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで θ_D : デバイの特性温度

h : プランク定数

(1), (4), (5) を用いて液体の自由エネルギー (Helmholtz) を書くと

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln Q_{s.s.} \\ &= -kT \left(\frac{NV_s}{V} \ln \left\{ \frac{\exp\left(\frac{E_s}{RT}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_D}{T}\right) \right]^3 \left[1 + n \frac{V-V_s}{V} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT} \cdot \frac{V_s}{V-V_s}\right) \right]} \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{N(V-V_s)}{V} \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{eV}{N}\right) \right\} \right) \quad \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

液体の状態方程式は $(\partial F/\partial V)_T = -P$ より求められる.

$V/V_s = x$ とおくと, $(\partial F/\partial V)_T = (1/V_s) (\partial F/\partial x)_T$ だから

$$\begin{aligned} \frac{PV_s}{RT} &= \left(\frac{\partial}{\partial x}\right) \left(\frac{1}{x} \ln \left\{ f_s \exp\left(\frac{E_s}{RT}\right) \left[1 + n \frac{x-1}{x} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT} \cdot \frac{1}{x-1}\right) \right] \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{x-1}{x} \ln \left\{ f_g \left(\frac{eV_s x}{N}\right) \right\} \right) \\ &= \frac{1}{x^2} \left(-\ln f_s - \left(\frac{E_s}{RT}\right) - \ln \left[1 + n \frac{x-1}{x} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT} \cdot \frac{1}{x-1}\right) \right] \right) \end{aligned}$$

3) exp 項の係数はもともと空孔の数 nh と書かれるものであり, 空孔の不規則分布を仮定すると $nh = Z(V-V_s)/V$

と書ける. Eyring らは不規則分布よりの外れを救うため

$nh = n(V-V_s)/V_s$

と書いたがここでは

$nh = n(V-V_s)/V$

とした. この方が実効的な配位数という意味がより一層ハッキリする.

$$+ \frac{n \left(\frac{1}{x} + \frac{aE_s}{RT} \frac{1}{x-1} \right) \exp \left(-\frac{aE_s}{RT} \frac{1}{x-1} \right) + \ln \left\{ f_g \left(\frac{eV_s}{N} \right) \right\} + \ln x + x - 1}{1 + n \frac{x-1}{x} \exp \left(-\frac{aE_s}{RT} \frac{1}{x-1} \right)}$$

いま $-\frac{aE_s}{RT} \frac{1}{x-1} \equiv \zeta$, $\left[1 + n \frac{x-1}{x} \exp \zeta \right] \equiv 1 + \xi$ とおくと状態方程式は (7) 式のように x , T の関数として表される.

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1}{x} \left\{ -\ln f_s - \frac{E_s}{RT} - \ln [1 + \xi] + \frac{\left(n \frac{1}{x} - \zeta \right) \exp \zeta}{1 + \xi} + \ln \left[f_g \left(\frac{eV_s}{N} \right) \right] + \ln x + x - 1 \right\} \dots \dots \dots (7)$$

4. パラメータの決定

(1) 式中のパラメータ a , n を先験的に定める方法がないので, 融点における諸数値を用いて a , n を求める. 融点においては固体と液体が平衡するので (1), (2) 式より

$$\left\{ f_s^m \exp \left(\frac{E_s}{RT_m} \right) \right\}^N = \left\{ f_s^m \exp \left(\frac{E_s}{RT_m} \right) \left[1 + n \frac{V_m - V_s}{V_m} \times \exp \left(-\frac{aE_s}{RT_m} \frac{V_s}{V_m - V_s} \right) \right] \right\}^{(NV_s/V_g)} \left\{ f_g^m \left(\frac{eV_m}{N} \right) \right\}^{N(V_m - V_s)/V_m}$$

したがって

$$n \exp \left(-\frac{aE_s}{RT_m} \cdot \frac{V_s}{V_m - V_s} \right) = \left(\left\{ f_s^m \exp \left(\frac{E_s}{RT_m} \right) \right\}^{V_m - V_s/V_s} \left\{ f_s^m \frac{eV_m}{N} \right\}^{(V_s - V_m)/V_s} - 1 \right) \left(\frac{V_m}{V_m - V_s} \right) \dots \dots \dots (8)$$

一方 (7) 式の左辺は通常の条件では零と見做せる ($PV_m \ll RT_m$) から

$$\frac{1}{x_m} \left(-\ln f_s^m - \frac{E_s}{RT_m} - \ln [1 + \xi_m] + \frac{n \left(\frac{1}{x_m} - \zeta_m \right) \exp \zeta_m}{1 + \xi_m} + \ln \left\{ f_g^m \left(\frac{eV_s}{N} \right) \right\} + \ln x_m + x_m - 1 \right) = 0 \dots \dots \dots (8')$$

ここで m の添字は融点における値を示す.

(8), (8') を連立にして解けば a , n のパラメータが求められる. 計算に用いた諸数値を第

第1表 計算に用いた諸数値

記号	数 値	備 考
θ_D	456°K	
E_s	88,700cal/mol	
V_s	7.507cc/mol	$\rho_s = 7.44\text{g/cc}$ (融点)
V_m	7.736cc/mol	$\rho_L = 7.22\text{g/cc}$ (融点)
T_m	1812°K	
m	$9.299 \times 10^{-23}\text{g/atom}$	
P_m	$0.617 \times 10^{-6}\text{cal/cc}$	$= 1.923 \times 10^{-2}\text{mmHg}$

1表に示した.

数値計算の結果得られたパラメータ値を Na, Hg について計算されている値²⁾とともに第2表に示す. これらの比較においては Fe においてとくに著しい相違はみられない.

第2表 パラメータ数値

パラメータ	金		属
	Fe	Na	Hg
n	31	30	45
a	0.38×10^{-3}	0.200×10^{-3}	0.333×10^{-3}

5. 融解のエントロピー変化

第2表の a, n の値を用いて融解のエントロピー変化 ΔS_m を求める.

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= S_{liq}^m - S_{Solid}^m \\ &= -\frac{\partial}{\partial T}(-kT \ln Q_{s.s.})_V + \frac{\partial}{\partial T}(-kT \ln Q_s)_V \\ &= k \left\{ \ln Q_{s.s.} - \ln Q_s \right\} + kT \left\{ \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q_{s.s.})_V - \frac{\partial}{\partial T} (\ln Q_s)_V \right\} \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

固体の分配関数に (2) 式を用い, (9) 式の計算を遂行して ΔS_m に対する陽の表現をすると

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{R} &= \frac{V_s - V_m}{V_m} \left\{ \ln \left[f_m^s \exp\left(\frac{E_s}{RT_m}\right) \right] + \frac{\left(\frac{3\theta_D}{T_m}\right) \exp\left(-\frac{\theta_D}{T_m}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\theta_D}{T_m}\right)} \right\} \\ &+ \frac{V_s}{V_m} \left\{ \ln \left[1 + n \frac{V_m - V_s}{V_m} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT_m} \cdot \frac{V_s}{V_m - V_s}\right) \right] \right. \\ &+ \left. \frac{\frac{anE_s}{RT_m} \cdot \frac{V_m - V_s}{V_m} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT_m} \cdot \frac{V_s}{V_m - V_s}\right)}{1 + n \frac{V_m - V_s}{V_m} \exp\left(-\frac{aE_s}{RT_m} \cdot \frac{V_s}{V_m - V_s}\right)} \right\} \\ &+ \frac{V_m - V_s}{V_m} \left\{ \ln \left[f_g^m \left(\frac{eV_m}{N}\right) \right] + \frac{3}{2} + \frac{E_s}{RT_m} \right\} \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

(10) 式によって計算された融解のエントロピー変化および融解熱を実測値と比較して第3表に

第3表 融解のエントロピー

融解のエントロピー (e.u.)		融 解 熱 (cal/mol)	
計 算 値	測 定 値	計 算 値	測 定 値
1.68	2.01	3,050	3,670

示す. 両者の一致は比較的良好であるが, この結果だけでは S. S. 理論の溶鉄への適用性を論ずることは困難である.

6. 臨 界 点

S. S. 理論による自由エネルギーは (6) 式のように T, V の関数として書かれており, 実用上あまり都合が良くない. (6) 式を T だけの関数として書き換えるためには, 体積膨張率が必要となる. 一方(7)式の状態方程式より臨界点が解析的に求まるが, 直線径の法則を用いると臨界密度より蒸気密度が無視できる温度範囲で液体の密度が T の関数として得られ, したがって (6) 式を T のみの関数として表現できる. そこで (7) 式にもとずいて臨界点を求めてみる. 臨界点では $(\partial P/\partial V)_T = 0, (\partial^2 P/\partial V^2)_T = 0$ が成立する. したがって (7) 式とこの二つの条件を用いると T_c, V_c, P_c が求まる. 状態方程式 (7) をつぎのように書き直す.

$$P = \frac{RT}{V_s x^2} \left\{ -\ln f_s - \frac{E_s}{RT} - \ln(1 + \xi) + \frac{n \left(\frac{1}{x} - \zeta \right) \exp \zeta}{1 + \xi} + x + \ln x + \ln \left[f_g \left(\frac{e V_s}{N} \right) \right] - 1 \right\} \equiv \frac{RT}{V_s x^2} \langle P \rangle \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial P}{V_s \partial x} = \frac{RT}{V_s^2} \left[-\frac{2}{x^3} \langle P \rangle + \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \langle P \rangle \right] \equiv \frac{RT}{V_s^2 x^2} \left[-\frac{2}{x} \langle P \rangle + \langle P \rangle' \right] \dots\dots\dots (11')$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{RT}{V_s^3} \left[\frac{6}{x^4} \langle P \rangle - \frac{4}{x^3} \langle P \rangle' + \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \langle P \rangle' \right] \equiv \frac{RT}{V_s^3 x^2} \left[\frac{6}{x^2} \langle P \rangle - \frac{4}{x} \langle P \rangle' + \langle P \rangle'' \right] \dots\dots\dots (11'')$$

臨界条件により

$$P_c = \frac{RT_c}{V_s x_c^2} \langle P \rangle_c \dots\dots\dots (12)$$

$$-\frac{2}{x_c} \langle P \rangle_c + \langle P \rangle'_c = 0 \dots\dots\dots (12')$$

$$\frac{6}{x_c^2} \langle P \rangle_c - \frac{4}{x_c} \langle P \rangle'_c + \langle P \rangle''_c = 0 \dots\dots\dots (12'')$$

(12'), (12'') より

$$x_c \langle P \rangle''_c = \langle P \rangle'_c \dots\dots\dots (13)$$

$\zeta, \xi,$ および $n \exp \zeta / (1 + \xi) \equiv \lambda$ の略記号を用い $\langle P \rangle'_c, \langle P \rangle''_c$ をそれぞれ計算して (13) 式に代入すると

$$\begin{aligned} & \lambda \left(2\zeta - \frac{2}{x_c} + \frac{x_c \zeta^2}{x_c - 1} \right) - \frac{\lambda^2}{x_c} \left(\frac{1}{x_c} - \zeta \right)^2 + 1 + \frac{1}{x_c} \\ &= -\frac{1}{x_c} + \lambda \left\{ \frac{\zeta(\zeta - 2)}{x_c - 1} - \frac{x_c \zeta(\zeta + 1)}{(x_c - 1)^2} + \frac{1}{x_c^2} \right\} - \frac{\lambda}{x_c} \left(2\zeta - \frac{2}{x_c} + \frac{x_c \zeta^2}{x_c - 1} \right) \\ & \quad - \frac{\lambda \zeta}{x_c - 1} \left(2\zeta - \frac{2}{x_c} + \frac{x_c \zeta^2}{x_c - 1} \right) - \frac{\lambda^2}{x_c} \left(\frac{1}{x_c} - \zeta \right) \left[2\zeta - \frac{2}{x_c} + \frac{x_c \zeta}{x_c - 1} (\zeta + 2) \right. \\ & \quad \left. - \left(\frac{1}{x_c} - \zeta \right) \left\{ 1 + \frac{2 x_c \zeta}{x_c - 1} + 2 x_c \left(\frac{1}{x_c} - \zeta \right) \right\} \right] \end{aligned}$$

近似解を得るため

$$\zeta = -\frac{aE_c}{RT_c} \frac{1}{x_c - 1} = -\frac{0.38 \times 10^{-3} \times 88.7 \times 10^3}{RT_c(x_c - 1)} \approx -10^{-3} \approx 0$$

$$\xi = n \frac{x_c - 1}{x_c} \exp \zeta \approx \frac{n(x_c - 1)}{x_c}$$

$$\lambda = \frac{n \exp \zeta}{1 + \xi} \approx \frac{nx_c}{x_c + n(x_c - 1)}$$

とおき ζ 項を無視して (13) 式を整理すると

$$(n+1)^2 x_c^3 + 2(n+1)x_c^2 - n(8n+9)x_c + n^2 = 0$$

n に数値を入れて x_c を求めると $x_c = 2.6 \sim 2.7$ と得られる.

さしあたり $x_c = 3$ として T_c を求め ζ , ξ , λ などを再計算して x_c を求め, 再び T_c を求めるという繰返しを行う.

(12') 式を用いると

$$\begin{aligned} & -\ln f_s - \frac{E_s}{RT_c} - \ln(1 + \xi) + \frac{n \exp \zeta \left(\frac{1}{x_c} - \zeta\right)}{1 + \xi} + x_c + \ln x_c + \ln \left\{ f_g \left(\frac{eV_s}{N}\right) \right\} - 1 \\ & = \frac{n \exp \zeta}{2(1 + \xi)} \left\{ \zeta - \frac{2}{x_c} - \frac{x_c \zeta}{x_c - 1} \left(1 + \frac{n}{x_c} - n\zeta\right) \right\} - \frac{1}{2} \left(\frac{n \exp \zeta}{1 + \xi}\right)^2 \\ & \quad \times \left(\frac{1}{x_c} - \zeta\right)^2 + \frac{x_c}{2} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

$\zeta \approx -10^{-3}$, $\exp \zeta \approx 1$, $\xi \approx 21$ とおいて上式を書き直すと

$$-3.45 \log T_c - 4.47 \times 10^4 / T_c + 18.31 = 0$$

となり, これより $T_c \approx 9.9 \times 10^3$ を得る. x_c , T_c の近似値を用いて ζ を求め直すと $\zeta = -0.902 \times 10^{-3}$ が得られる.

(13) 式において ζ の 2 次以上の項を無視すると

$$\begin{aligned} & (n+1)^2 x_c^3 + 2(n+1)x_c^2 - n(8n+9)x_c + n^2 \\ & = \frac{\zeta x_c}{(x_c - 1)^2} \left\{ -(9n+7)x_c^3 + (14n+11)x_c^2 - (2n+6)x_c - 3n \right\} \end{aligned}$$

第4表 鉄の臨界定数の推定値

研究者	臨界温度 (°K)	臨界体積 (cc/mol)	臨界密度 (g/cc)	臨界圧力 (atm)
本計算	8,780	20.27	2.76	11,400
Grosse, & Kirshenbaum ³⁾	6,750	—	1.33	—
斎藤, 佐久間 ⁴⁾	Eötvös 式より	5,600	—	2.0
	($T_c - T_b$)/ T_c より	8,700	—	0.7
	ΔS_v より	10,200	—	0.09

4) A. V. Grosse, & A. C. Kirshenbaum: J. Inorg. Nucl. Chem., 25 (1963), 331.

5) 斎藤恒三, 佐久間泰: 金属学会誌, 31 (1967), 1140.

となり、この式より $x_c = 2.696 \approx 2.7$ が得られる。(12') 式で ζ^2 の項を無視すると

$$-3.454 \log T_c - 4.466 \times 10^4 / T_c + 18.712 = 0$$

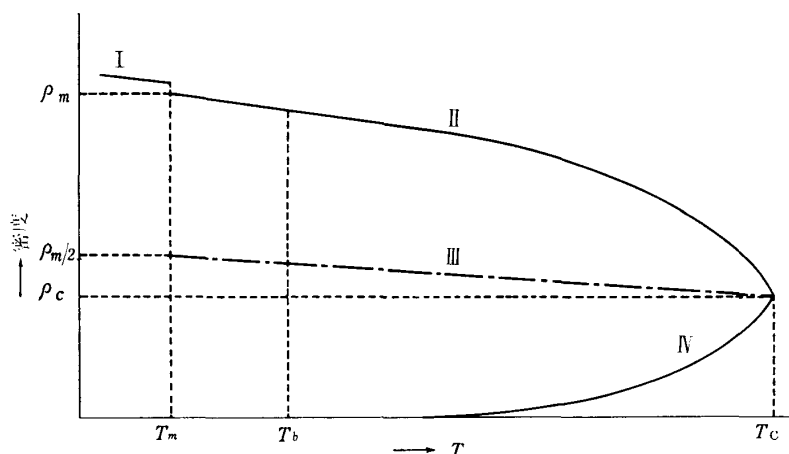
と整理され、これより $T_c \approx 8780^\circ \text{K}$ が得られる。得られた x_c, T_c を用いて、 $\exp \zeta$ を再計算すると $\zeta = -1.14 \times 10^{-3}$, $\exp \zeta = 0.9989 \approx 1$ となり、計算の初めに仮定した値とほぼ一致する。

次に x_c, T_c の値を (12) 式に入れて P_c を計算すると $P_c = 278 \text{ (cal/cm}^3\text{)} = 11,400 \text{ (atm)}$ となる。

このようにして得られた臨界点の諸数値を従来 の推定値とともに第4表に示す。

7. 体積膨張率

(6) 式で示される溶鉄の自由エネルギーは T, V の関数であり実用上使い難い形である。通常の条件下では V の圧力依存性を考える必要はないから、体積膨張率が求まっていれば V を T の関数として表わすことができ、したがって溶鉄の自由エネルギーも T の陽関数として書くことができる。



第1図 直線径の模型図

- I : 固体の密度
- II : 液体の密度
- III : 直線径
- IV : 気体の密度

この目的のため直線径の法則を仮定し、前節で求めた臨界点の数値を適用する。融点～沸点間で蒸気の密度は液体の密度に比して無視できるものと考え、第1図よりより明らかなように液体の密度 ρ の温度変化 $d\rho/dT$ は直線径の温度勾配の2倍に等しい。そこで溶鉄の $\rho_m = 7.2$, $\rho_s = 2.76$ を用いると、融点～沸点間で

$$\frac{d\rho}{dT} = 2 \times \frac{\rho_c - (\rho_m/2)}{T_c - T_m} = -0.00024$$

一方

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d}{dT} (M/V) = M \frac{d(1/V)}{dV} \cdot \frac{dV}{dT} = -\rho \beta$$

だから β は ρ を通して T の関数となる. 融点および $3,000^\circ\text{K}$ における β 値を求めてみると

$$\beta_m = 0.032 \times 10^{-3}, \quad \beta_{3,000^\circ\text{K}} = 0.035 \times 10^{-3}$$

となり β の温度依存性はそれほど大きなものではない. そこで $\beta = 0.034 \times 10^{-3}$ という値をもって温度に独立な溶鉄の体積膨張率とすると, V または x を T の関数として表わし得る.

$$V = V_m + \beta(T - T_m) = 7.674 + 0.034 \times 10^{-3} T \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$x = V/V_s = 1.022 + 0.0045 \times 10^{-3} T \quad \dots\dots\dots (14')$$

(14) または (14') 式を (6) 式, (7) 式に代入することにより自由エネルギー, 状態方程式が温度の関数として表示できる.

ここで求めた β 値は Widawskii & Sauerwald⁶⁾ の測定値と一致するが, 最近の測定値^{5),7)}と比較すると $1/2 \sim 1/5$ 程度小さい. なお βT_m の積の値は Lindemann の単振動模型による融解理論⁸⁾によっても示されるように, 単純な金属についてはほぼ 0.1 程度になることが知られている. 上記の β 値について βT_m の値を求めると 0.062 となり, ほぼ Lindemann の結論を満たしている.

8. 溶鉄の蒸気圧および沸点

溶鉄と平衡する蒸気を単原子理想気体と考えると, 蒸気相における鉄原子の化学ポテンシャル μ_g は

$$\frac{\mu_g}{kT} = \ln P - \frac{5}{2} \ln T - \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\} \quad \dots\dots\dots (15)$$

一方液相における鉄原子の化学ポテンシャル μ_l は液相と気相のエネルギー準位の差を χ とし分配関数を q_l とすると

$$\frac{\mu_l}{kT} = -\ln \left\{ \exp \left(\frac{\chi}{RT} \right) q_l \right\} + \frac{PV}{kT} \quad \dots\dots\dots (16)$$

平衡条件により (15), (16) 式を等置して $\ln P$ を求めると

$$\ln P = -\frac{\chi}{kT} + \frac{PV}{kT} - \ln q_l + \frac{5}{2} \ln T + \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}$$

いま融点における蒸気圧を P_m とし, これを基準にとると, 温度 T における蒸気圧 P は

$$\ln \frac{P}{P_m} = -\frac{\chi}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{PV}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{T}{T_m} \right) - \ln \left(\frac{q_l}{q_l^m} \right)$$

ここで q_l^m は融点における q_l の値を示す. $\chi \simeq E_s/N$ と考えられるが, q_l に $Q_{s.s.}$ を用いると χ 値は既に $Q_{s.s.}$ の中に含まれているので

$$\ln \frac{P}{P_m} = \frac{PV}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) + \frac{5}{2} \ln \left(\frac{T}{T_m} \right) - \ln \left(\frac{Q_{s.s.}}{Q_{s.s.}^m} \right) \quad \dots\dots\dots (17)$$

6) E. Widawskii, & F. Sauerwald: Z. Anorg. allgem. Chem., **192** (1930), 374.

7) たとえば A. D. Kirshenbaum, & J. A. Cahill: Trans. AIME, **224** (1962), 816.
L. D. Lucas: Compt. rend., **250** (1960), 1850.

8) F. A. Lindemann: Phys. Zeitschr., **11** (1910), 607.

(17) 式の PV 項は (7) 式より計算できるが通常無視して差支えない。(17) 式に数値を入れて整理すると

$$\ln \frac{P}{P_m} = \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{N} \ln Q_{s.s.} + 10.46 \dots\dots\dots (18)$$

となり, (18) 式により沸点を求めると $T_b \simeq 3,300^\circ \text{K}$ という妥当な値⁹⁾が得られた.

9. 総 括

1節で述べた目的に従い S.S. 理論の溶鉄への適用性を検討するため, 5~8節において融解のエントロピー, 臨界点, 体積膨張率, 蒸気圧, 沸点などについて計算を行い, 妥当な結果を得た. これらの計算は基礎とした (1) 式の分配関数において, 最も簡単な調和振動子および理想気体の模型を仮定した結果であるので, 得られた結果は可成り満足すべきものであると考えられる.

実測値と十分な比較を行っていないので, 確固たる結論を出すことは早計であるが, 本計算結果よりみたととき S.S. 理論は溶鉄のような遷移金属であっても, パラメータの適当な選択がなされた場合, 熱力学的諸性質の推定には充分使用可能なものと考えられる.

9) O. Kubaschewski, & E. L. Evans : *Metallurgical Thermochemistry*, 2nd ed., 1955, Pergamon Press., P245. の表によると $3,070^\circ \text{C}$ を採用している.