資 料

鉱物学領域における熱力学の基礎

Foundation of Thermodynamics in the Scope of Mineralogy

須 藤 俊 男* (Toshio Sudo)

序 言

熱力学においてはよく知られているように、熱を中心としたエネルギー問題を取扱い、化学反応の平衡条件、及びその進むべき方向を示し、一つの化学反応の親和性を論議するなどが、その大きい問題である¹⁾。近時、鉱物学の発達著しく、ほとんどあらゆる物理学的、化学的方法がその研究方法として取り入れられるようになったが、この熱力学もまた、熱鉱物学ともいうべき一部門において積極的に採用されはじめた。しかし上に述べたような熱力学の一般的性質からみて、それを鉱物の研究に適用する場合には、主として鉱物の生成、変成の問題が取り上げられるのであつて、難解な鉱物の成因を、最も基礎的に理論づける方法としては、今のところ、熱力学程有力なものは無いと考えられる。しかし、周知のように、熱力学は物理学の中でも極めて難解な部門に属し、一つの式、記号、符号にも深い意味づけがあり、それらを根本的に理解するのとなければ完全な理解に達することが出来ないのである。しかも、鉱物の性質の複雑性、その成因の複雑性により、高等な熱力学的知識を必要とする場合も多い。

現在世界に於て、熱力学を鉱物、岩石、鉱床などの研究に適用している人々、または、これらの研究に熱力学の必要性を説いている人々は、必ずしも多いとはいえない。²⁾ これは熱力学の理論及び実験が困難なことによるものであろう。しかし、この少人数の人達は異常な熱心さを以て研究に没頭し、貴重なデータを得つつある。これらの研究者のしばしば述べるように、また必

* 東京教育大学理学部地質学鉱物学教室

すしも、これらの人々の言を借りるまでもなく、熱力学的研究は、従来の鉱物研究の方法、データ、並びに結果についての欠を補つて余りあることは明らかであろう。恐らく将来は、現在よりももつと広く、熱力学的研究が、鉱物、岩石、鉱床の各方面の研究に積極的に取り入れられる時代が来るであろう。

この機会に、鉱物学領域に於て必要な熱力学の基礎的事項をまとめ、この方面の最近の文献を示し、この方面に関心を有せられる研究者の御参考に供し度いと思う。限られた紙数であるから、説明は勿論充分で無いことを予め御諒承をお願いする次第である。

量 について

均質な物理性を有する一つの物体の状態を決定する量を状態量というが、この中で、物体中に含まれている各種の物質の質量を一樣に増し、または減少せしめるときに、この増減の比率と、同じ比率で増減する量がある。たとえば体積、内部エネルギー、エントロピーなどはそれであり、単位質量についての量を小文字 v, u, s で表わし、然らざる場合（たとえば分子量 m を乗じたもの）を大文字 V, U, S で表わすことがある。

エネルギーについて（熱力学第一法則）

J. R. Meyer 及び N. L. S. Carnot が経験的事実を基としてたてた法則であり、機械的の仕事 (A) と熱量との間に一つの定量的関係があることを示したものである。すなわち $A=JQ$ であり、 J を熱の仕事当量という。実験値より

$$J=(4.1852\pm0.0006)\times10^7 \text{ エルグ/カロリー}$$

である。いま一つの体系に、エネルギーの変化 ΔU (正号は増加の場合を表わす)があれば、必ずその代償として熱量 (Q) を受け (体系が受ける場合を正号で表わす)、また外部より体系に向け仕事 (A) がなされなければならぬ (体系に向つてなされた場合を正号とする)。

$$\text{すなわち} \quad \Delta U=U_2-U_1=Q+A \dots\dots\dots (1)$$

である。この時に、一定の外圧力 p の下で体積が V_1 より V_2 に増加したとすれば、 $A=-p(V_2-V_1)$ であるから、(1) 式は

$$U_2-U_1=Q-p(V_2-V_1)$$

$$\text{または} \quad (U_2+pV_2)-(U_1+pV_1)=Q$$

であり、ここで $U + pV = H$

と表わし、この H を熱含量という。恒容の場合の比熱を C_v 、恒圧の場合の比熱を C_p とすれば

$$C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots (2)$$

である。

反応の進む方向（熱力学第二法則）

温度の異なる二つの物体が接してある時に、熱は伝導により、自然と高温の物体より低温の物体に移り、両者が同一の温度となつてやむ。しかし、この反対の過程、すなわち同一の温度にある物体が、外界と何等の交渉なしに、高温と低温の部分に分れることはないという経験的事実より熱力学第二法則が導かれたのである。ある過程によつて、一つの状態が、他の状態へ変化したとき、いかなる方法（力学的、熱的、電氣的、化学的などの諸方法）をもつてしても、完全に（変化せる物体の状態はもとより、その変化に伴つて変化した外界の状態も完全に）もとえもどすことが出来ないとき、この変化は不可逆であるという。そうすれば、高温度の物体より低温の物体へ熱が移動するという過程は不可逆であるということが出来る。しかも、天然で実際に起り得る変化には、必ず摩擦、化学変化、電流などより熱を発生する変化があり、これらはいずれも不可逆であると考えられる。そして可逆変化というものがありとすれば、それは理想的の過程であらうと考えられるのである。そうすれば、今一つの孤立的の体系が、自然に 1 なる（不安定な）状態より 2 なる（安定な）状態へ変化したとすれば、この変化は、不可逆変化であり、この時に自然界は、1 なる状態より 2 なる状態を好むと考えられる。この自然界の好みを測るべき一つの状態量があるはずで、これは、一つの物体の現在の状態のみに関係し、その経歴に関係せず、不可逆変化では必ず増加するものとなることが出来る。これがエントロピー（ S ）である。 T なる温度にある一つの体系が、 Q なる熱量を可逆的に吸収したときに、 Q/T なる状態（熱力学的状態）の変化を起したとし、この変化を dS で表わし、エントロピーの変化という。この過程の間で、 T が一定であるような小さい過程を考え、この間で吸収された熱量を dQ とすれば

$$dS = dQ/T$$

である。

いま一つの体系が変化を起し、 T なる熱源より Q なる熱量を得、外より dA なる力学的の仕事がなされ、 dS なるエントロピーの変化が示されたとする。この変化に伴つて、この体系の周囲がまた変化を起し、このときの体系外のエントロピーの変化を dS_0 とし、体系外で起つた変化はすべて可逆であるとすれば

$$dS + dS_0 \geq 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

及び
$$dS_0 = -\frac{Q}{T} \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。故に (1) (3) (4) より

$$dU - TdS \leq dA \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。等温変化では

$$d(U - TS) \leq dA \quad \dots\dots\dots (6)$$

であり、ここで

$$U - TS = F \quad \dots\dots\dots (7)$$

と表し、等温変化の場合の自由エネルギーという。等温等密度変化の時は

$$dF \leq 0 \quad \dots\dots\dots (8)$$

である。等温等圧変化の時は

$$A = -p(V_2 - V_1)$$

であるから
$$d(F + pV) \leq 0 \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで
$$F + pV = U - TS + pV = H - TS = Z \quad \dots\dots\dots (10)$$

と表し、熱力学的ポテンシャルという。

(6) より、すなわち、等温不可逆変化のときは、自由エネルギーの減少は、外部へ向つて体系がなした仕事より大きい（可逆変化の時はこれが等しくなる）。よつて、自由エネルギーの同じ減少高を示す可逆変化と不可逆変化があつたときは、前者の場合に、体系のなす仕事は、後者の場合のそれより小さい。可逆変化の時にこれは最大になる。

一般の化学反応は等温等容、または等温等圧の下で行われると考えられるから、(8)、(9) より、前者では自由エネルギーの減少する方向に起り、後者では熱力学的ポテンシャルの減少する方向に起ることが明らかである。

化学親和力（熱力学第三法則）

一つの変化がいかなる方向に向つて進むかを示すのが第二法則であつたが、次に何故ある方向に反応が進むかという問題が提出される。それには反

応にあずかる物質間を引きつける力（化学親和力）のようなものがあるのではないかと考えられる。このような力は何によつて測るかという問題が熱力学第三法則の課題になる。既に述べたように、自由エネルギーの減少する方向、または熱力学的ポテンシャルの減少する方向は、一つの反応の進む方向を指示する。しかも、これらの熱力学函数の差は、化学平衡が成立する時に（反応がどちらえも進まなくなるときに）消失するべきものである。すなわち (5) より天然で実際に起り得る変化では、

$$dS - \frac{dU - dA}{T} > 0.$$

であるから、平衡の条件として（安定な平衡の条件であつて準安定の場合はのぞく）

$$dS - \frac{dU - dA}{T} = 0.$$

で充分である（ここの詳細な議論はここでは不必要と思うので省略する）。よつて等温等容の場合は、 $dF=0$ 、等温等圧の場合は $dZ=0$ 、である。そこで、化学親和力というものを測る物理量としては、自由エネルギーの減少高 ($F_1 - F_2 = A_v$)、または熱力学ポテンシャルの減少高 ($Z_1 - Z_2 = A_p$) を以てすることが出来る。ここに於て、化学親和力とは、実は力でなくて、仕事であることが明らかとなるであろう。

(7) と (10) より

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \dots\dots\dots (11)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = V \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S \dots\dots\dots (12)$$

が導かれるから、これらを (7) (10) に代入して、

$$A_v = U_1 - U_2 + T \left(\frac{\partial A_v}{\partial T}\right)_v \dots\dots\dots (13)$$

$$\text{及び} \quad A_p = U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2) + T \left(\frac{\partial A_p}{\partial T}\right)_p \dots\dots\dots (14)$$

である。ここで

$$U_1 - U_2 = Q_v = -Q$$

$$U_1 - U_2 + p(V_1 - V_2) = Q_p = -Q$$

であつて、これらはいずれも変化の時に外え与えた熱量であり、これらを考慮して (13) (14) を一つの式にまとめれば

$$A_{v, p} = Q_{v, p} + T \left(\frac{\partial A_{v, p}}{\partial T} \right)_{v, p}$$

となる。これより

$$A_{v, p} = -T \int \frac{Q_{v, p}}{T^2} dT + IT \dots \dots \dots (15)$$

これが化学親和力を計算する式となる。ただし I は積分常数である。

(例) いま 1 と 2 の物質が化学反応を起して、3 の物質となる場合、即ち $1+2 \rightarrow 3$ なる反応において、次のような一般方式に従い、 $A_{v, p} = f(T)$ なる関係式を求めることが出来る。以下 1, 2, 及び 3 の物質についての量は、1, 2, 3 の数字を右下に添字として附記して表わす。

まず比熱の実測値より、各物質の比熱³⁾ C_{p1} , C_{p2} , C_{p3} を一般に次のような関係式として求める。

$$C_{pi} = a_i + b_i T - c_i T^{-2}$$

すなわち、 a_i , b_i , c_i の常数を求める。従つて反応物質と反応生成物との比熱の差は

$$\Delta C_p = C_{p1} + C_{p2} - C_{p3} = A + BT - CT^{-2}$$

の形で求められる。

$$(2) \text{ より } \Delta C_p = \left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial(H - H_0)}{\partial T} \right)_p$$

であるから、

$$\Delta H = \Delta H_0 + AT + \frac{1}{2} BT^2 + CT^{-1} \dots \dots \dots (16)$$

となる。この時に ΔH_0 を求めるには、既知の温度 (T) (通常は常温附近のある一定の温度を選ぶのが最も便利である) の ΔH_T を求め、これを上式に入れて ΔH_0 を求める。この ΔH_T は T なる温度における各物質の溶解熱⁴⁾ (溶剤として弗化水素などを用い実験は熱量計を用うる) を実測し、

$$\Delta H_T = H_1 + H_2 - H_3$$

より求められる。よつて (15) より

$$\Delta Z = \Delta H_0 - \frac{1}{M} AT \log T + \frac{1}{2} BT^2 + \frac{1}{2} CT^{-1} + IT \dots \dots \dots (17)$$

となる。この時 $M=2.3026$ であり、 $M \cdot \ln T = \log T$ である。この時の積分常数は次のようにして求める。すなわちある既知の温度 T の時の ΔZ_T を求め、これを (17) に代入して I を求めるのである。すなわち

$$\text{まず} \quad \Delta S_T = \int_0^T \left(\frac{\Delta C_p}{T} \right) dT$$

より ΔS_T を求め

$$\Delta Z_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$

を利用して ΔZ_T を求めるのである。

かくして、(17) によりこの反応の温度の変化による進行状況を知ることが出来る。

以上は ΔZ の温度変化を求める一般方式であるが、この方式の中で実験より求められるべきものは、比熱と溶解熱である。しかし近時、次第に多くの物質の熱力学的諸函数が実験により既に求められてあるから⁵⁾ それらのデータを利用して計算を進めることも出来る。

たとえば、Torgeson と Sahama²⁾ により報告せられた

の反応についての計算の一部を示すと、次のようである。ただし温度は $298^\circ\text{K} \sim 848^\circ\text{K}$ とする。

まず実測により

$$\begin{cases} C_p(\text{低温石英}) = 11.22 + 8.20 \times 10^{-3} T - 2.70 \times 10^5 T^{-2} \\ C_p(\text{MgSiO}_3) = 24.55 + 4.74 \times 10^{-3} T - 6.28 \times 10^5 T^{-2} \end{cases}$$

である。また、

$$C_p(\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = C_p(\text{MgSiO}_3) + C_p(\text{MgO})$$

$$\text{と} \quad C_p(\text{MgO}) = 10.18 + 1.74 \times 10^{-3} T - 1.48 \times 10^5 T^{-2}$$

$$\text{より} \quad C_p(\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = 34.73 + 6.48 \times 10^{-3} T - 7.76 \times 10^5 T^{-2}$$

を得る。よつて

$$\Delta C_p = 3.15 - 5.20 \times 10^{-3} T - 2.10 \times 10^5 T^{-2}$$

であり、また

$$\Delta H = \Delta H_0 + 3.15 T - 2.60 \times 10^{-3} T^2 + 2.10 \times 10^5 T^{-1}$$

を得る。次に実験より

$$\begin{cases} H(\text{低温石英}) = -33,000 \text{ カロリー/モル} \\ H(\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = -95,380 \text{ カロリー/モル} \\ H(\text{MgSiO}_3) = -62,880 \text{ カロリー/モル} \end{cases}$$

であるから $\Delta H = -2,620$ カロリー

であつて, $\Delta H_0 = -4,030$

を得る。次に 298.16°K の時のエントロピーの値として

$$\begin{cases} S(\text{Mg}_2\text{SiO}_4) = 22.7 \text{ カロリー/度/モル} \\ S(\text{MgSiO}_3) = 16.2 \\ S(\text{低温石英}) = 10.1 \end{cases}$$

があるから, これより

$$\Delta S = -0.4$$

であり, $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$

を利用して 298.16°K の時に

$$\Delta Z = -2,500$$

を得る。したがつて $I = 21.12$

よつて

$$\Delta Z = -4.030 - 7.25 T \log T + 2.60 \times 10^{-3} T^2 + 1.05 \times 10^{-5} T^{-1} + 21.12 T$$

である。

参 考 文 献

- 1) 筆者の熱力学の知識の基礎は M. Planck: Vorlesung über Thermodynamik より得た。なお, G.N. Lewis and M. Randall: Thermodynamics (1923) がある。邦書では古い発行に属するが, 坂井卓三: 熱力学 (岩波講座), 玉虫文一: 物理化学概論 (岩波講座) が適切であると思う。とくに玉虫氏の著書の透徹せる敘述は今なお筆者の無二の指導書である。
- 2) 硫化物についての熱力学的考察では, J. Verhoogen: Econ. Geol., **33** 34~51 (1938) を見よ。珪酸塩については, W. Eitel: Thermochemical Methods in Silicate Investigation (1952) がある。なお最近の岩石学書には一応熱力学が取り入れられてある。たとえば E. J. Turner and J. Verhoogen: Igneous and Metamorphic Petrology; H. Ramberg: The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks; T.F.M. Barth: Theoretical Petrology など。なお鉱物

の熱力学的の研究については、U. S. Bureau of Mines の報告書はきわめて貴重なものである。二三の例をあげると、

Olivines と orthopyroxenes については、Th. G. Sahama and D. R. Torgeson: U. S. Bureau of Mines, Rep. of Inv., 4403 (1949)。

Geikielite と ilmenite については、Th. G. Sahama and S. R. Torgeson: U. S. Bureau of Mines, Rep. of Inv., 4407 (1949)。

Gypsum とその脱水物については、K. K. Kelley, J. C. Southard and C. T. Anderson: U. S. Bureau of Mines, Tech. Pap., No. 625 (1941) などがある。

- 3) 方法については、たとえば、R. W. Millar: Jour. Amer. Chem. Soc., 50 1875 (1928) を参照されたい。
- 4) 前掲の Th. G. Sahama 及び D. R. Torgeson の報告、並びに D. R. Torgeson and Th. G. Sahama: Jour. Amer. Chem. Soc., 70 2156 (1948) を見られよ。なお熱量計の実験方法については前掲 W. Eitel の著書を参照されたい。
- 5) たとえば F. R. Bichowsky and F. D. Rossini: Thermochemistry of Chemical Substances, Reinhold Publishing Co., New York (1936) また National Bureau of Standards, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Washington D. C., (1947-1949) などがある。

(1954 年 7 月 28 日受理)

仮 晶 を な す 磁 鉄 鉱

長野県岡谷市横川谷に産する蛇紋石は方言を黄粉(キナコ)石と称するように黄緑色の美しいもので、その割れ目に霰石の結晶を産し、砂川一郎により地学雑誌に報告された。昭和24年頃今井秀喜助教授が採集し、筆者におくられた同地の蛇紋石中には巾数 mm 程の脈をなして黒色の鉱物があり、脈壁に直角に粗いせんい状をなしている。

せんいは太く径 0.5—1 mm 位で各せんい間の分離はきわめて悪く、打撃によつてわずかにバラバラになるにすぎない。磁力の強いことで磁鉄鉱であることを知り、更に硼酸をしらべたが検出し得なかつたことよりルードウィヒ石-ペーヅ石と異なることを確かめた。おそらく磁鉄鉱が蛇紋石中にあつた温石綿を交代しその仮晶をなしたのかと思われるが、もとの鉱物が温石綿であるという証拠がないのでとりあえずせんい状鉱物の仮晶をなす磁鉄鉱として報告する。(桜井欽一)