

(95) 起電力法による Cr_3C_2 の標準生成自由エネルギーの測定

70371

東京大学工学部

・間瀬秀里 佐野信雄
松下幸雄

I. 緒言: 酸素濃度電池を用いて金属炭化物(本研究では Cr_3C_2) の標準生成自由エネルギーを測定できることがわかったので、その結果を報告する。

II. 実験原理と方法: 酸素濃度電池を次のように表わす。 $Cr_3C_2, Cr_2O_3, C | ThO_2 \cdot Y_2O_3 | Cr, Cr_2O_3$

この電池の左側が酸素ポテンシャルの高い極で、その酸素ポテンシャルは、

$$\frac{4}{9} Cr_3C_2 + O_2 = \frac{2}{3} Cr_2O_3 + \frac{8}{9} C, \quad \therefore RT \ln P_{O_2}^I = \frac{2}{3} \Delta G_{Cr_2O_3}^\circ - \frac{4}{9} \Delta G_{Cr_3C_2}^\circ$$

で表わされる。酸素ポテンシャルの低い極は右側で、その酸素ポテンシャルは、

$$\frac{4}{3} Cr + O_2 = \frac{2}{3} Cr_2O_3, \quad \therefore RT \ln P_{O_2}^{II} = \frac{2}{3} \Delta G_{Cr_2O_3}^\circ$$

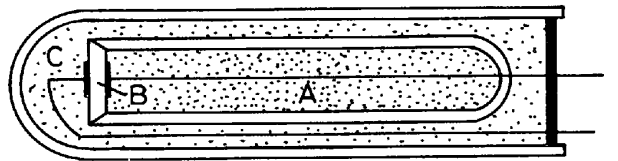
となる。固体電解質の電子の輸率 te が $te = 0$ である時には、電池の起電力 E は

$$E = [RT \ln P_{O_2}^I - RT \ln P_{O_2}^{II}] / nF$$

で表わされる。 n は酸化還元に伴う原子価の変化で、ここでは $n = 4$ である。この式に上で得られた酸素ポテンシャルを代入すると、両極の Cr_2O_3 の組成に差がないと考えれば、 $\Delta G_{Cr_2O_3}^\circ$ が相殺して、

$$E = -\frac{1}{9F} \Delta G_{Cr_3C_2}^\circ, \quad \Delta G_{Cr_3C_2}^\circ = -9FE$$

となる。測定起電力から直ちに Cr_3C_2 の標準生成自由エネルギーが算出できる。電池の構造は、図1に示す。使用した試料は特級試薬で、標準電極としては $Cr-Cr_2O_3$ の混合粉末、被測定電極には $Cr_3C_2-Cr_2O_3-C$ の混合粉末を使用した。雰囲気は、金属マグネシウムで脱酸した水素ガスを使用した。



A: $Cr-Cr_2O_3$ 混合粉末
B: 固体電解質
C: $Cr_3C_2-Cr_2O_3-C$ 混合粉末

図1 電池の構造 (1/2)

III. 実験結果と考察: 測定した起電力はよい再現性を持っており、その値は次式で示される。

$$E = 45.8 + 3.96 \times 10^{-2} T \quad (mV)$$

これから Cr_3C_2 の ΔG° を計算すると

$$\Delta G_{Cr_3C_2}^\circ = -9,520 - 8.22 T (^\circ K) (\pm 300 \text{ cal/mol})$$

を得る。これを他のデータとともに図2に示した。Stormsの計算値と大体一致している。

文献

- 1) E.K.Storms: The Refractory Carbides, Academic Press, New York (1967)
- 2) C.E.Wicks & F.E.Block: U.S. Bur. Mines, Bull 605 (1963)
- 3) H. Kleykamp: Ber. Bunsenges. physik. Chem., 73 (1969) P354
- 4) Y.Z.Vintaikin: The Physics of Metals and Metallography, 16 (1963), 1, 127
- 5) K.K.Kelley, F.S.Boericke, G.E.Moore, E.H.Huffman & W.M.Bangert: U.S. Bur. Mines, Techn. Paper 662 (1944)
- 6) M.Gleiser: J. Physic. Chem., 69 (1965) 1771

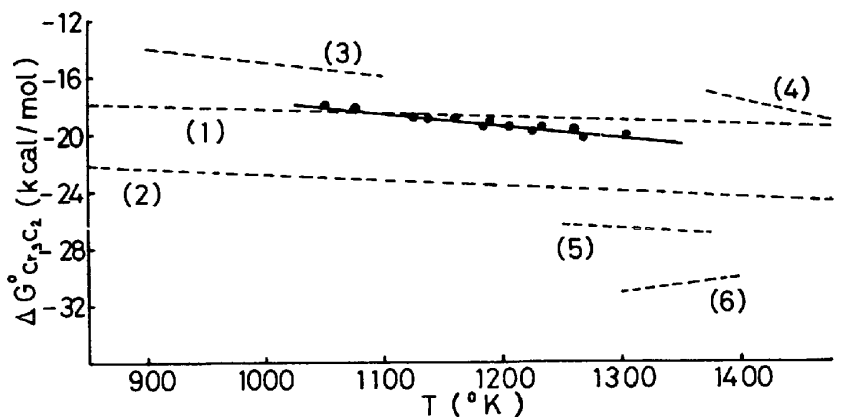


図2. Cr_3C_2 の標準生成自由エネルギー