

# 目 次

1. 物質の3態..... (下地光雄)	1
1.1 気 体 .....	1
1.2 固 体 .....	4
1.2.1 結 合 様 式 .....	4
1.2.2 固溶体と金属間化合物 .....	6
1.3 液 体 .....	7
1.4 表面・界面 .....	9
1.5 液体金属の構造と物性 .....	11
1.5.1 自由原子状態のエネルギー .....	12
1.5.2 金属状態の結合エネルギー .....	13
1.5.3 イオン-イオン間ポテンシャルと構造模型 .....	17
参 考 文 献 .....	19
2. 温度と熱 .....	20
2.1 熱 力 学 .....	20
2.2 温 度 .....	21
2.3 熱 .....	22
2.4 熱 平 衡 .....	23
3. 熱力学第1法則 .....	25
3.1 熱力学第1法則と内部エネルギー .....	25
3.2 エンタルピー .....	27
3.3 モ ル 比 熱 .....	27
3.3.1 液体のモル比熱 .....	29
3.3.2 固体のモル比熱 .....	29
3.3.3 合金および化合物のモル比熱 .....	30
3.3.4 モル比熱の温度依存式 .....	33

3.4 エンタルピーの温度依存性 .....	33
3.5 反 応 熱 .....	35
3.5.1 Hess の法則 .....	35
3.5.2 Kirchhoff の法則 .....	38
参 考 文 献 .....	40
4. 熱力学第 2 法則 .....	(坂尾 弘) 41
4.1 熱力学第 2 法則の概念 .....	41
4.2 可逆変化と不可逆変化 .....	41
4.3 エントロピー .....	42
4.3.1 エントロピーの概念 .....	43
4.3.2 エントロピーの物理的意義 .....	45
4.4 エントロピーの計算 .....	47
4.4.1 エントロピーと $T, P, V$ の関係 .....	47
4.4.2 気体の膨張によるエントロピー変化 .....	48
4.4.3 定圧における純物質のエントロピーの温度依存性 .....	49
4.4.4 反応に伴うエントロピー変化 .....	49
4.5 自由エネルギー .....	50
4.5.1 自由エネルギーの意義 .....	50
4.5.2 Gibbs-Helmholtz の式 .....	52
4.6 熱力学第 3 法則 .....	53
4.7 熱力学ポテンシャル .....	53
4.7.1 $S, V$ 一定における $U$ .....	54
4.7.2 $S, P$ 一定における $H$ .....	54
4.7.3 $F$ および $G$ .....	54
4.8 熱力学的諸関係式 .....	54
4.8.1 諸 関 係 式 .....	54
4.8.2 $U, H, F, G$ の一般的関係式 .....	58
参 考 文 献 .....	59
5. 自由エネルギーと化学平衡 .....	60
5.1 相 平 衡 .....	(萬谷志郎) 60

5.1.1	化学ポテンシャル	60
5.1.2	相平衡の条件	61
5.1.3	相 律	62
5.1.4	状 態 図	63
5.2	化学平衡と自由エネルギー (森田善一郎)	64
5.2.1	質量作用の法則と化学平衡	64
5.2.2	化学親和力と化学平衡の条件	65
5.2.3	標準自由エネルギー	66
5.2.4	均一系反応の自由エネルギー変化	67
5.2.5	不均一系反応の自由エネルギー変化	68
5.2.6	自由エネルギー, 平衡定数の温度変化	69
5.3	$\Delta G^\circ$ を求める方法 (加藤栄一)	74
5.3.1	種々の熱的資料から $\Delta G^\circ$ を求める方法	74
5.3.2	平衡定数の実測値から求める方法	75
5.3.3	電池の起電力(EMF)から $\Delta G^\circ$ を求める方法	76
5.4	自由エネルギー・温度図 (森田善一郎)	79
5.5	非理想気体の自由エネルギー変化 .....(森田善一郎, 加藤栄一)	87
	参 考 文 献	89
6.	溶 液 (萬谷志郎)	90
6.1	部分モル量	90
6.1.1	部分モル量	90
6.1.2	部分モル量の求め方	91
6.1.3	比較的部分モル量	93
6.2	活 量	94
6.2.1	Raoult の法則と Henry の法則	94
6.2.2	活 量	95
6.2.3	標準状態と活量係数	96
6.2.4	標準状態の変換	97
6.2.5	多元系溶液における活量係数	100
6.3	理想溶液と非理想溶液	102

6.3.1	理想溶液	102
6.3.2	溶液の分類	103
6.3.3	正則溶液	104
6.3.4	希薄溶液	106
6.3.5	剰余関数	106
6.4	活量の測定法	107
6.4.1	蒸気圧測定による方法	107
6.4.2	分配平衡測定による方法	108
6.4.3	化学平衡による測定	110
6.4.4	電池の起電力(emf)測定による方法	113
6.4.5	Gibbs-Duhem の式による計算	114
6.4.6	状態図からの計算	115
6.5	電解質水溶液	117
6.5.1	電解質水溶液	117
6.5.2	導電率	119
6.5.3	弱電解質水溶液	121
6.5.4	強電解質水溶液	122
6.5.5	導電理論	125
	参考文献	126
7.	冶金反応の速度 (森 一美)	127
7.1	序 説	127
7.1.1	冶金反応と反応速度論	127
7.1.2	不均一系反応と界面反応	127
7.2	物質移動速度	129
7.2.1	物質移動の基礎式	129
7.2.2	気相内の拡散	131
7.2.3	固相および液相中の拡散	133
7.2.4	不均一系の反応速度と物質移動	137
7.3	化学反応速度	140
7.3.1	遷移状態理論	140
7.3.2	吸着と界面反応速度	141

7.4 冶金反応速度の実例	144
7.4.1 ガス-固体間反応	144
7.4.2 ガス-熔融金属間反応	145
7.4.3 スラグ-熔融金属間反応	147
7.4.4 固体の溶解速度	148
参 考 文 献	149
8. 溶 融 ス ラ グ	151
8.1 塩基性酸化物および酸性酸化物	(川合保治) 151
8.2 溶融スラグの構造	(川合保治) 154
8.2.1 スラグ中のイオン	154
8.2.2 スラグ成分の分子的表现	157
8.3 溶融スラグの性質	(柳ヶ瀬 勉) 158
8.3.1 熱力学的性質	158
8.3.2 物 性	159
8.4 スラグ・メタル界面	(荻野和巳) 167
8.4.1 スラグ・メタル界面の性質	168
8.4.2 スラグとメタル間の界面構造	172
8.4.3 スラグ・メタル界面の性質と両相間の化学反応	173
参 考 文 献	174
9. 溶 融 塩	(江島辰彦) 176
9.1 周期表とイオン結合	176
9.2 導 電 率	179
9.3 溶融塩の構造	182
9.4 溶融塩を構成する粒子種	184
9.5 溶融塩溶液	185
9.5.1 熱力学的取り扱い	185
9.5.2 相 平 衡	188
9.5.3 導電率やその他の性質	193
参 考 文 献	196

## 付 録

- 付 1 化合物の標準生成自由エネルギー … (板垣乙未生) 197
- 付 2 標準自由エネルギー変化 …………… (板垣乙未生) 198
- 付 3 温度 298 K における水溶液の標準電極電位  
……………(栗倉泰弘) 211
- 付 4 水溶液系における熱力学的データ …… (栗倉泰弘) 213
- 付 5 記号, 用語の説明…………… 218
- 付 6 単位記号およびそれらと従来単位との換算…………… 219
- 付 7 10の整数倍を表わす接頭語…………… 220

- 索 引 …………… 221