

Chesta を使用した電位-pH 図の作成

2017 年 4 月 10 日 畑田直行

1 はじめに

Chesta は Microsoft Windows 上で動作する多元系(多成分系)化学ポテンシャル図作成ソフトウェアである。本稿執筆時点でのバージョンは 3.2.6.9 である。以下では Chesta を使用して電位-pH 図を作成する手順を説明する。

2 Zn-H₂O 系電位-pH 図の作成手順

2.1 熱力学データの収集

系に属する化学種を列挙し、それらの標準生成ギブズエネルギーを収集する。Zn-H₂O 系の場合、表 1 のようになる。

表 1 Zn-H₂O 系化学種の標準生成ギブズエネルギー[1]

化学種	$\Delta_f G^\circ$ (298 K) / kJ mol ⁻¹
H ⁺	0
H ₂ O (l)	-237.129
Zn (s)	0
Zn ²⁺	-147.06
ZnO (s)	-318.30
ZnOH ⁺	-330.1
HZnO ₂ ⁻	-457.08
Zn(OH) ₂ (s)	-553.81
Zn(OH) ₃ ⁻	-694.22
Zn(OH) ₄ ²⁻	-858.52

2.2 使用するポテンシャル軸の決定

電位-pH 図中で使用するポテンシャル軸を決める。すなわち、系を構成する基本単位となる化学種 (標準化学種₁) を決める。今回の Zn-H₂O 系電位-pH 図の場合は、例えば表 2 のようにすることができる。

₁系を構成する基本単位となる化学種で、系内のすべての化学種の組成は標準化学種の足し合わせで表現できる。

表 2 電位-pH 図作成に使用するポテンシャル軸

標準化学種	ポテンシャル軸
e	E
H ⁺	pH
Zn ²⁺	$\log a(\text{Zn}^{2+})$
H ₂ O	$\log a(\text{H}_2\text{O})$

2.3 半反応式の作成

系内の各化学種（電位-pH 図中に安定領域が現れる可能性がある化学種）が標準化学種から生成する半反応式を表 3 のように書き下す。また、それらの反応の標準ギブズエネルギー変化を計算する。電位-pH 図中には H₂O、H⁺の安定領域は示さないなので、それらの生成反応式は書く必要はない。

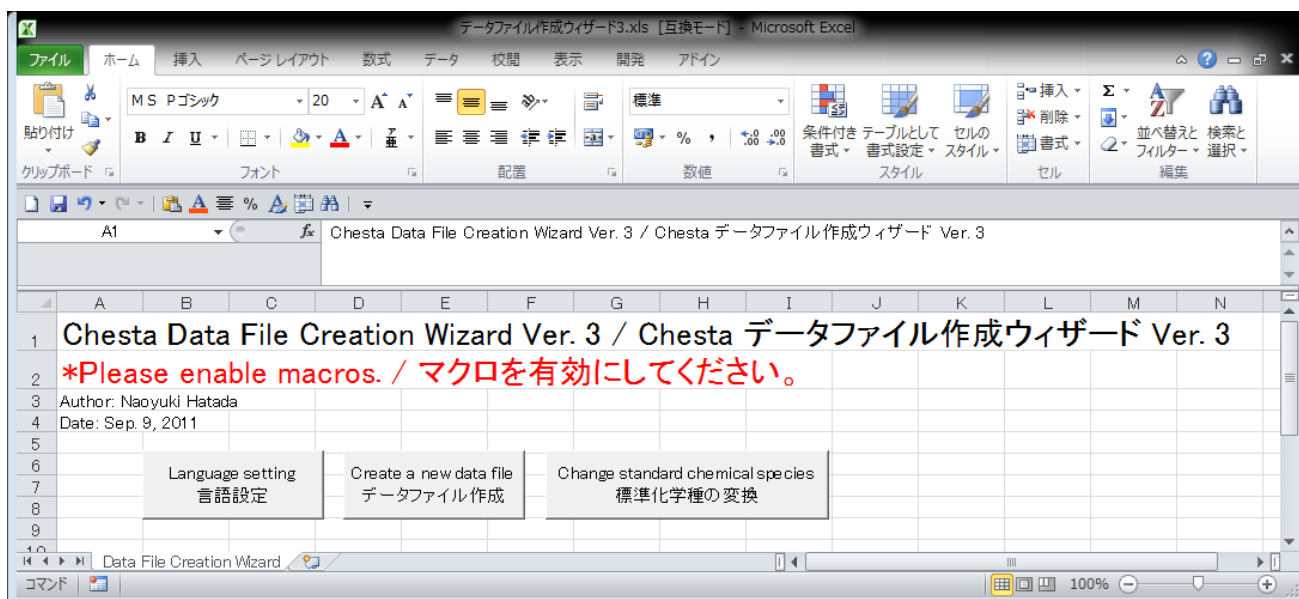
表 3 各反応式の係数と標準ギブズエネルギー変化

化学種 X	$n_{\text{Zn}^{2+}} \text{Zn}^{2+} + n_{\text{H}^+} \text{H}^+ + n_e e + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = X$				ΔG° (298 K) / kJ mol ⁻¹
	$n_{\text{Zn}^{2+}}$	n_{H^+}	n_e	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	
Zn (s)	1	0	2	0	147.06
Zn ²⁺	1	0	0	0	0
ZnO (s)	1	-2	0	1	65.889
ZnOH ⁺	1	-1	0	1	54.089
HZnO ₂ ⁻	1	-3	0	2	164.238
Zn(OH) ₂ (s)	1	-2	0	2	67.508
Zn(OH) ₃ ⁻	1	-3	0	3	164.227
Zn(OH) ₄ ²⁻	1	-4	0	4	237.056

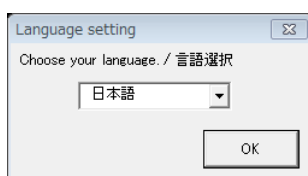
2.4 Chesta データファイルの作成

上記の情報をもとに Chesta データファイルを作成する。

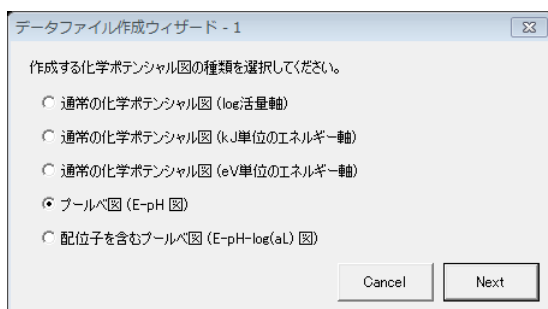
1. まず、Microsoft Excel で”データファイル作成ウィザード 3.xls” を開き、マクロを有効にする。



2. 言語選択画面が現れるので、言語を選択する。



3. “データファイル作成” ボタンをクリックし、現れた画面で “プールベ図 (E-pH 図)” を選択して “Next” をクリックする。



4. 使用する軸の設定を入力し、“OK” をクリックする。

データファイル作成ウィザード - 2

系の次元数を指定してください。

系のデータが与えられた温度を指定してください。

各軸について、相の名前、軸のラベル、軸の種類、下限値、上限値を指定してください。

	相の名前	軸ラベル	軸種類	下限	上限
軸 1	Zn[2+]	log aZn[2+]	log/活量	-20	0
軸 2	H[+]	pH	-log/活量	0	14
軸 3	e	E	電位 [eV]	-1	1
軸 4	H2O	log aH2O	log/活量	0	0.01
軸 5	L[-2]	log aL	log/活量	-100	0

温度変更操作に対応させますか？

対応させない。
 対応させる。(各相の標準生成エントロピーが必要。)
 対応させる。(各相の標準生成エンタルピーが必要。)

図のタイトルを入力してください。

 自動

Back OK

5. 新しい Excel 画面が開くので、各化学種(各半反応式)の情報を入力する。

Time	2011/9/9 16:22							

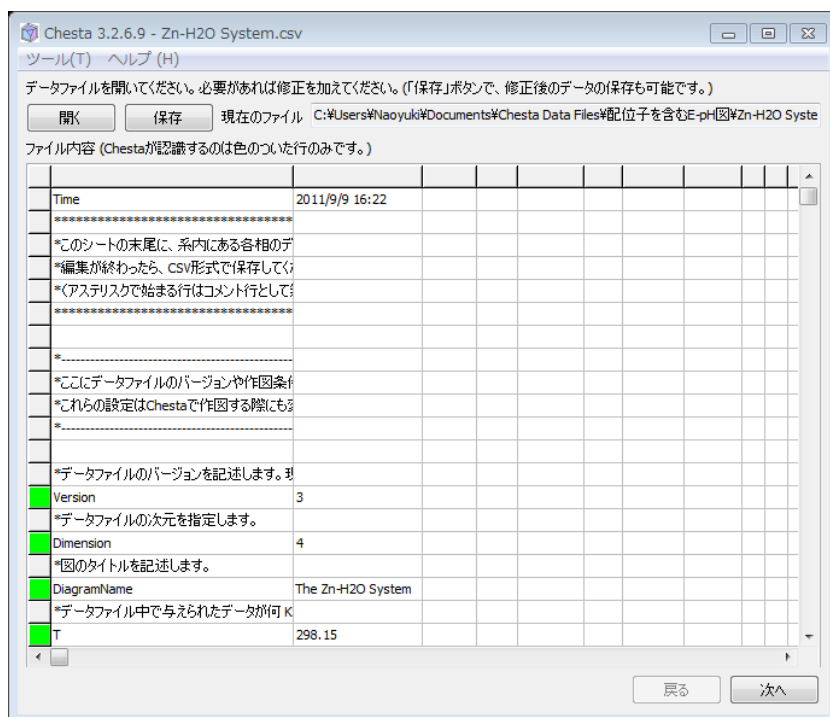
*このシートの末尾に、系内にある各相のデータを追記してください。								
*編集が終わったら、CSV形式で保存してください。								
*(アスタリスクで始まる行はコメント行として無視されます。)								

*-----								
*ここにデータファイルのバージョンや作図条件を記述します。								
*これらの設定はChestaで作図する際にも変更できます。								
*-----								
*データファイルのバージョンを記述します。現行バージョンは3なので、次の行は変更する必要はありません。								
Version	3							
*データファイルの次元を指定します。								
Dimension	4							
*図のタイトルを記述します。								
DiagramName	The Zn-H2O System							
*データファイル中で与えられたデータが何 K におけるものなのかを記述します。								
T	298.15							
*座標軸のラベルを、次元数だけ順に指定します。								
AxisLabel	log aZn[2+] pH E log aH2O							
*座標軸のタイプを、次元数だけ順に指定します。log(活量)軸 -> 'loga' -log(活量)軸 -> 'pL' エネルギー[kJ]軸 -> 'k'								
AxisType	loga pL E loga							
*各座標軸に対応する相の名前を順に指定します。								
CompositionLabel	Zn[2+] H[+] e H2O							
*各座標軸の下限値を順に指定します。								
LowerLimit	-20 0 -1 0							
*各座標軸の上限値を順に指定します。								
UpperLimit	0 14 1 0.01							
*データファイルが温度変更に対応しているかどうかを記述します。								
*'0' -> 温度変更非対応 '1' -> 温度変更対応(エントロピー指定) '2' -> 温度変更対応(エンタルピー指定)								
Tvariable	0							
*-----								
*ここに系内にある各相の熱力学データを記述します。								
*-----								
*各相のデータをそれぞれ一行で記述します。								
*まず、ある相 1 molが、各座標軸に対応する相から生成する反応式を思い浮かべます。								
*例: 2 Zn[2+] + 3 H[+] -> 相 X								
*この反応に対応する標準ギブズエネルギー変化(kJ/mol)の値も用意します。								
*そして、相の名前、反応式の左辺の各係数、標準ギブズエネルギー変化(kJ/mol)、活量シフト d(log a) (通常は0)の順								
*例: Phase, 相X, 2, 3, 0, 0, -30, 0								
*	相の名前	Zn[2+]	H[+]	e	H2O	dGf*	d(log a)	
Phase	Zn[2+]	1	0	0	0	0	0	0
*Phase	H[+]	0	1	0	0	0	0	0
*Phase	e	0	0	1	0	0	0	0
*Phase	H2O	0	0	0	1	0	0	0
*この下に、系内にある各相のデータを記述します。								
Phase	Zn (s)	1	0	2	0	147.06	0	
Phase	ZnO (s)	1	-2	0	1	65.889	0	
Phase	ZnOH[+]	1	-1	0	1	54.089	0	
Phase	HZnO2[-]	1	-3	0	2	164.238	0	
Phase	Zn(OH)2 (s)	1	-2	0	2	67.508	0	
Phase	Zn(OH)3[-]	1	-3	0	3	164.227	0	
Phase	Zn(OH)4[2-]	1	-4	0	4	237.056	0	

6. CSV形式で保存する。

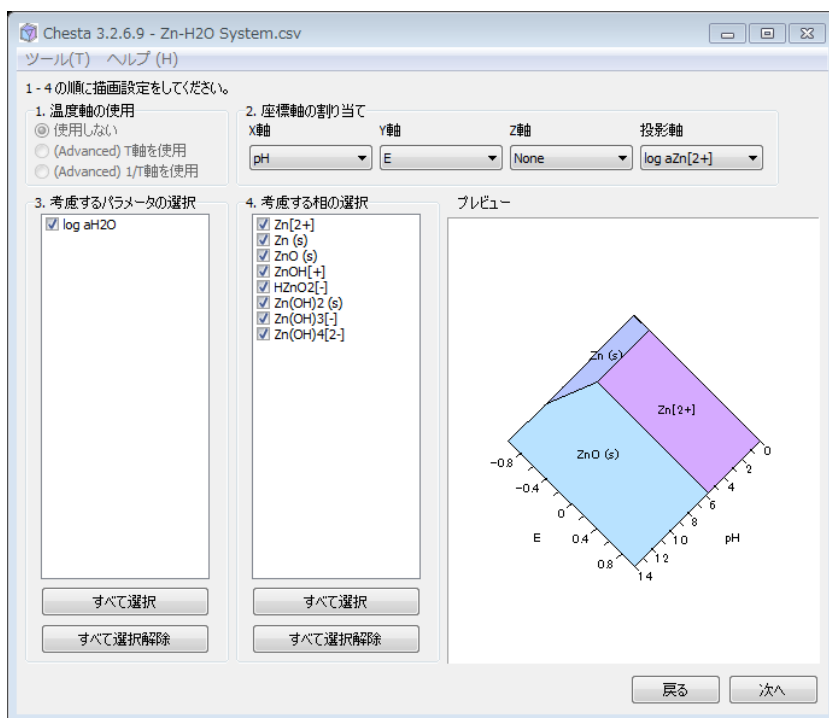
2.5 Chesta による描画

1. 保存した CSV ファイルを Chesta で開き、“次へ” をクリックする。

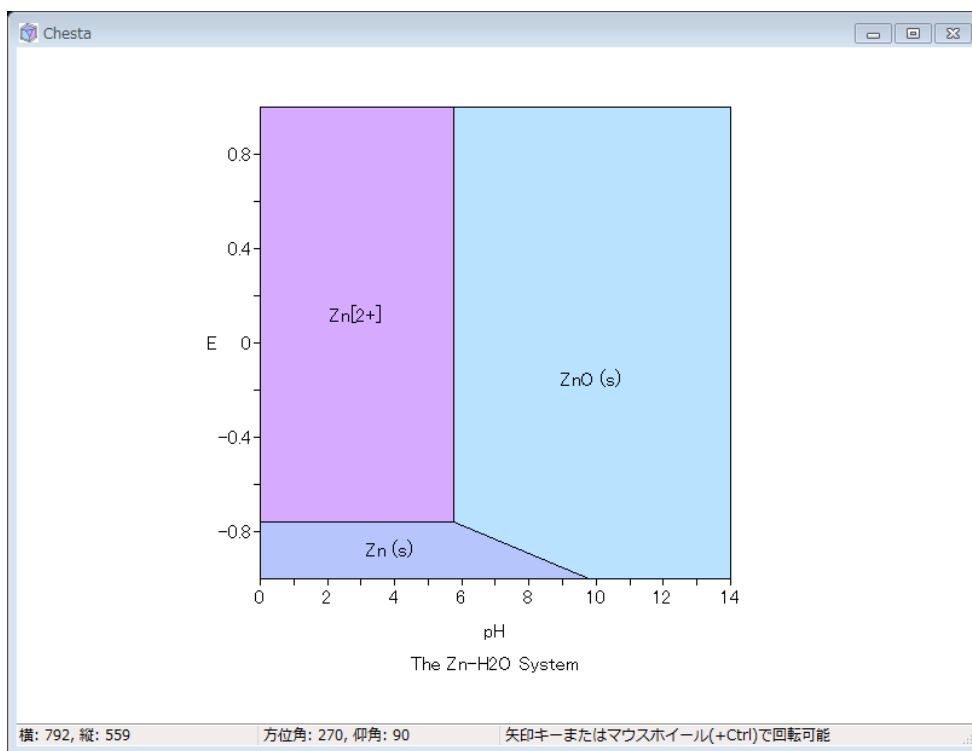


2. 描画設定を行う。X 軸に pH、Y 軸に E 、投影軸に $\log a(\text{Zn}^{2+})$ を選択する。考慮するパラメータ (=切断軸) に $\log a(\text{H}_2\text{O})$ を選択する (これを選択しないと、半反応式に H_2O が含まれない化学種しか描画されない)。考慮する相を選択し、“次へ” をクリックする。

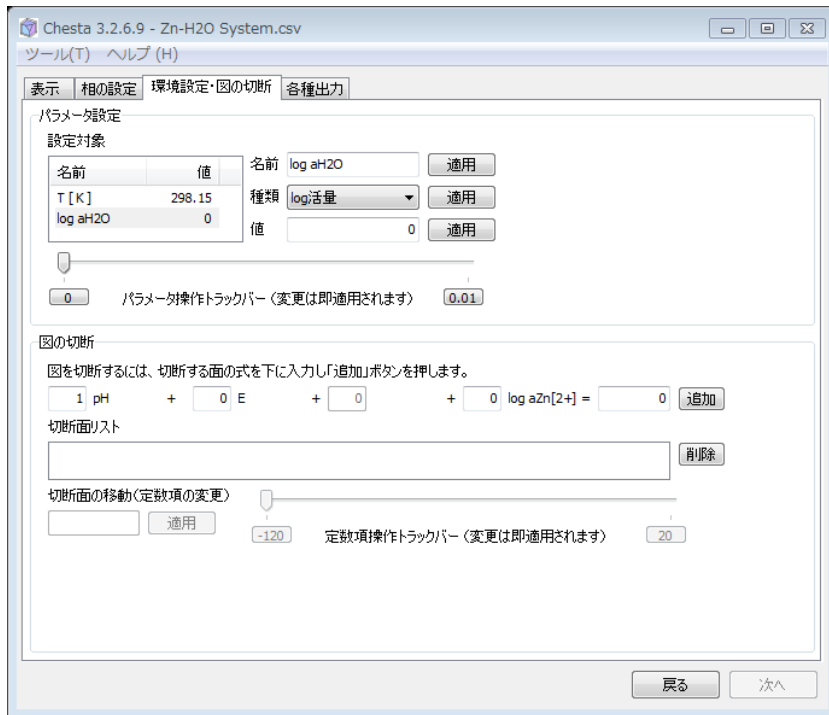
座標軸	X 軸 : pH
	Y 軸 : E
	投影軸 : $\log a(\text{Zn}^{2+})$
パラメータ (切断軸)	$\log a(\text{H}_2\text{O})$



3. 電位-pH 図が表示される。

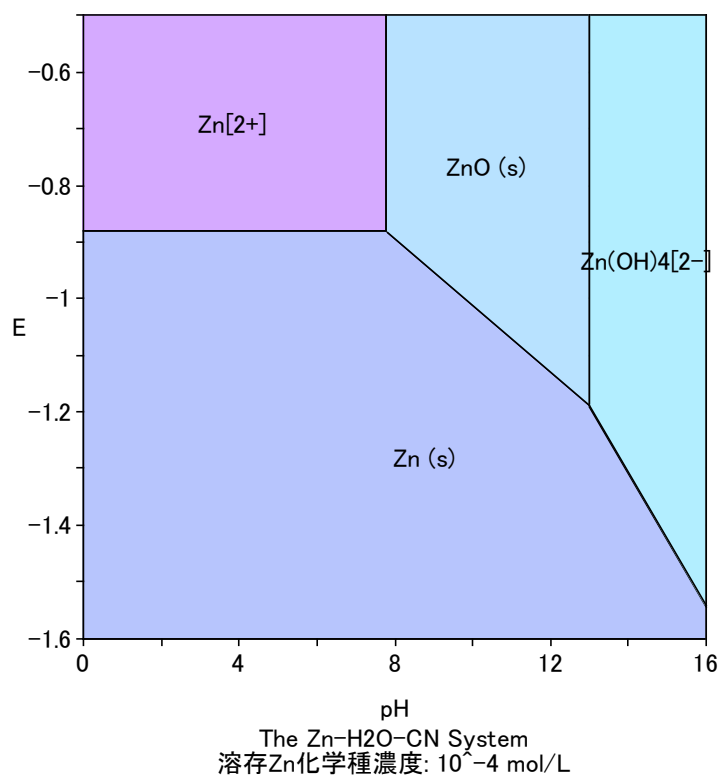


4. “環境設定・図の切断”画面で、 $\log a(\text{H}_2\text{O}) = 0$ に設定する。



5. 溶存化学種の活量を変えるときは、“相の設定”画面で溶存化学種をまとめて選択し、log 活量の値を変更する。





3 Zn-H₂O-CN系電位-pH図の作成手順

3.1 熱力学データの収集

系に属する化学種を列挙し、それらの標準生成ギブズエネルギーを収集する。Zn-H₂O-CN系の場合、表4のようになる。

表4 Zn-H₂O-CN系化学種の標準生成ギブズエネルギー (表1に含まれないもののみ)[1,2]

化学種	$\Delta_f G^\circ$ (298 K) / kJ mol ⁻¹
CN ⁻	172.4
HCN (ao)	119.7
Zn(CN) ₂ (s)	121.2
Zn(CN) ₄ ²⁻	446.9

3.2 使用するポテンシャル軸の決定

電位-pH図中で使用するポテンシャル軸を決める。すなわち、系を構成する基本単位となる

² W. M. Latimer, "The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions," 2nd ed., Prentice-Hall Inc. Eaglewood Cliffs, N.J., 1952.

化学種（標準化学種）を決める。今回の Zn – H₂O – CN 系電位-pH 図の場合は、例えば表 5 のようにすることができる。

表 5 電位-pH 図作成に使用するポテンシャル軸

標準化学種	ポテンシャル軸
e	E
H ⁺	pH
Zn ²⁺	$\log a(\text{Zn}^{2+})$
CN ⁻	$\log a(\text{CN}^-)$
H ₂ O	$\log a(\text{H}_2\text{O})$

3.3 半反応式の作成

系内の各化学種（電位-pH 図中に安定領域が現れる可能性がある化学種）が標準化学種から生成する半反応式を表 6 のように書き下す。また、それらの反応の標準ギブズエネルギー変化を計算する。電位-pH 図中には H₂O、H⁺の安定領域は示さないのので、それらの生成反応式は書く必要はない。

表 6 各反応式の係数と標準ギブズエネルギー変化

化学種 X	$n_{\text{Zn}^{2+}} \text{Zn}^{2+} + n_{\text{H}^+} \text{H}^+ + n_e e + n_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} + n_{\text{CN}^-} \text{CN}^- = \text{X}$					ΔG° (298 K) / kJ mol ⁻¹
	$n_{\text{Zn}^{2+}}$	n_{H^+}	n_e	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	n_{CN^-}	
Zn (s)	1	0	2	0	0	147.06
Zn ²⁺	1	0	0	0	0	0
ZnO (s)	1	-2	0	1	0	65.889
ZnOH ⁺	1	-1	0	1	0	54.089
HZnO ₂ ⁻	1	-3	0	2	0	164.238
Zn(OH) ₂ (s)	1	-2	0	2	0	67.508
Zn(OH) ₃ ⁻	1	-3	0	3	0	164.227
Zn(OH) ₄ ²⁻	1	-4	0	4	0	237.056
CN ⁻	0	0	0	0	1	0
HCN (ao)	0	1	0	0	1	-52.7
Zn(CN) ₂ (s)	1	0	0	0	2	-76.74
Zn(CN) ₄ ²⁻	1	0	0	0	4	-95.64

3.4 Chesta データファイルの作成

上記の情報をもとに Chesta データファイルを作成する。

Time	2011/9/9 11:59							

*このシートの末尾に、系内にある各相のデータを追記してください。								
*編集が終わったら、CSV形式で保存してください。								
*(アスタリスクで始まる行はコメント行として無視されます。)								

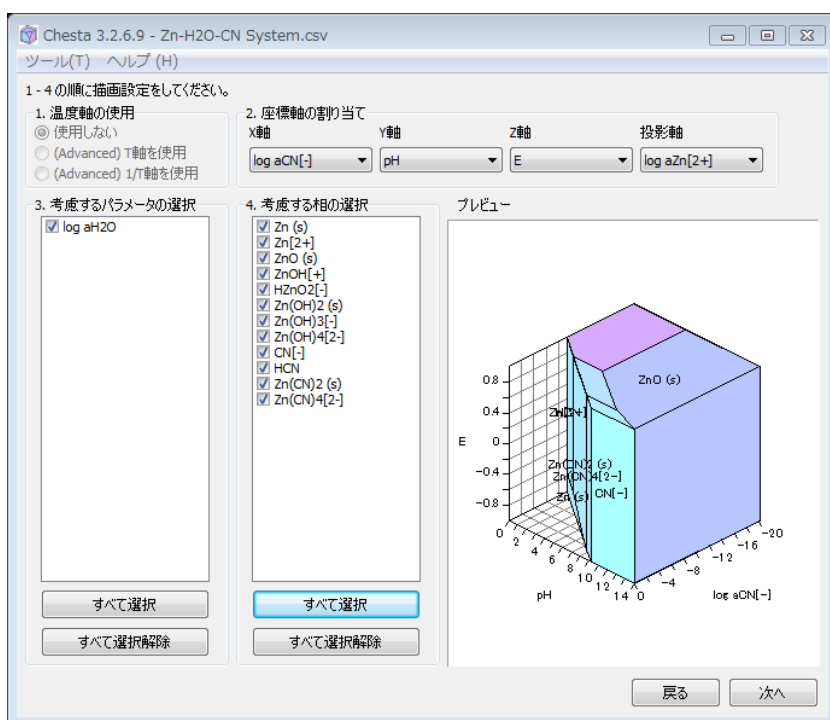
*-----								
*ここにデータファイルのバージョンや作図条件を記述します。								
*これらの設定はChestaで作図する際にも変更できます。								
*-----								
*データファイルのバージョンを記述します。現行バージョンは3なので、次の行は変更する必要はありません。								
Version	3							
*データファイルの次元を指定します。								
Dimension	5							
*図のタイトルを記述します。								
DiagramName	The Zn-H2O-CN System							
*データファイル中で与えられたデータが何 K におけるものなのかを記述します。								
T	298.15							
*座標軸のラベルを、次元数だけ順に指定します。								
AxisLabel	log aZn[2+]	pH	E	log aH2O	log aCN[-]			
*座標軸のタイプを、次元数だけ順に指定します。log(活量)軸 -> 'loga' -log(活量)軸 -> 'pL' エネルギー[kJ]軸 -> 'kJ' エネルギー								
AxisType	loga	pL	E	loga	loga			
*各座標軸に対応する相の名前を順に指定します。								
CompositionLabel	Zn[2+]	H[+]	e	H2O	CN[-]			
*各座標軸の下限値を順に指定します。								
LowerLimit	-20	0	-1	0	-20			
*各座標軸の上限値を順に指定します。								
UpperLimit	0	14	1	0.01	0			
*データファイルが温度変更に対応しているかどうかを記述します。								
*'0' -> 温度変更非対応 '1' -> 温度変更対応(エントロピー指定) '2' -> 温度変更対応(エンタルピー指定)								
Tvariable	0							
*-----								
*ここに系内にある各相の熱力学データを記述します。								
*-----								
*各相のデータをそれぞれ一行で記述します。								
*まず、ある相 1 molが、各座標軸に対応する相から生成する反応式を思い浮かべます。								
*例: 2 H[+] + 3 Zn[2+] -> 相 X								
*この反応に対応する標準ギブズエネルギー変化(kJ/mol)の値も用意します。								
*そして、相の名前、反応式の左辺の各係数、標準ギブズエネルギー変化(kJ/mol)、活量シフト d(log a)(通常は0)の順に記述します。								
*例: Phase, 相X, 2, 3, 0, 0, 0, -30, 0								
*	相の名前	Zn[2+]	H[+]	e	H2O	CN[-]	dGf*	d(log a)
Phase	Zn (s)	1	0	0	2	0	147.06	0
Phase	Zn[2+]	1	0	0	0	0	0	0
Phase	ZnO (s)	1	-2	0	1	0	65.889	0
Phase	ZnOH[+]	1	-1	0	1	0	54.089	0
Phase	HZnO2[-]	1	-3	0	2	0	164.238	0
Phase	Zn(OH)2 (s)	1	-2	0	2	0	67.508	0
Phase	Zn(OH)3[-]	1	-3	0	3	0	164.227	0
Phase	Zn(OH)4[2-]	1	-4	0	4	0	237.056	0
Phase	CN[-]	0	0	0	0	1	0	0
Phase	HGN	0	1	0	0	1	-52.7	0
Phase	Zn(CN)2 (s)	1	0	0	0	2	-76.74	0
Phase	Zn(CN)4[2-]	1	0	0	0	4	-95.64	0

3.5 Chesta による描画

1. 保存した CSV ファイルを Chesta で開き、“次へ” をクリックする。
2. 描画設定を行う。X 軸に log a(CN⁻)、Y 軸に pH、Z 軸に E、投影軸に log a(Zn²⁺) を選択する。考慮するパラメータに log a(H₂O) を選択する (これを選択しないと、半反応

式に H_2O を含まれない化学種しか描画されない)。考慮する相を全て選択し、“次へ”をクリックする。

座標軸	X 軸 : $\log a(\text{CN}^-)$
	Y 軸 : pH
	Z 軸 : E
	投影軸 : $\log a(\text{Zn}^{2+})$
パラメータ(切断軸)	$\log a(\text{H}_2\text{O})$



3. 電位-pH 図が表示される。
4. “環境設定・図の切断” 画面で、 $\log a(\text{H}_2\text{O}) = 0$ に設定する。

5. 相の設定”画面で溶存 Zn 化学種(Zn^{2+} 、 $ZnOH^+$ 、 $HZnO_2^-$ 、 $Zn(OH)_3^-$ 、 $Zn(OH)_4^{2-}$ 、 $Zn(CN)_4^{2-}$)をまとめて選択し、log 活量の値を変更する。また、配位子 (CN^- 、 HCN (ao))をまとめて選択し、log 活量の値を変更する。このとき、必ず溶存 Zn 化学種濃度に対して、配位子濃度が過剰になるようにする。また、配位子の表示方法を “無し” にし、相名表示のチェックをはずす。必要に応じて、相の色を変更する。

個別設定
設定対象 (Ctrlキーで複数選択可) (dG0, dH0, dS0 はデータファイルで与えられた温度における値です)

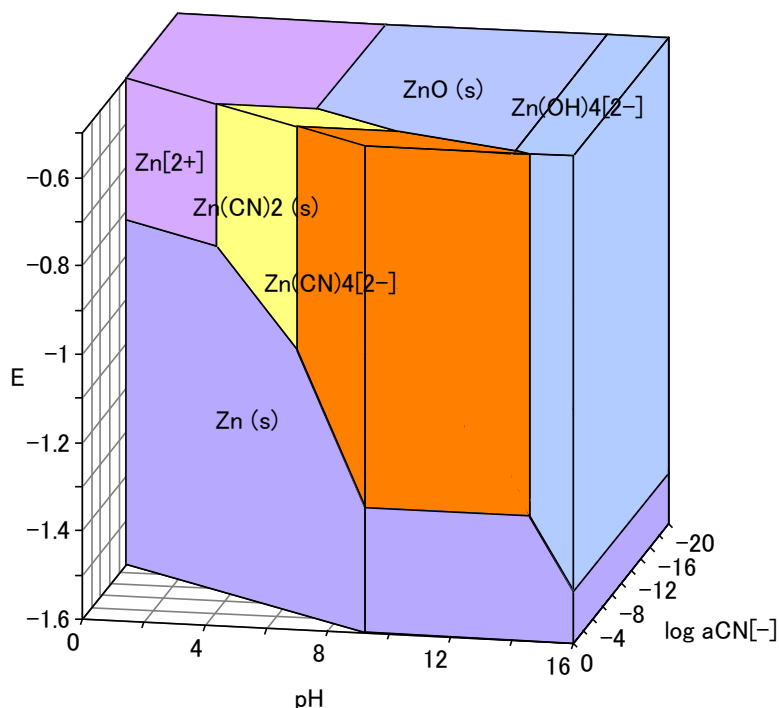
相の名前	色	dG0 (kJ/mol)	dH0 (kJ/mol)	dS0 (J/mol K)	log活量	dG (kJ/mol)	表示方法	相名表示	強
ZnO (s)		65.889			0	65.889	塗りつぶし	する	し
ZnOH(+)		54.089			-2	42.673	塗りつぶし	する	し
HZnO2(-)		164.24			-2	152.82	塗りつぶし	する	し
Zn(OH)2 (s)		67.508			0	67.508	塗りつぶし	する	し
Zn(OH)3(-)		164.23			-2	152.81	塗りつぶし	する	し
Zn(OH)4[2-]		237.06			-2	225.64	塗りつぶし	する	し
CN(-)		0			0	0	無し	しない	し
HCN		-52.7			0	-52.7	無し	しない	し
Zn(CN)2 (s)		-76.74			0	-76.74	塗りつぶし	する	し
Zn(CN)4[2-]		-95.64			-2	-107.06	塗りつぶし	する	し

名前 適用 色 変更
dG0 適用 dG 適用
dH0 適用 log活量 適用
dS0 適用

表示方法
 塗りつぶし
 輪郭のみ
 無し
 相名表示
 強制表示
 計算から除外

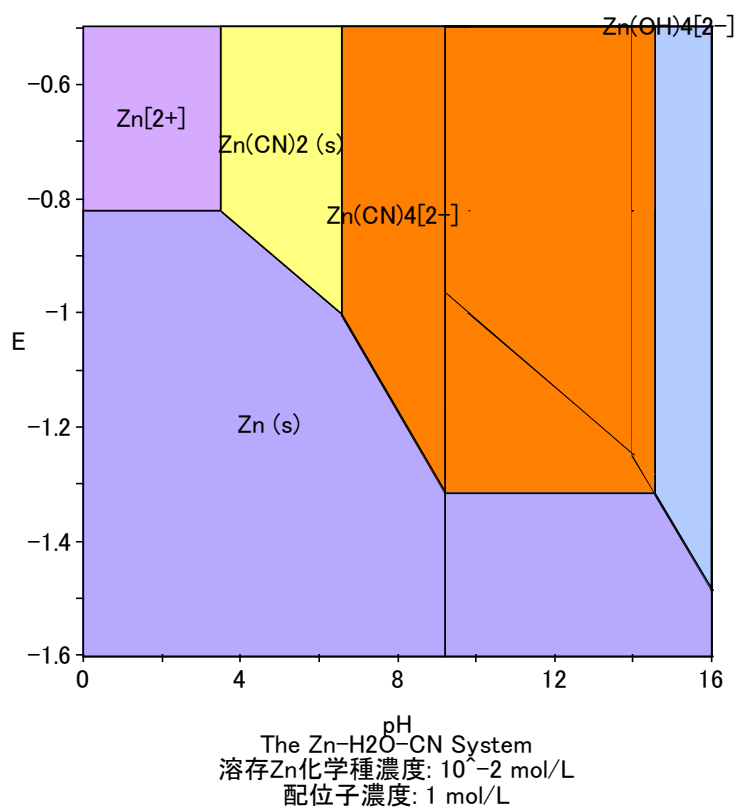
log 活量操作トラッカー (変更は即適用されます)

戻る 次へ



The Zn-H₂O-CN System
 溶存Zn化学種濃度: 10⁻² mol/L
 配位子濃度: 1 mol/L

6. 図を回転し、 $\log a(\text{CN}^-)$ 軸方向に図を見ると、配位子濃度($\text{CN}^- + \text{HCN}$)が一定の場合の相平衡関係を表す図が得られる。



4 データファイルについて

4.1 データファイルに含まれる情報

データファイルには、次のような情報が含まれる。

- 図の名前や、座標軸のラベル、座標軸の種類、作図範囲、温度操作の可否など作図の際に必要な設定情報
- 標準物質名。系の次元数、温度など系に関する情報
- 系に存在する各相の組成と標準生成ギブズエネルギー、標準生成エントロピーなどの熱力学データ

4.2 データファイルの形式

Chesta で使用されるデータファイルはコンマ区切りのテキストファイルである。拡張子は“.txt”または“.csv”である。データファイルはメモ帳などのテキストエディタまたは Excel などで編集できる。

データファイルは一行ごとが独立して一つの意味を持っている。行の先頭には、その

行が持つ情報の種類を示す識別子が記される。続いて、コンマ区切りで当該情報が記される。また、アスタリスク“*”で始まる行はコメント行とみなされ作図の際には無視される。以下にデータファイルの例を示す。

```
Version, 3
Dimension, 3
DiagramName, A-B-C 系
AxisLabel, log a(A), log a(B), log a(C)
AxisType, loga, loga, loga
CompositionLabel, A, B, C
LowerLimit, -20, -20, -20
UpperLimit, 5, 5, 5
T, 298
Tvariable, 1

Phase, A(g), 1, 0, 0, 0, 0, 0
Phase, B(s), 0, 1, 0, 0, 0, 0
Phase, C(s), 0, 0, 1, 0, 0, 0
Phase, AB(s), 1, 1, 0, -30, -5, 0
Phase, AC(s), 1, 0, 1, -60, -3, 0
Phase, A2BC(s), 2, 1, 1, -95, -30, 0
```

4.3 各識別子の意味

表 7 に識別子の一覧を示す。一つのデータファイル中で各識別子は 1 回のみ使用できる。（“Phase”識別子は除く）

表 7 識別子一覧

識別子	説明
Version	データファイルのバージョンを記述する。現行バージョンは 3 である。 (記述例) Version, 3

Dimension	系の次元数を半角整数で指定する。 (記述例) Dimension, 3
DiagramName	図の名称を記述する。ここで記述された名称は図の下側に表示される。作図時に変更することもできる。 (記述例) DiagramName, A-B-C 系
AxisLabel	各座標軸のラベルを記述する。系の次元数分だけ連続して指定する。作図時に変更することもできる。 (記述例) AxisLabel, log a(A), log a(B), log a(C)
AxisType	各座標軸の種類を指定する。系の次元数分だけ連続して指定する。指定可能な種類は“loga”, “pL”, “kJ”, “eV”, “E”で、それぞれ log (活量) 軸, $-\log$ (活量) 軸, エネルギー[kJ] 軸, エネルギー[eV]軸, 電位軸を表す。log の底は 10 である。 (記述例) AxisType, loga, pL, E
CompositionLabel	各座標軸に対応する成分名を記述する。系の次元数分だけ連続して指定する。 (記述例) CompositionLabel, A, B, C
LowerLimit	各座標軸の下限値を指定する。系の次元数分だけ連続して指定する。作図時に変更することもできる。 (記述例) LowerLimit, -20, -20, -20
UpperLimit	各座標軸の上限値を指定する。系の次元数分だけ連続して指定する。作図時に変更することもできる。 (記述例) UpperLimit, 5, 5, 5
T	データファイルに記述された熱力学データがどの温度 (単位: K) におけるものなのかを記述する。 (記述例) T, 298

Tvariable データファイルが温度操作に対応しているものかどうかを記述する。記述する値は 0, 1, 2 のいずれかで、それぞれ下表のような意味を持つ。

“Tvariable”識別子の値とその意味

値	温度操作への対応	必要な熱力学データ
0	非対応	標準生成ギブズエネルギー
1	対応	標準生成ギブズエネルギーと標準生成エントロピー
2	対応	標準生成ギブズエネルギーと標準生成エンタルピー

(記述例) Tvariable, 1

Phase 系内の化学種の名称、組成、標準生成ギブズエネルギー (kJ/mol)、活量シフト³を記述する。温度操作に対応させるときは、ギブズエネルギー変化の直後に標準生成エントロピー (J/mol) または標準生成エンタルピー (kJ/mol) の値も記述する。“Phase”識別子は化学種の数だけ使用することができる。

(記述例) Phase, A2BC(s), 2, 1, 1, -95, -30, 0

参考文献

- [1] Donald D. Wagman et al., The NBS tables of chemical thermodynamic properties, J. Phys Chem. Ref. Data, Volume 11, Supplement No.2 (1982).
- [2] W. M. Latimer, “The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions,” 2nd ed., Prentice-Hall Inc. Eaglewood Cliffs, N.J., 1952.

³ Chesta で扱う化学種の活量を意図的にずらすために用いることができる。たとえば、 $\log(\text{活量}) = -1$ である状態を新たに $\log(\text{活量}) = 0$ と定義して扱いたい場合、活量シフトを -1 と指定する。