

鉱物の共生関係解析の熱力学的基礎*

D. S. Korzhinskii

小 西 善 治 訳

1. 熱力学の基礎的概念

熱力学系の下では、それ自体の間で相互作用が働くとともに、それぞれの特性によつて、周辺媒質から一義的に、かつ、すつかり分けられる質料物体の集まりが含まれる。ここでは、単純な系、すなわちその物質系の状態が熱力学的・力学的・化学的過程で決定されるものを考慮に入れる。しかし帯電現象、帯磁面等は、重力と同様に本質的な意義をもっていない。さらに、熱の流れおよび外殻物質に対し非浸透性流体——系の容積変化を許容しない——と、周辺媒質とがあたかも分離されているような状態を示す単離系——Isolating system が分けられる。また周辺媒質と物質との交換が行なわれぬが、容積変化と周辺物質との熱交換とが可能な閉系、および、一定の条件がまもられる場合には、周辺媒質との物質交換が可能な閉系とがある。

分割面が存在し、原則的には機械的(力学的)方法によつて相互に分離されるような系の同質部分は、系の相と呼ばれる。各種の鉱物類マグマ、ガスまたは孔隙溶液は、鉱物系の相を表象する。各相は、系の性質の相互的結び付き、すなわち状態の特殊の均衡を特徴付けている。単相は均質、多相は不均質と名付けられる。

系の状態が記載できるような大きさ(値)は、パラメータと名付けられる。その大きさが、系または相のダイメーションによつて変るようなパラメータは、外延的(extensive)と呼ばれる。すなわちこの種パラメータは系または相の質量増大によつて比例的に増大するものであつて、質量、体積、エントロピー、エンタルピーがあげられる。その反対に、表面現象が無視されるならば、系のダイメーションに左右されないパラメータは、内包的(intensive)と呼ばれる。この種パラメータには、温度、圧力、濃度等が含まれる。

エントロピー S とは状態変化で求められた熱量の総和を呼ぶ。ただし求められた熱量は、与えられた熱部分の獲得または発散時における与えられた物体 T の絶対温度で割つて求められた熱量を意味するものとする。

$$dS = \sum \frac{Q}{T}$$

熱力学的第一法則によれば、内部エネルギー U と呼ばれる系の状態の1個函数が存在する(その大きさは、単離系では一定である)。系の一般的増進運動に伴う運動エネルギーは、内部エネルギーには含まれない。したがつて熱力学では原則として取り扱われぬ。単純閉系では、内部エネルギーの増分は、系によつて吸収された熱量と、系に働く外力が遂行した仕事量 W との総和に等しい。

$$dU + W = TdS - pdV, \quad (1)$$

ここで $W = -pdV$ —系の基仕事量; p —圧力; V —系の体積

エネルギーは、独立成分 ma, \dots, mk の質量、または系の独立成分 na, \dots, nk の分子量にも左右される。このような現象は、閉系における内部エネルギーの全微分方程式が次のようになるからである。

* Д. С. Коржинский: Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Глава I, Термодинамические основы анализа парагенезисов минералов, р. 7, Издательство академии наук СССР, 1957

$$dU = TdS - pdV + \mu_a dn_a + \dots + \mu_k dn_k, \quad (2)$$

そのうえ全微分方程式の特性によれば、

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}; \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}; \quad \mu_a = \frac{\partial U}{\partial n_a}; \quad \dots; \quad \mu_k = \frac{\partial U}{\partial n_k}. \quad (3)$$

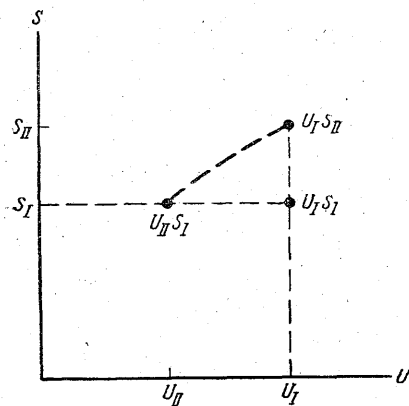
最後の方程式によれば、 μ_a, \dots, μ_k 成分の化学的ポテンシャルは、partial energy すなわち成分の単位分子量に適応する系の内エネルギー部分として求められる。独立成分とは、その量が、相互に独立に変わるものとみなされるような系の化学的組成部分を意味する。成分概念については、相律と結び付けて以下でとりあげる。

2. 平衡の一般的条件

熱力学第二法則によれば、天然の作用過程は方向性をもっている。化学的または機械的エネルギーの熱への転換、または一層高温体から一層低温物体への熱の移動のような過程は、自発的に完成される。すなわち自然に出現する。対立過程——この種過程の唯一の結果は、仕事または化学的エネルギーへの熱の完全転換または一層低温物体から高温物体への熱の拡散、移動である——は、天然では完成されない。すなわちこの種の過程は、(天然に)対立するもの(非自然的)である。系中で、系に対して可能なあらゆる自然過程が流れる場合には、この種系内ではいかなる巨視的自発過程も不可能である。このような系の状態は平衡となる。限界事象としての平衡系では、系は中性平衡状態にあるから、逆の過程のみが可能である。逆過程は、自然過程と反自然過程との中間位置を占める。この種過程は、自発的に進行しないが、外的条件の無限小の変化によつて、無限にかつ緩慢に、直線方向または反対方向に進み、最終産物(end result)を生じる。逆過程の例としては等温物体間の熱交換過程、または等圧下の体積変化があげられるであろう。

単離系では、全自然過程は、エントロピーの増大を伴う。事実上、熱エネルギーへの機械的または化学的エネルギーの全転移が起るから、求められた熱量の総和としてのエントロピーの増大は、明らかである。一層絶対温度の高い物体 T_I から一層低温物体 T_{II} へ与えられた熱量 Q が伝達する場合には、エントロピーの全般的変化 ΔS は正となる ($\Delta S = \frac{Q}{T_{II}} - \frac{Q}{T_I} > 0$)。すなわちこの場合には、一層低温物体のエントロピーの増加は、熱を放散する一層高温物体のエントロピーの低下より大きくなるからである。したがつて全自然過程は、単離系のエントロピーの増大を誘導するから、平衡条件下では、単離系は、系の与えられた内部エネルギーの下で可能な極大エントロピーを達成する。

Gibbs が述べているように、平衡の基準としてのこの種の極大性条件は、エントロピーの与えられた大きさの下での、エネルギーの同意義の極小条件で置き換えられるであろう。この場



第1図 Gibbs 理論の証明を図表で表わしたもの $US = \min, S'U = \max$ とする

合には、系の体積と成分の質量とは一定と考えられる。すなわち、 $S_{U, v} = \max$ は $U_{S, v} = \min$ と同意義をもち、各この条件は、平衡状態達成の判断基準となる。こゝで次のことを考えに入れておくべきである。すなわち $U_{S, v} = \min$ の基準は、容積およびエントロピーの一定の条件下で、エネルギーの変化が可能で、非分離状態の閉等容、等エントロピー系を考慮に入れている。2判断基準の等意義性とは、平衡状態の閉等容系が、与えられた内エネルギーの下で、可能な全非平衡状態と比較して最大のエントロピーばかりでなく、同時に同一エントロピーを示す平衡状態と比較して最小エネルギーをもっていることを意味するものである。事実上、単

離系での自然過程は、エントロピーの増大を伴う。しかし等エントロピー系では、自然過程は、外界への熱の放出を同時に伴うはずである。すなわち系のエントロピーが一定に保たれるためには、系のエネルギーとしては、熱が放出されるので、同時に低下するはずである。したがって等容積変化・等エントロピー系における自然過程は、内エネルギーの低下を伴い、平衡は、与えられたエントロピーに対応する最小エネルギーの下で達成されるであろう。Gibbs が行なったこの理論の論証を、ダイアグラムで補足的に明らかにしよう(第1図参照)。系が U_I エネルギーとエントロピー S_I で平衡状態に達成するものとする(第1図 $U_I S_I$ 点)。次に等容、等エントロピーの下では、この系に対して最小エネルギーの状態(第1図 $U_{II} S_I$) が可能であると仮定する。いまエネルギーが以前の U_I 水準まであげるために、熱がこのような系 $U_{II} S_I$ で伝達されたとするならば、エントロピーは、 $S_{II} > S_I$ のある水準まで同時に、当然あがるはずである。すなわち $U_{II} < U_I$ の $U_{II} S_I$ (第1図)の状態が可能であるならば、 $S_{II} > S_I$ の $U_I S_{II}$ 状態が当然可能となる。しかし平衡状態では、 $S_{U,V} = \max$ であるから、 $S_{II} > S_I$ をもつ $U_I S_{II}$ の状態は不可能となる。したがって $U_{II} < U_I$ をもつ $U_{II} S_I$ 状態は不可能である。この種系の平衡状態では、 $U_{S,V} = \min$ となるからである。

等容、等エントロピー系の平衡状態を検討してみよう。この種系は、各部分領域内では温度、圧力および成分の化学的ポテンシャルが1点から1点まで同一と考えられるような部分に区分される。この場合部分数 r は、無限大となるであろう。各部分の内エネルギー dU の全微分方程式は(2)の方程式を用い、この種部分のパラメータによつて表わされるであろう。しかし全系の総内エネルギー U^0 の全微分方程式は、全 r 部分数のエネルギー値を微分して総計すると求められる。

$$dU^0 = \sum_r T dS - \sum_r p dV + \sum_r \mu_a dn_a + \dots + \sum_r \mu_k dn_k \quad (4)$$

等容、等エントロピー系の規定により、

$$\sum_r dS = 0; \quad \sum_r dV = 0; \quad \sum_r dn_a = 0; \quad \dots; \quad \sum_r dn_k = 0,$$

すなわち総エントロピー、系の体積およびそのうちの質量(分子量)は不変である。したがって均衡条件は次のようになる。

$$U_{S,V}^0, n_i = \min, \quad dU^0 = 0$$

これは、系の状態の可能な変化に対してあてはまる。ただし系が方程式の系に依存する場合にのみ成立する。

$$\left. \begin{aligned} T^1 &= T^2 = \dots = T^r \\ p^1 &= p^2 = \dots = p^r \\ \mu_a^1 &= \mu_a^2 = \dots = \mu_a^r \\ \mu_k^1 &= \mu_k^2 = \dots = \mu_k^r \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

すなわち対応内包パラメータ(Intensive parameter)が、系の全部分に等しい場合に可能である。事実上、系の2部分における化学的ポテンシャル μ_i 、成分 i が、例えば $\mu^1 > \mu^2$ のように異なることが考えられる。このような場合には、 dn_i 量の i 成分が第1部分から第2部分へ移動し、系の総内エネルギーは $dU^0 = (\mu^2 - \mu^1) dn_i < 0$ の大きさに変わるであろう。すなわち総内エネルギーが低下するであろう。系の極小エネルギー ($S^0 = \sum_r S; V^0 = \sum_r V; n_i^0 = \sum_r n_i$ 一定の場合)は、(5)条件が満足される場合のみ達成される。すなわちこの場合には、系の各部分のエントロピー、体積、組成の無限小の変化は、系の総内エネルギーの低下を誘導しないからである。

それとともに、(5)等式は、平衡の必要条件であるばかりでなく、平衡の充分条件である。すなわち(4)方程式が満足されるならば、(2')方程式へ移行するからである。

$$dU^0 = T dS^0 - p dV^0 + \mu_a dn_a^0 + \dots + \mu_k dn_k^0, \quad (2')$$

$S^0, V^0, n_a^0, \dots, n_k^0$ が定数で与えられている場合には、 $dU^0 = 0$ となることは明らかである。

(5) の平衡条件は、こゝでは等容、等エントロピー系に対して導入されているが、Gibbs がとくに指摘している任意の他の単純系種——開系を含む——にも、あてはまるであろう。このことは、任意の開系では平衡が成立するならば、したがって系内の全過程の進行が停止するならば、このような系の任意の部分を単離しても、系の状態変化が起らないことは明らかである。したがって開系が平衡状態の場合には、単離系と等しい条件 (5) が遵守されるはずである。

したがって任意の単純系における平衡の必要、かつ充分条件は、対応内包パラメータ——系の全部における温度、圧力、成分の化学的ポテンシャル——が等しいことである。

平衡は、(5) 条件が遵守されるばかりでなく、成分の化学的ポテンシャルが一層低い値をもつか、あるいは一層高圧の新しい相の形成が原則として排除されるとともに、他の成分を媒介とする一成分の形成の遅延過程のような、困難な過程の可能性が排除される場合に、完全な状態となる。このような諸過程が排除されないか、系の全部分の対応内包パラメータの平衡条件 (5) が遵守されるならば、その状態は、準安定と呼ばれる。ある場合には、準安定状態系は、比較的きわめて近似の状態の極小エネルギーをもっているから、一層安定状態への系の自動的移行は不可能である。例えばあられ石・ダイヤモンド・白鉄鉱・繊維亜鉛鉱のような鉱物類は、地殻の条件では、方解石・石墨・黄鉄鉱および閃亜鉛鉱の準安定状態をそれぞれ代表するものである。しかしこの種鉱物類は、幾百万年の変化のあとが認められないで保存されているが、その周辺岩石類には変成過程が観察されない。他の場合には準安定系は、一層安定な新しい相の胚芽の自動形成が可能である。このような胚芽が出現すると準安定状態は、平衡条件 (5) が乱される限りにおいて不安定となる。

3. 独立パラメータ数と Gibbs の相律

均質系の内エネルギーの全微分方程式は、すでに述べたように次のようである。

$$dU = TdS - pdV + \mu_a dn_a + \dots + \mu_k dn_k, \quad (2)$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}; \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V}; \quad \mu_a = \frac{\partial U}{\partial n_a}; \quad \dots; \quad \mu_k = \frac{\partial U}{\partial n_k}. \quad (3)$$

(2) 微分方程式は、内包パラメータ T, p, μ_i が一定であるならば容易に解ける。例えば、相の全成分のエントロピー、容積、質量、相の質量の2倍まで比例的に増大するものとする。このような倍化過程では、 T, p, μ_i は明らかに一定であるから、新たに形成された相に対しては、(2) を積分して、次式が求められる。

$$U = TS - pV + \mu_a n_a + \dots + \mu_k n_k. \quad (6)$$

(6) 方程式には $2k+5$ (こゝで k は独立成分を表わす) が入る。このパラメータは、(6) 方程式ばかりでなく、(3) 方程式にもそれぞれ結び付く。しかし方程式 $k+3$ はすべての方程式と結合する。単相系の独立パラメータは $(2k+5)$ パラメータの総数から $(k+3)$ 方程式の数値を減じたものに等しいから $(2k+5) - (k+3) = k+2$ となつて、2成分数多くなる。

相の状態を決定するパラメータ中で、少なくとも1パラメータは、外延パラメータである(例えば相の総質量)。数学的には、次のように示される。すなわち(6)方程式を微分し、それから(2)方程式を減じると Gibbs-Duhem の方程式が求められる。

$$SdT - Vdp + n_a d\mu_a + \dots + n_k d\mu_k = 0,$$

各具体的な相に対しては、この方程式は内包パラメータ $k+2$ の変化と結び付いている。すなわち各相の内包パラメータ $k+1$ だけが独立に変わる。相の独立パラメータの総数は $k+2$ に等しいから、そのうちのパラメータの1つが外延パラメータであることが明らかである。

平衡系では、相の任意の他のパラメータ、例えば、成分の活性度、熱容量、その密度等は、それぞれ(6)方程式に含まれる主パラメータによつて決定される。したがって相の独立パラメータ数の制限は、パラメータの任意の組合せの選択にあるようである(パラメータの組み合わせが、例えば成分の質量および分子量のような一層単純な従属パラメータと結び付いていないとする)。理論的にいえば、例えば相の温度および圧力は、2種の他の物理的性質を測定して決

定される。

それ自体の間では相互作用が働かない ϕ 相の系では独立パラメータ ϕ ($k+2$) をもっている。しかし平衡系では、相の諸パラメータは、(5) 方程式の系自体と結び付かずである [($k+2$) \times ($\phi-1$)]。すなわち平衡系では、独立パラメータ数は次のようになる。 ϕ ($k+2$) - ($\phi-1$) ($k+2$) = $k+2$ 。したがって単純な平衡系では、独立パラメータ——内包パラメータ (fin) と外延パラメータ (fex) ——の総数は、成分数 + 2 (相数に左右されない) に等しくなる。

$$fin + fex = k + 2. \quad (7)$$

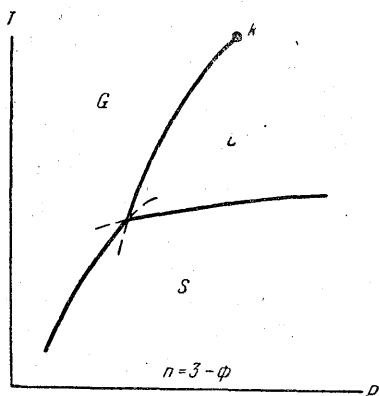
これから直接次のことが考えられる。すなわち閉平衡系——各成分の質量が一定——では、独立に変わりうるものは、2 パラメータだけである。このような状態は、“Defay理論”として知られている。

系を決定するためには、相の各質量を決定することが必要である。すなわち独立パラメータ中には、少なくとも、外延パラメータ $fex > \phi$ が入るはずである。すなわち (7) 方程式により次のようになる。 $fin = k + 2 - fex < k + 2 - \phi$ 、したがって系の内包パラメータの極大数——“自由度数”と呼ばれる——は、次式で表わされる。 $n = k + 2 - \phi$ 、後者の式は、Gibbs の相律を表わすものである。

相律の応用例として、1 成分系を検討しよう。こゝでは、独立パラメータ $k+2$ の総数は 3 となり、そのうちの 1 つは、当然外延的パラメータ、例えば、単一成分の質量となるはずである。しかし独立内包成分数は 2 以上にならない。系状態を図表で表わすと、第 2 図のようになる。圧力を p 、温度を T で表わす。相律によつて、1 成分系は $n = k + 2 - \phi$ となる。 $n = 3 - 1 = 2$ の 1 相のみが存在する場合には 2 内包パラメータ、例えば温度と圧力は、独立に変わる (2 変系)。すなわち単相状態は、図表のある領域、例えば固体領域 S 、液体状態の領域 L 、および気体領域 G (第 2 図参照) に対応している。2 相 $n = 3 - 2 = 1$ が存在する場合には、2 相状態は、自由度 1 である (1 変系)。1 内包パラメータ中の 1 パラメータの変化は独立に変わるものとみなされるが、他のすべての内包パラメータ (2 相の存在する間) は、1 独立パラメータに明白に依存して変わる。第 2 図では、相領域間の境界面を表わす曲線で示されてある。 $n = 3 - \phi = 0$ の 3 相が存在する場合にはいずれの内包パラメータも、独立に変わらない (不変系)。このような系の状態を決定するためには、3 外延パラメータ、例えば 3 相の質量、またはエントロピー、系の体積または質量が与えられていなければならない。内包パラメータ中、1 パラメータが独立変化すると、内包パラメータが一定の値の場合にのみ共存する、系の 3 相中 1 相は、不可避的に消滅する。このようにして、相律の自由度数は、内包パラメータの極大数で表わされ、系の共存相数の減少が起らないで、各パラメータは、相互に独立に変わる。

相律を適用する場合には、系は、いかなる外延パラメータによつても、制約されないことが仮定される。例えば相律が k 成分の均質 (単相) 系に適用される場合には、 $n = k + 1$ となる。このことは、均質系では、温度および圧力ばかりでなく、全成分の濃度 (1 成分に対する比) が、独立に変わることが可能であることを示している。

系の成分数が決定される場合には、遅延過程が可能である。系および相律の独立パラメータの全数に関する結論から明らかなように、独立成分数とは、検討対象にとりあげられる (許容) 転移の場合には、系全体ならびに系の部分の含有量が独立に変わるような化学的組成成分を意味する。このように、成分数は、(1) 系の存在条件によつて許容される系の総組成成分の変化と、(2) 系の存在条件の対象 (領域) において可能となる相と相との間の反応とによつて異なってくる。相律を適用するためには、成分数の決定を次のように定式化するのが便利である。



第 2 図 1 成分系の温度—圧力の相図表

系の全可能相の諸組成——可変組成の相を含む——が求められるような化学的組成部分の最小数の組合せ(添加または除去)である。

本論文では、独立成分のみを考慮に入れるときには、簡単にするために、単に成分と名付けられている。成分は独立成分であるから、1成分が他の成分を媒介として生成される反応の可能性は排除される。そのために閉系では、各成分の量は一定である。Gibbsの著作では、成分をこのような独立成分に解している。しかしある学者は、化学的反応を研究する際に、反応に干渉する一定組成の各化合物(化学的)を成分と呼んでいる。したがって反応には、一成分の他成分への転移が含まれる。このように表わされると、閉系内の成分の含有量は、もちろん一定とならない。

単純な例として、水の状態系を検討してみよう。水、水(液体)および蒸気は、同一組成(H_2O)をもち、系全体としては酸素と水素の相関関係は維持されるものとするならば、この系は一成分系であつて、その状態図は第2図で表わされるであろう。たゞし氷の異常な性質を無視するものとする(氷の溶解温度は圧力の増大に伴つて低下し、状態図に示されてある普通の場合のようにはあがらない)。しかし現実には、水は酸素と水素とに解離し(さまざまな量)、2接触相(contact face)に溶解する。接触する水と蒸気あるいは水と氷の組成差は、きわめて僅かであり、多くの場合無視され、1成分系とみなされる。しかしこの組成差に留意するならば、系を2成分系とみなすべきである。たゞし与えられた場合の成分数は、系の研究精度によつて異なってくる。

次に酸素と水素とが水の組成に対応する化学量的関係にある閉系をみてみよう。この場合には、任意の閉系にみられるように、 H_2O の与えられた質量状態は、完全に2パラメータで決定されるから、第2図に示されてある $T-p$ 型図表で一義的に表わされるであろう。この場合水素と酸素との比の水組成の可変性は、系の2相および3相状態にだけ現われるが、相組成が系の全組成で決定される1相状態にはみられない。閉系における水の組成の2成分性は、2相状態の帯状線が、氷、水(液状)、蒸気の1相領域の間にも現われる関係で第2図では状態図を変える。この帯の狭い温度領域内では、2相——組成が若干異なる——の共存が可能である。そのうえ圧力一定の下で、温度が変わると、相組成およびその質量比に一定の変化が誘導されるであろう。事実上相律によれば、2成分および2相の下では、自由度2になる。2相状態は、 $T-p$ 図表のある場(field)を満足させるはずである。そのうえ任意の T と p とは、相成分の一定の濃度に対応し、閉系の下では1相の一定の質量比の下でのみ可能である。2成分系における1相状態は、相律によれば、自由度3である($n=k+2-\phi=4-1=3$)。しかし2成分系における独立パラメータの総数は、 $4(fin+fox=k+2=4)$ に等しいから、2成分の質量が与えられている閉系では、独立変化は、2内包パラメータ(T と p) の関係だけで可能である。したがって外延パラメータで制約される系に対しては、相律は、独立パラメータの総数の法則を組合わして用いる必要があることが明らかとなる。

平衡系の自由度数は、系の内包パラメータ値と結び付いている方程式のパラメータ数を、系のパラメータの総数から減じて求められる。方程式(5)の項が系の不完全平衡のために減少すると、自由度数が対応的に増大する。例えば、以下において、相の圧力パラメータ(孔隙溶液)が他相の圧(造岩鉱物)と区別される場合について検討しよう。例えば、 $p^\alpha=p^\beta$ の1条件がなくなると、 $n=k+3-\phi$ の形態が求められる。すなわち自由度数は対応的に増大する。自由度数は、本論文でとりあげないが、表面張力、電気力およびその他の諸力が働く場合にも増大する。

4. 状態の諸要因と系の型態

系の平衡状態は、系内であらゆる可能な自然過程(自動的)が流れ、その結果として、系の全部分に対して対応全内包パラメータの平衡が成立する場合にのみ達成される。このような状態は、外界条件が不変の場合には無限に長期間にわたつて保持されるであろう。平衡は、このこ

とを基礎において、しばしば次のように規定される。すなわち平衡は、時間的に変わらず、その上に不変性が系に対してなんらかの外的過程(現象)の流れによつて誘導されないような系の熱力学的状態である。

しかし平衡状態は、自然にとつて非本質的な非可動性の場の状態と選択的に結び付いている。内部平衡状態または、変化過程にある系において可能である。できる限り平衡に近い状態はこのためには、系存在の内部条件の変化が系内の内包パラメータが均衡化されるよりも緩慢に発生することが必要とされる。すなわち系の内部条件の変化に引き続いて、与えられたモーメントの内部条件に対応する平衡状態が成立することが必要である。もちろんこのような状態は、限界状態においてのみ可能である。したがつて平衡の成立速度を無視する場合には、自然現象を図式化して表わされる。緩慢な過程を記載する際には、“平衡的”“準静的”と呼ばれる。平衡状態の下では、パラメータの有限量(単純系の $k+2$)のみが、独立値をもつから、単純な変化平衡系では、 $k+2$ パラメータだけは、相互に独立に変わり、残余の全パラメータは、それと従属函数的関係にある。したがつて平衡の指標は、静態でなく、系(変系が可能な)の熱力学的諸パラメータと一定の相関関係を示すものである。

変型の平衡状態と非平衡状態との主要な区別は、前者の平衡状態が、系の履歴、すなわち先行状態に依存しないで、与えられた時間モーメントにおける熱力学的独立パラメータの極少量($k+2$)値によつてのみ左右される。しかし後者(非平衡状態)は、先行状態および時間成分、すなわち系の形成履歴にも依存する。

静止状態と平衡状態とは異なる。静止状態は、時間(一定の内的過程の flow に基づく)によつて変わらないが、内部パラメータ(温度、化学ポテンシャル等)勾配——静止過程の flow を誘導する——が系に存在するために非平衡状態になる。

実系では、一定の存在条件によつて常に支配される。そのために、独立パラメータと従属パラメータとの分離は、任意に発生しないが、系の存在条件によつて許容される過程の特性に依存する。系の実独立パラメータは、系の平衡因子、または状態因子と呼ばれる。したがつて平衡または状態因子は、系内の過程とは独立に互いに変わるとともに、平衡状態にある残余の全熱力学的パラメータを決定するような実系の熱力学的パラメータである。自然系の研究では、平衡因子の成立は、重要な問題となる。例えば普通の変成作用の下では、温度と圧力とは、内部条件で決定され、変成岩類からなる各地層の組成と独立に変わるとともに、そのなかで行なわれる個々の反応に左右されない。したがつて温度および圧力は、変成作用下の平衡因子である。

与えられた系の平衡因子数に含まれるような、系の内包パラメータ(T, p, μ_i 等)は内部条件の名称によつてまとめられる。例えば等温、等圧系 T と p では、内媒質(系の内部存在条件)の温度と圧力が表わされる。他方において、状態の外延因子(系の体積、熱容量、成分の質量)は、一般に系の初期状態によつて決定されるか、あるいはその状態に依存して保持される。

次に系の型を平衡因子の組合せによつてまず分類しよう。さらに型を分類するには、定数指標によるかまたは系の平衡因子の可変度によれば可能である。しかし熱力学では、平衡または非平衡問題を検討する際に、状態の恒常因子のみが意義をもつてくる。すなわち状態変化因子をもつ平衡系では、非平衡状態から平衡状態への移行は、系の状態因子が一定の値の場合に与えられた各モーメントで完成されることが許容されるからである。変化状態因子をもつ系における平衡条件は、恒常因子をもつ系の平衡条件に完全に帰着させられる。

熱力学では、最も意義のあるのは、主熱力学的パラメータのみが含まれる(系の)因子数の系である。この系は、(6) 方程式の系の内エネルギーで表わされる。

$$U = TS - pV + \mu_a n_a + \dots + \mu_k n_k. \quad (6)$$

系の平衡因子数に、エネルギー式のパラメータの各共役対から1パラメータが含まれるならば、キャノンの(間接に当る)と呼ばれるような系では、熱力学的ポテンシャルが容易に形成される。このことは、主熱力学的系キャノンの意義を明らかにする。閉系中では、次のような因子があげられる。

- 因子 S, V —等容, 等エントロピー系
 S, p —等圧, 等エントロピー系
 T, V —等温, 等容系
 T, p —等温, 等圧系

各閉系の平衡因子数には, 各 k 成分の質量またはモル数も含まれる。したがって系の総平衡因子数は $k+2$ に等しくなる。

系の平衡因子となる成分, 質量またはモルは, 中性と名付けられるであろう。閉系では, 全成分は不活性であるが, 独立成分の質量は一定である。開系では, 不活性成分の質量は, 独立変化を蒙る。しかし開系組成中には, 質量とともに, 系の平衡因子となるような成分, 化学的ポテンシャル(またはその他の内包パラメータ)も含まれる。このような成分は“全移動性”, 対応系は, 全移動成分をもつとそれぞれ呼ばれる。

モデルとして, 一定組成の溶液で満されている広大な容器と半浸透膜によって隔てられたA系を考えてみよう。この種容器(B)は, 系の中に含まれないが, A系に対して“内媒質”とみなされる。溶媒, 溶液の成分, 溶液の浸透する膜に対しては, 膜を媒介とする拡散によつてA系とB容器(外媒質)との間に平衡が成立するものとしよう。すなわち対応化学的ポテンシャルの平衡が成立するものとしよう。容器の大きさが充分大きい場合には, 容器とA系との相互作用は, 實際上容器の溶液組成に反映しないであろう。したがって系の平衡状態は, 膜を通過して拡散する成分の“全移動性”成分の化学的ポテンシャルと事実上に依存しないであろう。この化学的ポテンシャルは, A系の平衡因子となるであろう。この大きさは, “外的媒質”条件, すなわち容器Bの溶液組成で決定されるが, 系Aの内的過程に左右されない。系A内における全移動成分の量は, 他のパラメータ, 例えば不活性成分の量(膜を浸透しないもの), 他の全移動成分, 系の温度と圧力とに依存するであろう。同時に, 不活性成分に対しては, 量の独立変化が可能であるが, その化学的ポテンシャルとしては, 量ならびに系Aの他の平衡因子に依存する。このような現象が最も明らかとなるのは, 系Aの平衡因子が一定, すなわち不活成分の量と全移動成分の化学的ポテンシャルが一定の場合である。しかし一般的に言えば, すべてのこの種平衡因子の変化を伴う平衡過程が可能である。この場合には, 系A内における不活性成分量の独立変化と, 全移動成分が外的媒質Bの過程を犠牲に行なう化学的ポテンシャルの独立変化を伴う。

この種の人工モデルに近似の場合は, 海底における岩石の変化(海底風化)である。海水に緩慢に, かつ少量溶解した珪酸塩岩石の成分は, 溶液に移行する量が無視できる程度であるから, 不活性成分とみなすことができるであろう。他方において, 海水の H_2O , K_2O と Na_2O は, 岩石と容易に相互作用を行なう。そのため変成, 生成物中のこの種成分の化学的ポテンシャルは拡散により, 海水組成によつて左右される水準に維持される。したがって, この種成分類は, 海底風化殻帯上部の全移動成分として表わされるであろう。地殻では, さらに複雑な条件がみられる。拡散性充填交代作用の場合には, 岩石類と, 割れ目に沿つて流れる上昇溶液との間に相互作用が働く。この場合には一定の交代作用が割れ目に沿つて形成される。各帯では拡散し易い成分に対しては, 化学的ポテンシャルの平衡が岩石帯と循環(上昇)裂隙溶液との間に成立する(全移動成分の場合), 移動度の低い成分では化学的ポテンシャルは, 循環裂隙溶液の大きさに依存しないが, 端初量(溶液)に左右される。したがって成分は不活性である。全移動成分は, 帯から帯へ割れ目に近付くと増大するが, 不活性成分は減少し, こゝでは触れないが, 交代作用帯理論から明らかなように交代帯と交代帯とは明確な境界面が形成される。

たとえ平衡過程の下では, 一般には系の全平衡因子は変化しても, 非平衡状態から平衡状態へ移行する場合には, 常に次のようなことが考えられる。すなわち移行は, 平衡因子が一定の場合, したがって系内では不活性成分量が一定であるとともに, 全移動成分が系内で一定の場合に達成, 完成される。たゞし全移動成分量は, この場合には従属的变化を受ける。

平衡過程では, 各成分は, 不活性成分かまたは全移動成分である。しかしこの種の平衡因

子数は、限られているから、成分の集まりに含まれるかまたは化学的ポテンシャルの一部を構成する。しかし平衡過程の中間的な(過程)場合には、このような挙動は不可能である。平衡過程の下では、量の緩慢な変化、すなわち、ある種の移動は、不活性成分に対しては可能である。全移動成分に対しては、その量の変化はなんらの障害を伴わずに発生する。このような状態が起きると、系と外部媒質との間のこの種成分の化学的ポテンシャル平衡に直ちに乱れが生じ、あたかも不活性成分の集まりが、かならず存在しないような状態を示す。実系では、平衡過程に対して近似的なものに出会えるように、成分の全移動挙動に対しても近似的な挙動にのみ出会える。

平衡因子が内エネルギーの式(6)に含まれていないパラメータで表わされる系(非キャノン様式)が可能である。このような系の熱力学的ポテンシャルは、単純な式をもっていない。とくに重要な意味をもつのは、全移動成分をもつ系であつて、その系の平衡因子のなかには、化学的ポテンシャルとともに、1つの相(孔隙溶液)内における全移動成分の濃度が含まれる。例えば、全移動性成分の拡散転移が発生する系では、成分の化学的ポテンシャルの平均化が拡散によつて誘導されるから、平衡が達成された場合には、系の全移動成分の化学的ポテンシャルは、外的媒質におけるポテンシャル値で決定される。このような系は、拡散交代作用現象のモデルとなる。しかし岩石の浸透性交代作用の場合には、孔隙溶液の flow が起こり、この種循環溶液の組成は、被交代作用地域の反応と無関係に、外的条件によつて決定される。したがつて浸透性交代作用の下では、溶液の全移動成分の実濃度は、系の平衡因子となる。しかし全移動性成分の化学的——ポテンシャルは、孔隙溶液の濃度ばかりでなく、他の要因、とくにある種の不活性成分の与えられた全移動成分の活性度係数に影響を及ぼしうる——系の含量にも左右される。したがつて浸透性交代作用過程の場合には、系の内部の全移動成分の化学的ポテンシャルは、外的媒質の化学的ポテンシャルと異なる。したがつて浸透(交代作用)現象は、拡散現象と本質的に異なつたものである。空気が自由に流通する下で行なわれる難揮発性物質、例えば鉄・マンガン化合物の培焼実験では、被培焼化合物内の酸素の含量(質量)は変わる。たゞし空気の分圧定数に左右される蒸気分膨張度(partial elasticity)は保持されるものとする。この場合には、化学的ポテンシャルおよび酸素の容積濃度は、温度の変化に関連して変わつてくる。こゝでは、酸素は、鉄・マンガンの不活性挙動に比して、全移動性挙動を示す。

したがつて、おのおの全移動成分と平衡系の1つの内包因子、すなわち化学的ポテンシャル蒸気分圧か、系の相におけるこの種成分の濃度か、いずれか1つの因子と結び付く。各不活性成分は、外延平衡因子、すなわちこの成分の質量あるいはモル量と結び付く。

さらに次のような系を想像してみよう。この系内では、平衡因子数には、温度(T と S)または機械的状态(p と V)を直接特徴付けるパラメータを欠く。例えば、1系成分系は、量、容積、圧で特徴付けられるであろう。この場合系の温度または熱容量は、系の与えられた体積の下ではそれに対応する圧をもつように制御されるはずである。このような系は、人工的に制御する場合には可能であるが、天然では、このような系は存在しないようである。したがつて以下においては、とりあげない。

Gibbsの相律を様々な系に適用する際には、平衡因子が任意数の下で、相の極大数を求める問題が、まず興味があるであろう。任意(系の性質関係において偶然的なもの)とは、独立変化(ある範囲)が系の相の量的変化を誘導しないような平衡因子数を意味する。したがつて系の一定の内部状態に対応する平衡因子の相関関係数は除外される。相律の自由度数 n は、相関、独立内包パラメータの極大数を表わすし、その数は、任意数が $n \geq fin$ ならば、系の平衡内包因子数(fin)より小さくならないであろう。こゝから任意の内的条件の下での相律は、次のようにして求められる。

$\phi = k + 2 - n < k + 2 - fin$ 。しかし $fin + fex = k + 2$ (こゝで fex は、外延平衡因子の数を表わす)である限り $\phi < fex$ となる。すなわち任意の内的条件の下では、系内の相数は、平衡外延因子数以上にならないであろう。

変成作用またはある種の交代作用の下では、温度および圧は、ある種の成分の化学的ポテンシャルのように内的条件として与えられている。したがって普通の変成作用は、 $T, p, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k$ の平衡因子をもつ系としてモデル化される。ここで a, \dots, e は、不活性成分、 k_i は数を、 f, \dots, k は全移動成分を、 k_m は数をそれぞれ表わすものとする。外延因子に対しては、不活性成分の含有量のみが干渉する。したがって $\phi < k$ 、すなわち鉱物の極大蓋然数は不活性成分数に等しい。 $\phi < k$ の相関関係は、Gold-Schmidt が鉱物学的相律の名称で始めて導入したものである。われわれは、現在不活性成分と移動性成分とに区別し、与えられた形態における相律の適用を、鉱物系の一定のグループ、主として固有の変成系に限りたい。

岩石の圧力が外的条件で決定されるならば、岩石の体積は、条件の変化過程に左右されるから一定とならない。交代作用過程は、被置換岩石の体積変化を伴わずに進行する。(Lindgren の交代作用の下における岩石体積の不変の法則) この場合平衡因子は圧力でなく、不変に留まる岩石の体積である。平衡因子は、造構過程等で割れ目の形成に伴なつて変わるからである。交代作用の下での岩石の圧力は、従属パラメータとなり、置換反応に依存して変わってくる。孔隙溶液圧は、一層一定であつて、造岩鉱物の圧と異なる状態を示す。平衡因子の総数は、岩石圧と孔隙溶液圧とが異なるので、単位あたり、 $k+3$ にまで増加する。しかし前述の普通の変成作用の場合のように、孔隙溶液の体積を度外視するならば、平衡因子数は $k+2$ まで減少する。このように、普通の拡散、交代作用過程では、平衡因子は、 $T, V, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k$ であるが、浸透交代作用の下では、 $T, V, P_K, n_a, \dots, n_e, C_f, \dots, C_{k-1}$ となる。ここで V — 交代作用を受けた岩石の総体積、 n_a, \dots, n_e — 不活性成分数、 P_K — 孔隙溶液圧、 C_f, \dots, C_{k-1} — 溶解岩石の全移動成分の濃度を示す。両者の場合(単位あたり)の平衡外延因子数は、不活性成分数より大きいから、単位あたりの鉱物の極大数は、不活性成分数を上廻る。すなわち $\phi < k_i + 1$ となる。孔隙溶液の溶媒の役割を果す水は、成分数に含まないとするならば、普通の拡散、交代作用下での状態因子は、 $T, V, P_K, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k$ の組合せで表わされるとするならば、浸透、交代作用の組合せは、 $T, V, P_K, n_a, \dots, n_e, C_f, \dots, C_k$ となる。

したがって交代作用は、一般には一定の体積の下で起こるならば、単位あたりの共生鉱物の極大数は、不活性成分数を超えることになる。このことは次のことを表わしている。交代作用の下では、一全移動成分を含む鉱物が生成され、溶液から沈殿するか、または、岩石の総容積が変わらないから、残余の鉱物類の置換によつて起こる体積変化の割合に依存して溶解する。

マグマ過程では、圧は、外的条件で決定されるが、温度は、エントロピーまたはマグマの熱容量および晶出作用過程の進行度に左右されるが、外的条件に依存しない。したがってマグマ系の外延平衡因子数には、不活性成分の含有量、およびエントロピーまたは系の熱容量を含む。したがってマグマ過程は、普通の交代作用のように $\phi < k_i + 1$ となる。共存相数には、 k_i 数の鉱物とマグマ——再結晶されるかまたはハリを生じる——を含む。

系の種々の部分における内包パラメータが異なるときには、全体としての系は、非平衡状態となり、外的条件が一定の場合でも、安定状態を維持できなくなる。すなわち温度差は、物体の拡散が起り、圧力差は、機械的移動を、化学的ポテンシャル差は、物体の拡散を誘起する。少なくとも、全非平衡系の下で相関関係の均衡が部分的に実現されるであろう。

拡散液で形成された物質と熱とをもつ全静態系をみてみよう。このような系の各点では、温度および成分の化学的ポテンシャルは、一定の値をもち、点から点へ変化する。次に基細胞領域内では、内包パラメータ値の差異が無視されるような小基細胞の全系を考えてみよう。静態系のこのような基容積細胞は、一定の温度と拡散成分の一定の化学的ポテンシャル値とで特徴付けられる。系は静態であるから、とりあげられる各基細胞領域には、結局熱力学的平衡が成立する場合であることは、当然考えられるであろう。したがってこのような場合にはパラメータ間には、一定の相互的連関が成立する。全体として不均衡な系は、取りあげられた各基細胞領域では平衡状態となるであろう。このような系に対しては、モザイク、平衡という名称が提唱されている。

モザイク平衡に関する表象は、ある種の非静態的に変化する非平衡系に拡張できるであろう。まずこのような系を(基)細胞領域の総和に分ける。これは、各細胞領域内の内包パラメータの差異が無視されるようにするためである。静態系と異なつて、各細胞領域内における内包状態因子の値は、時間成分に左右されるであろう。時間の成分の変化が相当急速にすゝむならば、相調関係の平衡成立は状態因子が変化するので時間的にみて達成されないであろう。したがつて相調関係の平衡は、基細胞的領域内でもまもられないであろう。しかし状態因子の変化過程が緩慢に経過するならば、基細胞的領域内では、相調関係の平衡は成立し、状態因子の変化があるにもかかわらず、維持されるであろう。このように、全体として不均衡で、非可逆的、非静態的变化過程を受ける系は、ある場合、各細胞的領域では、平衡状態となり、モザイク、平衡も成立するであろう。

天然の鉱物生成過程を研究する場合には、天然過程は、一般的には非平衡系のみが可能となるから、当然非平衡系のみに出会ふであろう。例えば、縁脈状拡散性交代作用は、割れ目を伝つて循環する溶液および両隣りの孔隙溶液の成分の化学的ポテンシャル差によつて発生する。浸透性交代作用は、溶液が岩石に吸収されて発生する。したがつて原初岩石は平衡状態を失う。変化岩石中では、温度勾配と、導入、導出成分の化学ポテンシャル勾配とが発生する。

交代作用を受けた岩石の鉱物組成が著しく規則的なのは、交代作用系が明らかに不均衡であるにもかかわらず、熱力学的平衡が鉱物の生成に本質的な役割を示すことを裏付けている。モザイク、平衡の概念、すなわち基細胞的領域の平衡は、この矛盾を解明し、天然過程の物理、化学的モデル化の可能性が与えられる。この平衡概念を變成、交代過程に適用する際に、モザイク平衡を許容することは、孔隙溶液の各浸透点が、周辺岩石の鉱物と化学的平衡状態にあるとともに、孔隙溶液の組成変化が周辺岩石の組成の迅速変化を招くことを仮定することを意味する。各細胞的領域内における孔隙溶液と周辺岩石との完全平衡は、もちろん一交代作用過程理論の成立の可能性が与えられる限界的な場合を代表するものである。このような限界領域に移行しなければ、過程の熱力学的モデルをつくるのは、不可能である。

5. 可逆(平衡)過程

天然の過程は不可逆過程であるが、可逆過程は、内包パラメータの無限小の勾配(差)で完成され、そのうえ無限小の速度で進行する天然過程の限界領域でのみ考えられる。可逆(平衡)過程では、系の均衡状態は乱されない。現実の過程は、限界領域のように可逆過程に近づく。1つの状態から他の状態への系の可逆的移行が行なわれる際には、エントロピーの増加は、極小であるが、系が完成する有効仕事量は、任意の不可逆移行の場合に比較して極大となる。状態変移のエネルギー効果は、可逆的過程の場合には、容易に算出される。これによつて、理論的熱力学に対する可逆過程が明らかになる。

可逆過程は、平衡因子の可逆変化過程と、一定の平衡因子の下での可逆過程とに分けられるであろう。

第1の場合には、平衡因子は変る。しかしこの場合には、内部系とその界面とでは、内包パラメータ値に端勾配(end gradient)が出現しないほどに緩慢に、変化が起こるはずである。例えば、温度上昇を伴う熱系が伝達する際には、熱源は、系の温度上昇に引き続いて温度(熱源)上昇を伴う温度——系の温度とは無限小の差を示す——をもつことが必要とされる。さらにこの場合、系の内部では、加熱下での温度勾配は、無限小となるはずである。同様に、ある種成分の含有量と化学的ポテンシャルの可逆的上昇は、系の内部およびその界面で化学的ポテンシャルの無限小の勾配を伴うはずである。

一定の平衡因子の下での可逆過程は、平衡系がある種の移行状態にある場合のみ可能である。すなわちここで問題となることは、平衡系の平衡状態の諸因子が、任意の相互に独立の変数の場合には、系内でいかなる可逆過程も不可逆過程も明らかに不可能であることである。このような系での相数は、外延平衡の因子数を超えない。しかし内包平衡因子が連続的に変わり、

相関関係の意義をもつてくる場合には、系内では、新しい1相あるいは数相の形成を伴う反応が始まる。この転換 flow の過程で、系の相の総和が外延平衡因子数を超えない場合 ($\phi > f_{ex}$; $n < f_{in}$) には、系の状態は不確定となる。系の平衡因子の組合せは変わる。すなわち現実に相関的な内包平衡因子数は減少するが、外延平衡因子数(発生する新相数にあたる)は対応的に増加する。各相が一定の量となるには、系の外延平衡因子数が、相数よりも少なくなることである。すなわち各相の量は外延パラメータで表わされるからである。しかし古い相を犠牲にして進行する新しい相の生成過程は、先在平衡因子をもつ系の変移状態とみなすことができるであろう。内包平衡因子が連続的に変わる場合には、変移状態の存在は、瞬時的存在となり、一定の値の内包平衡因子の除去によつて2,3の相の消滅が起こる。さらに系の変化は外延平衡数を越えない相数の下で行なわれる。平衡因子が一定の値の下での可逆(平衡)過程は、平衡系が不確定変移状態の場合にのみ可能であつて、相数は、平衡外延因子数を超える。このことから、単純単離 (isolated) 平衡系では、いかなる可逆過程も不可能であることが考えられる。この種系では、外延平衡因子平衡は $k+2$ であるから、任意の完全平衡系では、平衡因子数は $k+2$ 数に限定され、外延平衡因子数を超えることは不可能であるからである (Korzhinskii 1949)。

例として、1相系の図表をみてみよう (第2図)。系の状態を決定する平衡因子数として、量、温度、圧力を取り、後者は、外的条件によつて与えられるものとする。任意の外的条件の下では、このような系の状態は、1相であつて、完全に決定される。外的条件が連続的に変わるならば、例えば温度が上昇すると、第2図の1変系線に対応する温度および圧力の結合が実現する(同時に安定な2相となる)。2相状態の下では、外的条件は、系の状態を完全に決定しないであろう。すなわち系内の2相の量的相関関係は、附加外延パラメータ——与えられた変移温度および圧力の下での総体積または熱容量——によつて左右されるからである。圧力、温度が一定の際の、系のこのような変移状態は、可逆過程、例えば、熱の可逆的吸収と体積変化とを伴う液体の沸騰または凝固を実現するであろう。

6. さまざまな型の系に対する熱力学的ポテンシャルの結論

状態函数とは、独立変数の各組合せにとつてまったく明白な意味をもつ熱力学的パラメータに基づく函数をいう。

熱力学における特性函数とは、熱力学的パラメータに依存する状態の函数をいふ、この種偏導函数はパラメータによつてそれぞれ熱力学的パラメータを表わしている。

熱力学的ポテンシャルは、平衡因子一定の系で可能な全可逆過程の下で、エネルギーがダイメイシをもち、かつ減少するような特性函数からなるものをいう。平衡過程または平衡状態では、極小値になる。系の平衡因子が一定の場合に達成される過程での、ポテンシャルの減少量は、この過程で、周辺媒質の系によつて実現される極大仕事量に等しい。したがつてポテンシャルは、系のポテンシャル、熱力学的エネルギーで表わされる。天然の不可逆過程では、ポテンシャル・熱エネルギー系は、 Q 熱量が同時に新たに形成されるに伴つて減少する。熱量 Q' への潜在エネルギーの転移は、過程の自然発生性の必要条件を示している。したがつて系の潜在熱力学的エネルギーの完全利用、すなわち Q' 熱量の発展を伴わずに、系内での極大仕事量の獲得による潜在エネルギーの減少は、無限小の速度をもつ可逆過程の抽象化でのみ可能である。

系のさまざまな型は、平衡因子のさまざまな組合せをもっているから、さまざまなポテンシャルに対応している。すなわち各ポテンシャルは、一定の平衡因子の函数であるからである。

ポテンシャル値によれば、平衡条件が容易に確認されるとともに、系のさまざまな型に対する主熱力学的方程式が誘導される。

最初には、系のさまざまな型のポテンシャルの数学的面を検討し、次でそのポテンシャルのもつ物理的意義を明らかにしよう。

U 系の内部エネルギーは、(6)方程式により、次の型の積の総和で表わされる。

$$U = \sum_1^s t_i X_i \quad (8)$$

したがって(2)式により,

$$dU = \sum_1^s t_i dX_i \quad (9)$$

ここで t_1, \dots, t_s —内包パラメータ, X_1, \dots, X_s —外延パラメータ, s —独立変数(一般には $s=k+2$)である。各積 $t_i X_i$ は, エネルギー・ダイメンションをもっている。系の生成に対しては, 系の占める体積——負の値——を考えるべきである。系の行なう仕事は, 正の符号をもち, 系の体積の減少を伴う [$-pdV = pd(-V)$], 正の大きさとみなす系の体積の一般的な規定によれば, 系の内部機械的エネルギーは, 負の値—— $tX = -pV$ 種に対応する——を意味することになるであろう。

内部エネルギー U は独立変数 X_1, \dots, X_s の特性函数であり, そのうえ全微分方程式の性質により次のようになる。

$$\frac{\partial U}{\partial X_1} = t_1, \dots, \frac{\partial U}{\partial X_s} = t_s,$$

いわゆる“Legendre 変換”を行なうと, 独立変数の他の組合せによつて左右される他の特性函数の級数が求められる。すなわち任意の外延パラメータは, それと共役する内包パラメータ t_i の独立変数として置き換えられるであろう。 $U(X_1, \dots, X_s)$ から函数 $W(t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s)$ へ移すためには, U から, m 積の $\sum_1^m t_i X_i$ ($m < s$) の総和を減じると次式が求められる。

$$W = U - \sum_1^m t_i X_i \quad (10)$$

$$\text{したがって} \quad W = \sum_{m+1}^s t_i X_i \quad (11)$$

(8)と(10)式に留意すると, 次式が求められる。

$$dW = dU - \sum_1^m (t_i dX_i + X_i dt_i) = -\sum_1^m X_i dt_i + \sum_{m+1}^s t_i dX_i \quad (12)$$

W が $t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s$ の特性函数であることを確認するためには, 次式を証明することが必要である。

$$\begin{aligned} -X_1 &= \left(\frac{\partial W}{\partial t_1} \right)_{t, x}; \dots; -X_m = \left(\frac{\partial W}{\partial t_m} \right)_{t, x}; t_{m+1} = \left(\frac{\partial W}{\partial X_{m+1}} \right)_{t, x}; \dots; \\ t_s &= \left(\frac{\partial W}{\partial X_s} \right)_{t, x} \end{aligned} \quad (13)$$

(各導函数は, 1 函数を除き, 与えられた函数のすべての独立変数 $t_1, \dots, t_m; X_{m+1}, \dots, X_s$ を一定とおいてとられる。) 熱力学のコースでは, このような証明は, 誘導されないで, このような函数の変換を媒介として求められたものが, 特性函数であることが明らかなものとして直接とられている。しかし, 多数のパラメータ(全移動性成分を伴う系にポテンシャルを誘導する場合)に Legendre 転換を拡張するから, 変換規定の条件を明らかにするために, (13) 方程式を証明することが有効であろう。ここでは, 例えば Fichtengolts の解析学で与えられているような Legendre 変換の普通の証明法を多成分系に適用することにする。しかし多成分系の証明に必要な変形を加えたものを用いる。

方程式(10)の両側を微分すると

$$dW = dU - \sum_1^m t_i dX_i \quad (10)$$

X_r , 次いで W は, $t_1, \dots, t_m, X_{m+1}, \dots, X_s$ パラメータ項の函数としてみなされるから, この変数を媒介として X_r の従属変数となる。この組合せの他の変数を不変として, 上述の組合せの変数の1つについてとられた偏導函数は例えば $\left(\frac{\partial W}{\partial t_i} \right)_{t, x}$ を t, x の指数と名付け

微分に対応するであろう (X_{m+1}, \dots, X_s が不変の場合) この条件が満たされないで、そのうえ行列式 (16) が零に等しいとするならば、方程式 (17) は、両立しない。すなわち dl_1, \dots, dl_m の微分は、互いに無関係とならないから系の自由度数 n は、変換系の内包平衡因子数 m より小さくなる ($n < m$)。

$n = k + 2 - \phi$ 相律式と $fin + fex = k + 2$ (fin 系の状態内包因子数, fex 状態外延因子数) 式とを比較すると、次式が求められる。

$$n - fin = fex - \phi. \quad (18)$$

したがって $\phi > fex$ のときには $n < fin$ となる。このようにして系の相数は、平衡外延因子数より大きいならば、(16) の限定条件は満たされないから、偏導函数 $\frac{\partial W}{\partial l_i}$ は、不定となる。

系内の相数は、平衡外延数を超えない間は、系の状態は、その因数とそれの偏導函数 (ポテンシャル) を完全に決定する。状態の内包因子が変り、系において限定された値の場合には、新しい相の形成とともに、変換が始まり、そのうえ相の総数は、変換過程において、外延数を超える。この場合系の状態は、その状態因子によつて完全に決定されない。変換が完了しない間は、系の自由度数は、内包因子数より小さい ($n < fin$)。したがって他の因子が不変の場合には、内包因子中の 1 因子の変化も不可能である。そのために、偏導函数 $\left(\frac{\partial W}{\partial l_i}\right)_{l, x}$ ($i=1, \dots, m$) は、その意味を失う。すなわち不変量の導函数に変換する。この種導函数は、この変換で不連続性に变化する。これは、内包因子と共役の外延因子 X_1, \dots, X_m は、変換過程でその値が変るからである。たゞしあらゆる平衡因子が不変とする。

$$\frac{\partial W}{\partial l_i} = X'_i (t_i < t_i^0); \quad \frac{\partial W}{\partial l_i} = \text{非限定} (t_i = t_i^0); \quad \frac{\partial W}{\partial l_i} = X''_i (t_i > t_i^0),$$

$i=1, 2, \dots, m$; t_i^0 —変換によつて求められた t_i の値

単純な例としては、等容、等圧の、1 成分閉系であつて、固相—液相—気相系型 (第 2 図) の T, p, n_a 状態因子を伴なうものをみてみよう。このような系のポテンシャルは、 $Z = U - TS + Vp = \mu_a n_a$ 函数であり、 $dZ = -SdT + Vdp + \mu_a dn_a$ である。系は、1 つの外延状態因子のみをもつから、任意の外的条件の下では、1 相のみが安定となるであろう。このような場合には、系は状態因子と $Z - S = \frac{\partial Z}{\partial T}$; $V = \frac{\partial Z}{\partial p}$; $\mu_a = \frac{\partial Z}{\partial n_a}$ 函数の偏導函数で決定される。

外的条件が変わるものとする、ある種の T, p 値では、2 相が発生する (例えば固相が熔融する)。2 相の存在下の系の状態は、それに対して取りあげられる状態因子で決定されない。導函数 $\frac{\partial Z}{\partial T}$ と $\frac{\partial Z}{\partial p}$ とは、独立に変わらないから不定となる。 T, p とが与えられた値の場合には、この偏導函数は、不連続性に変わる。この場合には、変換前でも、後でも外延因子 S, V はさまざまな値をもっているからである。他方において、内包パラメータ μ_a は、変換過程において、限定された不変の値を保つ。この場合には成分の化学的ポテンシャルは 2 相に対して等しいからである。 $Z = \mu_a n_a$ が変換過程で変わらないのは当然である。すなわち $dT = dp = dn_a = 0$ の可逆変換では $dZ = 0$ 式に一致するから、変換過程での不変は、上述の微分方程式から追跡される。

平衡状態に対しては、Legendre 変換で内部エネルギーから誘導されるすべてのポテンシャル函数が、極小値にとられることを立証するためには、非補償熱に関する表象によるのが有効である。

温度 T の外的媒質の系から求められる熱量を dQ で表わすと、周知のように次のようになる。すなわち可逆過程では $dS = \frac{dQ}{T}$, 非可逆過程では $dS > \frac{dQ}{T}$ となる。

最後の不等式の代りに次のようにかける。

$$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dQ'}{T} \quad \text{または} \quad dQ = TdS = dQ', \quad (19)$$

こゝで $dQ' = 0$ は可逆過程を、 $dQ' > 0$ は、非可逆過程を表わすものとする。 dQ' は、クラウジウスが誘導し、非補償熱と呼ばれる値を示す。熱量の増分は、零に等しいか (全可逆過程)

あるいは正(非可逆過程)となるが、どんな場合にも負の値にならない。この熱量は、非可逆過程、すなわち系のポテンシャル・エネルギーが熱に転換するために発生する熱量である。このことは、“非補償”熱で誘導されるエントロピーの増分についても、対応的にいえる。

$$dS = d_e S + d_i S$$

$$d_e S = \frac{dQ}{T}; \quad d_i S = \frac{dQ'}{T} \quad (20)$$

ここで dS は、周辺媒質の熱交換に基づくエントロピー $d_e S$ の変化と、系内の非可逆過程による新たな熱の形成に基づく $d_i S$ エントロピーの増分を構成する、エントロピーの総増分とを表わしている。

閉系では、内部エネルギー U の増分は、吸収熱差と系の行なう仕事量に等しい。

$$dU = dQ - p dV.$$

(19) 方程式を適用すると

$$dU = T dS - p dV - dQ'.$$

対応的に、閉系では、可逆過程に対して有効な主方程式 (2) の代わりに、非可逆過程の場合には次式が求められる。

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i - dQ'. \quad (21)$$

可逆過程 $dQ' = 0$ および (21) 方程式に対しては、(2) と同一となる。(21) 方程式を微分する際には、全内包パラメータが不変と仮定する。すなわち可逆過程 ($dQ' = 0$) として系の形成過程をみなすから、以前の方程式が求められる。

$$U = TS - pV + \sum_i \mu_i n_i. \quad (6)$$

(21) 方程式から、状態因子 S, V, n_i が不変の場合には、次のことが明らかである。

$$dU = -dQ'.$$

したがって全非可逆過程 ($dQ' > 0$) $dU < 0$ の場合には、内部エネルギーは減少する。しかし可逆過程 $dQ' = 0$ の場合、すなわち平衡に達する系では、 $S, V, n_i: dU = 0$ 等が不変の場合には内部エネルギーは極小値をもっている。

内部エネルギー(方程式(6)と(21))に Legendre 変換式((10)~(12)方程式)を適用すると、一般に知られている特性函数が求められる。

$$U = f(S, V, n_1, \dots, n_k) = TS - pV + \sum_a^k \mu_a n_a \quad (6')$$

$$dU = T dS - p dV + \sum_a^k \mu_a dn_a - dQ' \quad (21)$$

$$F = f(T, V, n_1, \dots, n_k) = U - TS = -pV + \sum_a^k \mu_a n_a \quad (22)$$

$$dF = -S dT - p dV + \sum_a^k \mu_a dn_a - dQ' \quad (23)$$

$$H = f(S, p, n_1, \dots, n_k) = U + pV = TS + \sum_a^k \mu_a n_a \quad (24)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_a^k \mu_a dn_a - dQ' \quad (25)$$

$$Z = f(T, p, n_1, \dots, n_k) = U - TS + pV = \sum_a^k \mu_a n_a \quad (26)$$

$$dZ = -S dT + V dp + \sum_a^k \mu_a dn_a - dQ'. \quad (27)$$

さらに類似の変換によつて、全移動成分をもつ系に対する特性函数が求められる。(Korzhinskii 1949, 1956)

$$U_0 = f(S, V, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = U - \sum_f^k \mu_f n_f = TS - pV + \sum_a^e \mu_i n_i \quad (28)$$

$$dU_0 = TdS - pdV + \sum_a^e \mu_i dn_i - \sum_f^k n_f d\mu_f - dQ' \quad (29)$$

$$F_0 = f(T, V, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = U_0 - TS = -pV + \sum_a^e \mu_i n_i \quad (30)$$

$$dF_0 = -SdT - pdV + \sum_a^e \mu_i dn_i - \sum_f^k n_f d\mu_f - dQ' \quad (31)$$

$$H_0 = f(S, p, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = U_0 + pV = TS + \sum_a^e \mu_i n_i \quad (32)$$

$$dH_0 = TdS + Vdp + \sum_a^e \mu_i dn_i - \sum_f^k n_f d\mu_f - dQ' \quad (33)$$

$$Z_0 = f(T, p, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k) = U_0 - TS + pV = \sum_a^e \mu_i n_i \quad (34)$$

$$dZ_0 = -SdT + Vdp + \sum_a^e \mu_i dn_i - \sum_f^k n_f d\mu_f - dQ' \quad (35)$$

F 函数は、等容、等温ポテンシャル、または自由エネルギー、 H は、等圧、等エントロピーポテンシャル、熱容量、エンタルピーと名付ける。 Z は、等圧、等温ポテンシャルまたは Gibbs のポテンシャルを表わす。 O の文字は、ポテンシャルが全移動成分をもつ開系に属することを意味する。

dQ' 項は、全ポテンシャルの微分方程式中に残る。したがって対応独立変数値(平衡因子)が不変の全非可逆過程 ($dQ' > 0$) に対しては、各ポテンシャルは減少する。例えばこの変数の微分が 0 に等しい場合に、 $T, p, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k$ が不変であれば、(35) 方程式から、次のようになるには、 $dZ_0 = -dQ'$ 、 Z_0 のような系はすべて考えられる平衡状態の非可逆過程では減少し、可逆過程 $dQ' = 0$ 系では、極小値に達する。

状態因子が不変の際の与えられた系のポテンシャル減少現象は、ポテンシャルの対応上昇を伴う他系の化学的または機械的仕事の遂行に利用できるであろう。相互作用過程が可逆的に進行する際の限界領域では ($dQ' = 0$) には、与えられた系のポテンシャルの減少は(状態因子が不変の場合には)、外的媒質で系の遂行する極大仕事量に相当する。

このようにして、各函数 $U, F, H, Z, U_0, F_0, H_0, Z_0$ は、状態因子の対応組みに特徴的な函数である。この函数は、状態因子不変の場合に進行する全非可逆過程では減少する(そのうえ函数の減少は極大仕事量に相当する)。この性質は、状態因子の対応組をもつ系の熱力学的ポテンシャルとして、この種函数をみなす基礎が与えられる。

こゝで以前に行なつたように、誘導されたポテンシャルの物理的本質を詳しく検討しておくことは有効である (Korzhinskii 1949)。

平衡系の内部エネルギーは、次の方程式で表わされる。

$$U = TS - pV + \mu_a n_a + \dots + \mu_k n_k \quad (6)$$

非平衡系では、系のさまざまな部分における $T, p, \mu_a, \dots, \mu_k$ 内包パラメータは、さまざまな値をもっている。いま系を r 部分に分割し、各部分(きわめて接近しているものとする)は、 T, p, μ_i の一定の値で特徴付けられるものと仮定する。この場合には、系の総内部エネルギーは、あらゆる部分のエネルギーの総和で表わされる。

$$= \sum_r TS - \sum_r pV + \sum_r \mu_a n_a + \dots + \sum_r \mu_k n_k \quad (36)$$

$$dU = \sum_r TdS - \sum_r pdV + \sum_r \mu_a dn_a + \dots + \sum_r \mu_k dn_k \quad (37)$$

内部エネルギーは、項の総和の形で表わされるから、各項はエネルギーのダイメンションをもっていることになる。したがって記述の便宜を考へて、 $\sum_r TS$ を等エントロピー系の熱エネルギー

一、負の記号をもつ $\sum_r pV$ を等容系の内部エネルギー、 $\sum_r \mu_i n_i$ を i の不活性成分の化学的エネルギーでそれぞれ表わすことにする。このような術語は、全くなじみのうすい術語であるが、与えられた場合に適している。系の非平衡性は、そのうちの内包パラメータの非平均化を誘導する。非可逆過程は、内包パラメータの平均化側に向かい、各内包パラメータが、系のあらゆる部分において同一値をとるまで進行し、系は平衡状態に達する。各内包パラメータの平均化は、対応エネルギー部分の減少を誘導することは、容易に理解される。例えば成分の要素質量 dn_i^1 が、この成分の一層高ポテンシャルをもつ1つの部分から、同一成分の一層低ポテンシャルの他の部分へ移行する場合に、 $\sum_r \mu_i n_i$ 総和増分を受ける。

$$d\sum_r \mu_i n_i = -\mu_i^1 dn_i^1 + \mu_i^2 dn_i^2 = -(\mu_i^1 - \mu_i^2) dn_i < 0$$

(系の部分の内包パラメータの変化は無視する。)

一層高圧 p_1 をもつ部分の dV 体積が増す場合、一層低圧部分を犠牲に行なわれるので、次のようになる。

$$d(-\sum pV) = -(p_1 dV - p_2 dV) = -(p_1 - p_2) dV < 0,$$

すなわち内部機械的エネルギー、 $\sum pV$ は減少する。このことは、 dS エントロピーの要素量が T_1 温度部分から一層低温度部分 T_2 に移行するならば、 $d(TS) = -T_1 dS + T_2 dS = (T_2 - T_1) dS < 0$ となる。すなわち等エントロピー系の“熱エネルギー”の減少することと同じである。したがって S, V, n_a, \dots, n_k の系の総外延パラメータが不変の条件の下での内包パラメータの全平均化過程は、系の一般内部エネルギーの低下を誘導する。平衡は、与えられた平衡因子の下で考えられる極小内部エネルギーで達成される。エントロピー不変の場合の系では、低下するポテンシャルとエネルギーを媒介として、熱 Q' の外界への放出が起る。

次に、等圧、等温系のポテンシャル、すなわち自由エネルギー F に移ろう。こゝでは、平衡因子は、エントロピー S の代りに T である。さらに系のあらゆる部分における温度は、同一であり、外的媒質は与えられているものと仮定しよう。したがって熱交換の非可逆過程を媒介とする系のポテンシャル、エネルギーの低下は不可能である。しかしその代りに、温度不変の外的媒質との熱交換の可逆過程を媒介として TS 項の変化が可能となる(例えば温度不変で行なわれる熔融、または凝固)。これから、 TS 項が等温系のポテンシャル式中になにゆえに含まれていないかは明らかである。ポテンシャルは、状態因子の不変条件の下では、非可逆過程で減少し、可逆過程で不変に留まるような系のエネルギー部分を表わすからである。この点に、ポテンシャル F (自由エネルギー) が内部エネルギーから TS 項を減じて求められる物理的意味が含まれている。

$$F = U - TS = -pV + \sum_i \mu_i n_i.$$

系のあるゆる部分の圧が均衡している際には、この種機械エネルギーの減少は不可能であるが、その代りに圧不変下の体積変化の可逆過程ではこの種変化が可能となるから、このことは、等圧系の移行では、 $\sum -pV$ 項(系の内部機械的エネルギー)を除くことが必要となるのと類似している。したがって等容系から等圧系へ移行する場合には、前者のポテンシャルから、 pV 一項を差引くことが必要である。したがって次のようになる。

$$H = U + pV = TS + \sum_i \mu_i n_i$$

または

$$Z = F + pV = \sum_i \mu_i n_i.$$

全移動成分 f, \dots, k へ移行する場合には、この成分の化学的ポテンシャルは系のあらゆる部分において平均化し、外界におけるそのポテンシャルは与えられているものと仮定する。このような成分の化学的エネルギー ($\mu_f n_f + \dots + \mu_k n_k$) の非可逆的变化自体は不可能となる。しかしその代りに、成分のポテンシャルが不変の場合には、この種成分の含量変化を媒介として化学的エネルギーの可逆変化が可能となる。したがって f, \dots, k の全移動成分をもつ系の

ポテンシャルは、 $\mu_f n_f, \dots, \mu_k n_k$ 項を含むべきではない。このことは次のような物理的意味にきせられる。すなわち f, \dots, k の全移動成分をもつ系のポテンシャルは、量が対応的に制約された系のポテンシャルからこの項を控除して求められる。したがって次のようになる。

$$F_0 = F - \mu_f n_f - \dots - \mu_k n_k = -pV + \mu_a n_a + \dots + \mu_e n_e. \quad (30)$$

このように考察すれば、系のさまざまな型のポテンシャルの物理学的本質に関するきわめて明確な表象が与えられるとともに、それぞれの系に対するポテンシャル像を容易に想起できる。

平衡因子には、全移動成分 μ_f の化学的ポテンシャルの代りに、孔隙溶液 C_f の成分濃度が含まれる関係の熱力学的ポテンシャルは、 μ_f と $d\mu_f$ の値が C_f および dC_f で表わすことが可能であれば求められる。この課題は、きわめて複雑で、単純な場合にのみ解くことができるであろう。これは、成分の化学的ポテンシャルの値が与えられている場合には、孔隙溶液の実濃度の値は、溶液の温度、圧力および共存他成分の濃度にも左右されるからである。したがって孔隙溶液の状態方程式を知ることが必要である。単純な仮定において、この問題の解が Korzhinskii によつて求められている。

ポテンシャル理論の関係への適用例として、拡散性交代作用をモデル化した全移動成分をもつ等温、等容系 ($T, V, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k$) をみてみよう。この系のポテンシャルは次のようである。

$$F_0 = -\sum_r pV + \sum_r \mu_a n_a + \dots + \sum_r \mu_e n_e. \quad (30)$$

平衡因子が不変で F_0 の減少する過程は、自動的に実現するであろう。(30)式からは、 V, n_a, \dots, n_e が不変で、そのうえ、外的条件 (T, μ_f, \dots, μ) も不変の場合には、自動進行過程は、極小低圧で、かつ不活性成分の極大化学的ポテンシャル相を媒介とする極大圧と不活性成分の極小化学的ポテンシャル相の形成と成長とからのみなつている。最も興味がある場合は、全成分系が完全移動を行なう場合である。すなわち全成分の化学的ポテンシャルは外的条件として与えられるときである。この場合には、平衡因子数には、1箇の外延パラメータ V が含まれているから、任意の外的条件では、安定なのは1相のみである。(30)の系のポテンシャル式を簡単化すると $F_0 = -\sum pV$ となる。全量 V が不変で、平衡条件 $F_0 = \text{極小}$ であることに留意するならば、この式から、次のことが明らかとなるであろう。すなわち与えられた外的条件の下で、化学的ポテンシャル値が、極大圧 p を発展させることができるような相は、安定しているといえよう。給養流動溶液または含気体溶液との接触条件で、増大(圧)して晶出相を生み出す圧は、晶出作用圧と名付けられるであろう。鉱物の晶出作用圧は、鉱物組成の化学的ポテンシャルと鉱物中における含量との定函数である。孔隙溶液の与えられた組成の下では、高晶出作用圧をもつ鉱物類は、孔隙溶液の任意の組成の下で極大晶出作用をもつ1鉱物が残るまでは、低晶出作用圧の鉱物類を犠牲において、それを溶解しながら成長する。このような現象は、交代作用性置換の最終階梯の単鉱物性を明らかにしている。

7. 熱力学的ポテンシャル方法による全熱力学的相関関係に関する結論について

熱力学的ポテンシャル方法は、ポテンシャル式により、すべての主熱力学的相関関係が容易に誘導されるからとくに価値がある。

まず全微分方程式の次の性質を考慮に入れるべきである。 $W = f(x, y, z)$ とおけば、全微分方程式 W の値は次のように表わされる。

$$dW = \frac{\partial W}{\partial x} dx + \frac{\partial W}{\partial y} dy + \frac{\partial W}{\partial z} dz.$$

反対に $dW = adx + bdy + cdz$ は、独立変数 x, y, z により W 函数の全微分方程を表わすことが知られているならば、次のように書くことができる。

$$a = \frac{\partial W}{\partial x}; \quad b = \frac{\partial W}{\partial y}; \quad c = \frac{\partial W}{\partial z}.$$

そのほかに全微分方程式の式における係数の接合微分 (crossed differentiation) を媒介として相関関係が求められる。

$$\frac{\partial a}{\partial y} = \frac{\partial b}{\partial x}; \quad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial a}{\partial z}; \quad \frac{\partial b}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial y}.$$

状態因子 $T, p, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k$ をもつ系を例としてとろう。このような系の熱力学的ポテンシャルは、系の化学的エネルギーとして解釈できる $Z_0 = \mu_a n_a + \dots + \mu_e n_e$ 関数で表わされる。全微分方程式は、次のようになる。

$$dZ_0 = -SdT + Vdp + \mu_a dn_a + \dots + \mu_e dn_e - n_f d\mu_f - \dots - n_k d\mu_k. \quad (35)$$

全微分方程式の特性に基づくと、

$$\frac{\partial Z_0}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial Z_0}{\partial p} = V; \quad \frac{\partial Z_0}{\partial n_a} = \mu_a; \quad \frac{\partial Z_0}{\partial \mu_f} = -n_f, \quad (38)$$

すなわち系の化学的エネルギーは、圧 (温度は変わらないものとする) の増大および系の不活性成分の質量の増加に伴って上昇するが、温度の上昇および完全移動成分の化学的ポテンシャル値の増加に伴って減少する。したがってさらに次式が求められる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu_a}{\partial T} &= -\frac{\partial S}{\partial n_a} = -\bar{S}_a; & \frac{\partial \mu_a}{\partial p} &= \frac{\partial V}{\partial n_a} = \bar{V}_a; \\ \frac{\partial \mu_a}{\partial n_e} &= \frac{\partial \mu_e}{\partial n_a}; & \frac{\partial \mu_a}{\partial \mu_f} &= -\frac{\partial n_f}{\partial n_a} \end{aligned} \quad (39)$$

この方程式では、 \bar{S}_a と \bar{V}_a は、partial エントロピーと a 成分体積、すなわち a 成分 1 モールに相当する S, V を表わしている。この式を利用すると、 T, p と不活性成分の化学的ポテンシャルとの相関関係が次のように求められる。ただし他の平衡因子は不変とする。

$$d\mu_a = \frac{\partial \mu_a}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_a}{\partial p} dp = -\bar{S}_a dT + \bar{V}_a dp. \quad (40)$$

気体自体の間で相互作用の働かない理想的な状態の混合物中では、各気体は、温度および分圧 p_i のみに左右されるから、理想気体混合物の各成分 i に対しては、(40) 方程式により次のようになる。

$$d\mu_i = -\bar{S}_i dT + \bar{V}_i dp_i = -\bar{S}_i dT + RT \frac{dp_i}{p_i} \quad (41)$$

(模式的気体では $pV = RT$ である。)

気相と平衡状態にある液体溶液があるならば、溶液と気体とが、理想気体と溶液との性質をもっている限界領域では、Roouet law により溶液中の成分のモル部分は次のようになる。

$$N_i = \frac{n_i}{n_a + \dots + n_k}$$

成分のモル部分は、温度が変わらないときには、気相の分圧 p_i と比例的に変わる。すなわち $N_i = K p_i$ である。(41) 式に N_i モル部分を代入すると k 乗数は簡約され、理想溶液の成分が求められる。ただし $dT = 0$ とする。

$$d\mu_i = RT \frac{dN_i}{N_i}. \quad (42)$$

T を不変とおいて積分すると、次式が与えられる。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i. \quad (43)$$

ここで μ_i^0 は $N_i = 1$ の場合の成分の化学的ポテンシャルを表わす。この種ポテンシャルは、与えられた温度での 1 成分 (純) 系相を構成する ($N_i = 1$ の場合には、(43) 方程式の第 2 項は 0 に変換する)。

(43) 方程式の実溶液に対しては、 N_i の実モル部分の代りに、 $a_i = f, N_i$ の活性の条件関数で表わされる。ここで f は活性係数と名付けられる。したがって

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln f \cdot N_i. \quad (44)$$

成分濃度は、 $N_i = \frac{n_i}{n_a + \dots + n_k}$ の成分のモル部分の代りに、主として容積濃度、すなわち溶液 1 l あたりの成分のグラム、分子含量を考慮に入れて普通述べられる。 $C_i = \frac{n_i}{V} =$

$N_i = \frac{n_a + \dots + n_k}{V}$ 。したがって容積濃度 C_i は、 N_i モール部分に近似的に比例する。

温度が不変の場合には、成分の活性度と化学的ポテンシャルとは、1 価従属函数的関係にある。そのうえ化学的ポテンシャルの増大は、活性度の増大に対応するから、系の状態と、その外界(媒質)への従属性とを質的に論じる場合には、われわれにとっては両概念は、等価概念である。しかし多くの場合成分のモル部分または濃度概念は、物質系を質的に検討する場合でも、活性度または化学的ポテンシャルの概念と矛盾が起つてくる。すなわちしばしば成分濃度が不変とおいても、成分の活性度または化学的ポテンシャルが変るか、またはとくに溶液内における成分の化学的相互作用の合成によつて逆転するからである。浸透性交代作用の場合には、平衡因子のうちには、孔隙溶液の完全移動成分の濃度が、拡散性交代作用の場合には、その代りに化学的ポテンシャルか活性度がそれぞれ含まれることはすでに指摘しておいた^{註1)}。

次にわれわれにとつて重要な転移平衡方法をみてみよう。この方法によれば、内包平衡因子と反応の従属性関係を示す式が導入できる。いま、不活性成分 a, \dots, e および完全移動成分 f, \dots, k で構成されている物質系が、I 状態から II 状態へ転移されるものと仮定し、その場合不活性成分の含量 a, \dots, e は変らないが、完全移動成分の化学的ポテンシャルおよび T, p は外的条件によつて与えられているものとする。両状態の物質系の等温、等圧の位置エネルギー、 $Z_0 = \mu_a n_a + \dots + \mu_e n_e$ が $Z_0^I = Z_0^{II}$ に等しい場合には、転移反応は、可逆的となるであろう。いま外的条件が変化を受けるとしよう。物質系の 2 状態間の平衡を維持するためには、外的条件の変化の際に平衡が遵守されることが必要である ($dZ^I = dZ^{II}$)。 (35) 方程式によつて、 dZ^I と dZ^{II} 式を展開し、同一因子の項をまとめると、次式が求められる。

$$-(S^{II} - S^I) dT + (V^{II} - V^I) dp + (\mu_a^{II} - \mu_a^I) dn_a + \dots - (n_f^{II} - n_f^I) d\mu_f - \dots = 0,$$

次の記号を導入すると、 $\Delta S = (S^{II} - S^I)$; $\Delta V = (V^{II} - V^I)$; $\Delta n_f = (n_f^{II} - n_f^I)$

$(\mu_a^{II} - \mu_a^I) dn_a$ 型の積では物質系の状態が平衡であるから、乗数 $(\mu_a^{II} - \mu_a^I) = 0$ である点に留意するならば、最後に次式が求められる。

$$-\Delta S dT + \Delta V dp - \Delta n_f d\mu_f - \dots - \Delta n_k d\mu_k = 0. \quad (45)$$

この方程式は、物質系の 2 状態間に平衡が維持されるためには、すなわち移行反応の可逆性が維持されるためには、内包平衡因子の変化の間どのような結び付きがあるかを示している。

特定の場合においては、温度および圧力が不変 ($dT = dp = 0$) とすれば、(45) 式から次式が誘導される。

$$\Delta n_f d\mu_f + \dots + \Delta n_k d\mu_k = 0. \quad (46)$$

この方程式は、結晶学的相に適用されると不変組成の物質系が発生する (n_f, \dots, n_k 値が μ_f, \dots, μ_k に左右されないとする) ような場合に積分できる。積分すると、次式が与えられる。

$$\Delta n_f \mu_f + \dots + \Delta n_k \mu_k = \text{Const}, \quad (47)$$

これは、質量作用の法則の 1 型態を示すものである。この方程式の $\Delta n_f, \dots, \Delta n_k$ は固相における成分含量の変化を表わすが、 μ_f, \dots, μ_k は、この移動性成分の化学的ポテンシャルを表わす。

質量作用方程式において、化学ポテンシャルを活性度に変えるためには、方程式 (44) が利用される。活性度に左右されない全項を移してから、右辺において、対数の総和を変関数の積に変えると (47) 式の代りに、質量作用法則の一層一般的な形態が求められる。

$$\frac{\Delta n_f}{a_f} \cdot \frac{\Delta n_g}{a_g} \cdot \frac{\Delta n_k}{a_k} = \text{Const}'. \quad (48)$$

理想型に近い溶液では、活性度の代りに、モル部分または比濃度、あるいは容積濃度がとられる。

$$\frac{\Delta n_f}{C_f} \cdot \frac{\Delta n_g}{C_g} \cdot \frac{\Delta n_k}{C_k} = \text{Const}'''. \quad (49)$$

註1) 地質調査所月報, 第 8 卷, 第 10 号, p. 参照

