



岩鉦教授

# 岩石学 担当：道林克禎

春学期

月曜日 3 時限 13:00-14:30



## 第 6 回 岩石鉦物の熱力学



名古屋大学  
NAGOYA UNIVERSITY



**MANTLE BOY**  
マントル君

# ギブスの自由エネルギー

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

**G: Gibbsの自由エネルギー**

一定の温度・圧力の下で起こる変化の方向を支配する量

**H: エンタルピー**

**T: 絶対温度**

**S: エントロピー**

**U: 内部エネルギー**

**P: 圧力**

**V: 体積**

状態量（変数）一般にイタリック文字

温度・圧力は、物質の量に無関係. 示強性(intensive)の状態量という

体積・内部エネルギー・エントロピーは物質の量に比例して増減する量. 示量性(extensive)の状態量という

# 自由エネルギーの変化と平衡状態

温度と圧力が一定の条件下について

変化が起こる場合

自由エネルギーは決して増加しない

変化が可逆変化である系の場合

自由エネルギーの値は変化しない

変化が不可逆変化である系の場合

自由エネルギーは必ず減少する

自由エネルギーが最小の状態にある系の場合

それ以上の変化は起こりえない

その系は安定な平衡状態になる

# 自由エネルギーの状態と鉱物の安定性の関係(1)

<例 1> H<sub>2</sub>O: 水と氷

$P = 1$ 気圧,  $T > 0^\circ\text{C}$ の場合,  $G_{\text{水}} < G_{\text{氷}}$   
→ 常に水

$P = 1$ 気圧,  $T < 0^\circ\text{C}$ の場合,  $G_{\text{水}} > G_{\text{氷}}$   
→ 常に氷

$P = 1$ 気圧,  $T = 0^\circ\text{C}$ の場合,  $G_{\text{水}} = G_{\text{氷}}$   
→ 水と氷は共存

<例 2> C: 石墨とダイヤモンド

$P = 1$ 気圧の場合, 温度によらず  $G_{\text{石墨}} < G_{\text{ダイヤモンド}}$   
→ 常に石墨

# 自由エネルギーの状態と鉱物の安定性の関係 (2)

## <例 3> 鉱物の化学反応式



$P=1$ 気圧下では

$$G_{\text{左辺 (ネフェリン+石英)}} > G_{\text{右辺 (アルバイト)}}$$

常にアルバイトが存在する。また、ネフェリンと石英が共存する岩石は存在しない (→深成岩の分類)



# 自由エネルギーと鉱物の変化(1)

$$G = U + PV - TS$$

任意の変化に対して

$$dG = VdP - SdT$$

そこで

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

# 自由エネルギーと鉱物の変化(2)

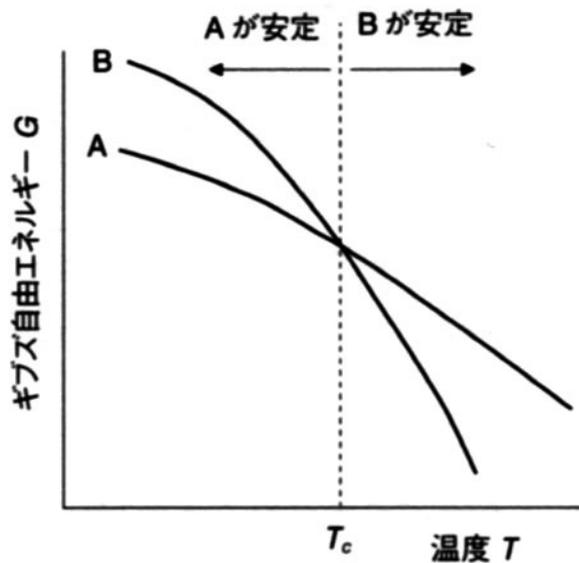


図 8.2 圧力一定のもとの温度による物質の安定性とギブズの自由エネルギーの関係

結晶学・鉱物学 (藤野清志, 共立出版, 2015)

エントロピーの大きい鉱物は密度が小さく、熱振動しやすい性質をもつ

高温で安定な鉱物ほど密度が小さい  
(熱力学的な根拠がある)

同じ化学組成をもつ2つの異なる鉱物  
A(集合)と鉱物B(集合)について  
圧力  $P$  = 一定のもとで温度をあげる

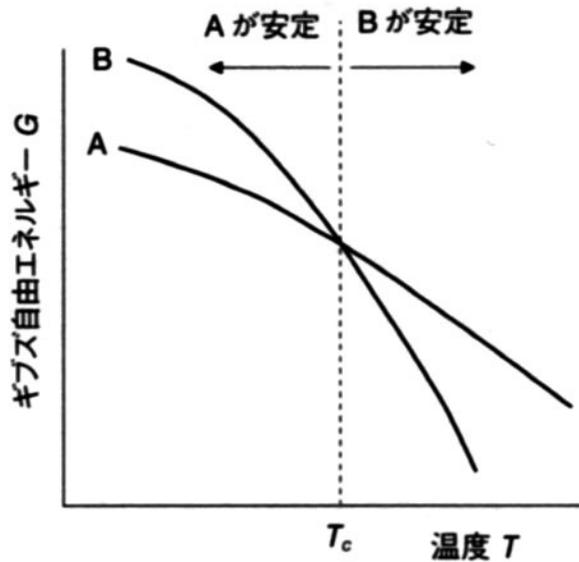
低温下ではAがBより安定とすると  
 $G_A < G_B$

もし  $S_A < S_B$  とすると  
 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  の関係より

$G_A$  も  $G_B$  も減少するが  
負の傾きはBの方が大きい  
温度  $T$  が増加すると  
 $G_A < G_B \rightarrow G_A = G_B \rightarrow G_A > G_B$   
と変化する

高温下では  
エントロピーの大きいBが  
Aより安定

# 自由エネルギーと物質の変化 (3)



高温下では  
エントロピーの大きいBの方が  
Aより安定

同じ化学組成をもつ物質では  
気体や液体は固体よりもエント  
ロピーははるかに大きい

図 8.2 圧力一定のもとでの温度による物質の安定性とギブズの自由エネルギーの関係

結晶学・鉱物学 (藤野清志, 共立出版, 2015)

$$S_{\text{気体}}, S_{\text{液体}} \gg \gg S_{\text{固体}}$$

$\text{H}_2\text{O}$ や $\text{CO}_2$ の放出は  
温度の上昇とともに起きる

エントロピーの大きい鉱物は密度が  
小さく, 熱振動しやすい性質をもつ

高温で安定な鉱物ほど密度が小さい  
(熱力学的な根拠がある)

# 自由エネルギーと鉱物の変化(4)

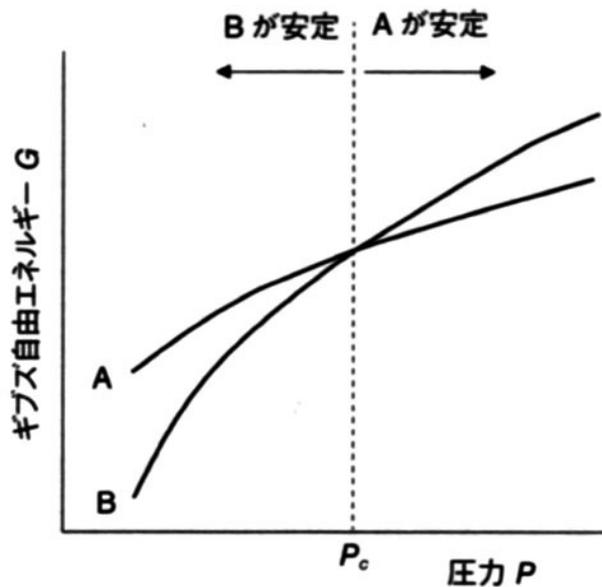


図 8.3 温度一定のもとの圧力による物質の安定性とギブズの自由エネルギーの関係

結晶学・鉱物学 (藤野清志, 共立出版, 2015)

体積の小さい鉱物は密度が大きい

高圧で安定な鉱物ほど密度が大きい  
(熱力学的な根拠がある)

同じ化学組成をもつ2つの異なる鉱物  
A(集合)と鉱物B(集合)について  
温度  $T$  = 一定のもとで圧力をあげる

低圧下ではBがAより安定とすると

$$G_A > G_B$$

もし  $V_A < V_B$  とすると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ の関係より}$$

$G_A$  も  $G_B$  も増加するが  
曲線の傾きはBの方が大きい  
圧力  $P$  が増加すると

$$G_A > G_B \rightarrow G_A = G_B \rightarrow G_A < G_B$$

と変化する

高圧下では  
体積の小さいAがBより安定

# 自由エネルギーと鉱物の変化 (5)

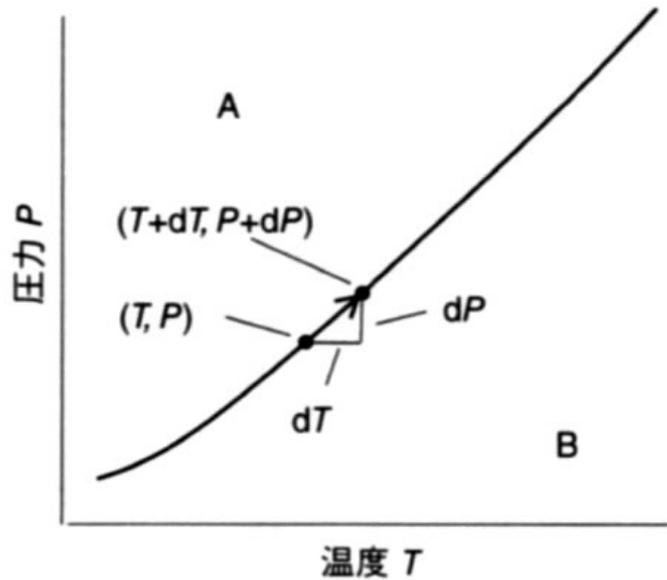


図 8.4 相 図

結晶学・鉱物学 (藤野清志, 共立出版, 2015)

温度—圧力の座標軸上で、それぞれ相Aと相Bが安定に存在する領域が熱力学的に描くことができる。これを相図 (Phase diagram) または平衡状態図 (Equilibrium diagram) という

相Aと相Bの境界の線上では、2つの相は共存し、どちらの自由エネルギーも等しい点(T, P)における自由エネルギーは

$$G_A = G_B$$

この点からわずかに離れた境界線上の点

$$G_A + dG_A = G_B + dG_B$$

つまり、 $dG_A = dG_B$

ここで、 $dG_A = -S_A dT + V_A dP$

$$dG_B = -S_B dT + V_B dP$$

したがって

$$-S_A dT + V_A dP = -S_B dT + V_B dP$$

これを整理すると

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_A - S_B}{V_A - V_B} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

(クラペイロン—クラウジウスの式)

相境界の傾き  $\Rightarrow$  体積  $\Rightarrow$  エントロピー

# 1 成分系の相平衡図：Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 鉱物 (Aluminosilicate)

1 成分：Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>

3 鉱物：紅柱石, 藍晶石, 珪線石 (多形の関係)

同質異像

Andalusite(And), Kyanite(Ky), Silimanite(Sil)



(1)  $S_{Ky} - S_{And} < 0, V_{Ky} - V_{And} < 0$

$dP/dT = \Delta S/\Delta V > 0$  正の傾き

(2)  $S_{Sil} - S_{Ky} > 0, V_{Sil} - V_{Ky} > 0$

$dP/dT = \Delta S/\Delta V > 0$  正の傾き

(3)  $S_{Sil} - S_{And} > 0, V_{Sil} - V_{And} < 0$

$dP/dT = \Delta S/\Delta V < 0$  負の傾き

Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 鉱物の熱力学定数

$S_{Sil} > S_{And} > S_{Ky}$      $V_{And} > V_{Sil} > V_{Ky}$

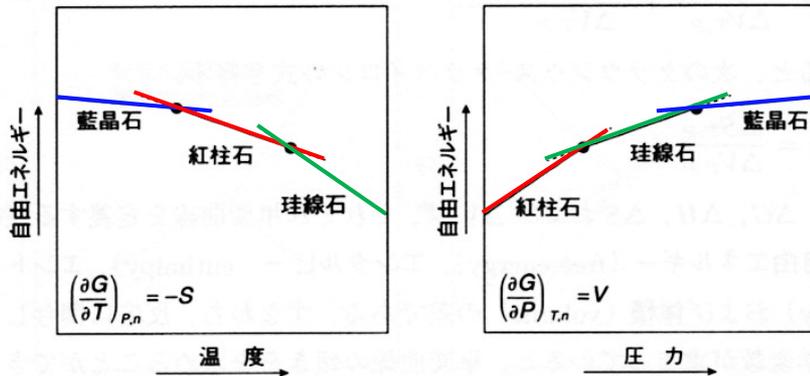
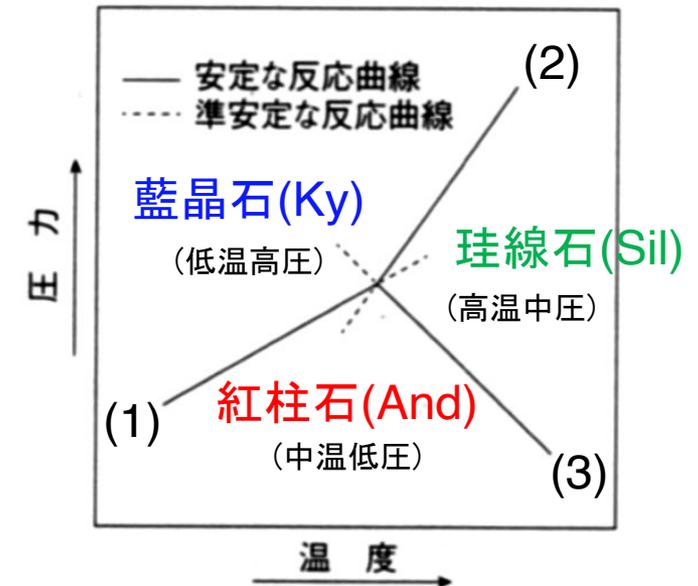


図 3.3 Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 鉱物の自由エネルギーの温度-圧力変化図 (Spear (1993) を簡略化して編図)



# Gibbsの相律と相図における自由度

(Gibbs' Phase rule)

Gibbsの相律  $F = c + 2 - p > 0$

$F$  : 自由度 (Freedom)

$c$  : 成分の数 (component)

$p$  : 相 (鉱物など) の数 (phase)

$\text{Al}_2\text{SiO}_5$  鉱物 (Aluminosilicate)

1成分 :  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$

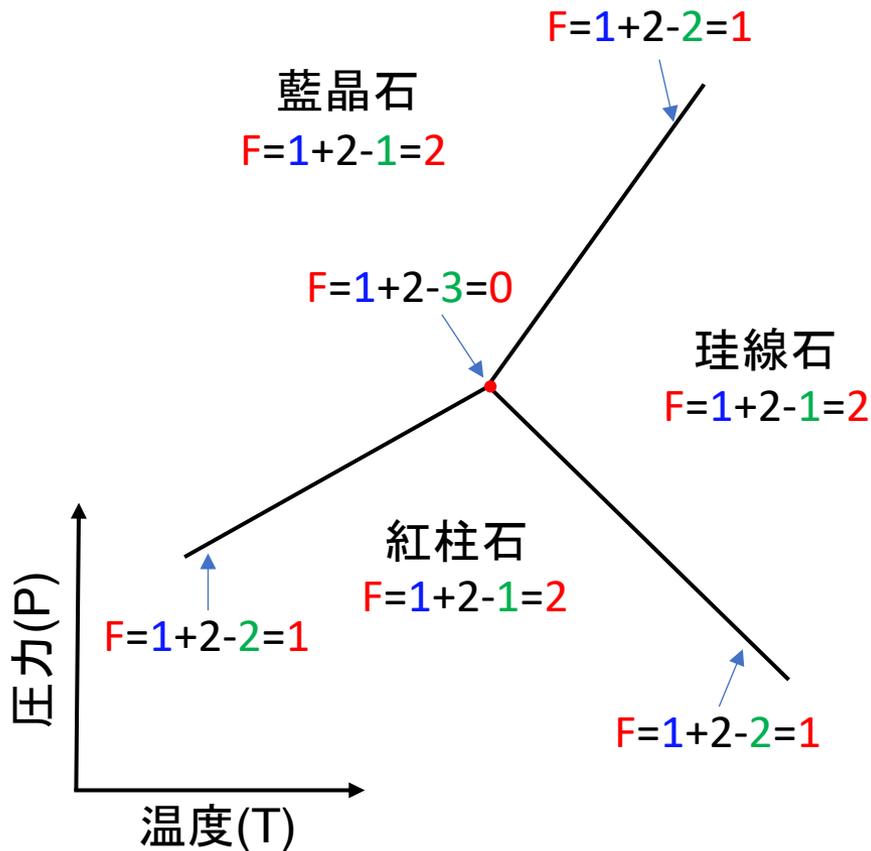
3鉱物 : 紅柱石, 藍晶石, 珪線石

$F = 0$  (3鉱物共存) の場合,  $T$ と $P$ は不変 (点)

$F = 1$  (2鉱物共存) の場合,  $T \rightarrow P$ ,  $P \rightarrow T$  (線)

( $P, T$ のどちらかはある範囲で任意)

$F = 2$  (1鉱物のみ安定) の場合,  $T$ と $P$ はある範囲で任意 (平面)



$\text{Al}_2\text{SiO}_5$  鉱物の模式相図