

化学熱力学成立の端緒的段階

——1870年前後における解離現象の研究——

井 上 隆 義

1. 序 論

化学熱力学の成立は、1873年の A. Horstmann による解離平衡論の形成に始まる、とみなされる。それは、エントロピー増大の法則に基礎づけられた化学平衡の条件を端緒的規定として構成されている点で、Horstmann の言う「解離に関する完全な理論」¹⁾に値する質的に新しい水準の成果であった。その後化学熱力学の成立に寄与した科学者たち、J.H. van't Hoff, W. Nernst, P. Duhem 等は、その成立過程における Horstmann のこの先駆的業績を正当に評価していた²⁾。また、これまでの科学史研究でも同様の位置づけがなされてきた³⁾。だが、Horstmann の成果に典型的に現れた、このような化学熱力学成立の端緒的段階がどのようにしてもたらされたのか、その際の基本的な契機は何であったのか、等について十分明らかにされてきた、とは言えない。もっとも、フランスの物理化学者であった P. Duhem はすでに1887年の時点で、J.W. Gibbs の熱力学理論体系の成立 (1875-78年) に至る発展過程を論じた際に、「熱力学がこの過程で引き入れられたのは、化学力学 (Mécanique chimique) の研究に負っている。H. Sainte-Claire Deville による解離現象の発見は化学力学の領域での多くの重要な研究を誘発しつつ、物理学が蒸発あるいは融解を研究することによって諸法則を表しているものに近い、平衡状態の存在を明らかにした……」⁴⁾、と述べつつ、化学熱力学成立において解離現象の研究および解離と蒸発とのアナロジーに基づく考察が占めていた重要な意義を指摘していたのである。

ところで、Horstmann による解離平衡論がエントロピー増大の法則に基礎づけられているという点から見て、熱力学の基本原則がすでに確立されていたことが、化学熱力学の成立にとって一つの前提条件であった、と解せられる。だが、一般的・抽象的には、化学過程の諸研究、とりわけ熱化学的研究の中から熱力学が成立してくる可能性が存在しなかった、とは言いきれない⁵⁾。しかし、歴史の必然性は、まず熱力学の成立が先行し、その後それを基礎にして化学熱力学が成立する、という形で現れた。そこには、科学成立に

(*) 本研究は昭和60・61年度文部省科学研究費補助金 (一般研究C) による研究成果の一部である。

対する技術的基礎のもつ規定性が基本的な意味をもっていた、とみなされるが、同時にそのことと関連して、自然の多様な諸現象・諸過程の間の連関をどのように捉え、それらの科学的認識における主要な環を何に見出すか、という問題もそのことに深く関わっていたと考えられる。産業革命期において熱の仕事への変換を利用した蒸気機関の発達は、化学技術の本格的な発達に先行したし、化学工業における装置内の化学反応を促進するための技術的側面を一般的・理論的に把握するという課題が問題されるのは、ようやく19世紀後半以後のことであった⁶⁾。また、化学反応の熱効果、質量作用等の諸研究は、熱力学の成立以前にもいくつかの重要な成果を生み出していたが⁷⁾、多様な化学反応に共通する法則性の認識にとって重要な位置を与えられていた化学親和力という概念を明確に把握するには、反応の進行という動的過程と反応における平衡状態の存在という静的過程との連関の認識、発熱反応と吸熱反応との相互の連関の認識等、必要な諸条件を欠けていた。周知のように、化学親和力の正確な規定は、化学熱力学の成立に伴って初めて可能になったのである⁸⁾。

以上の点を踏まえれば、化学とはほとんど独立して成立した熱力学⁹⁾と化学過程の諸研究の相互連関・相互浸透によって、Duhem が指摘しているように、解離現象の研究が主要な環の一つをなしていたことが注目されるべきであろう。というのは、解離は単一化合物の熱による分解反応という、化学反応の中でも最も単純な過程であり、しかも化学反応の熱効果、化学平衡の存在、温度の影響、質量作用等の化学反応における主要な側面を内包している、という意味で当該対象の科学的認識における典型的過程であった、と解せられるからである。したがってまた、解離現象は分子運動論の立場から見ても典型的な対象であった、と言える¹⁰⁾。加えて、その典型性は化学過程である解離と物理的過程である蒸発との類比による推論という科学的認識における重要な契機を与えた点にも現れていたのである。

以上のことから、化学熱力学成立の端緒的段階における基本的契機を解離平衡論の形成に求める点で、またそこでの解離と蒸発とのアナロジーによる推論方法の果たした基本的な意義を認める点でも、筆者は先の Duhem の見地を継承する。しかしながら、フランスにおけるエネルギー論者あるいは実証主義者として、ドイツの E.Mach や W.Ostwald と近い思想的立場にあった Duhem は、19世紀後半における熱現象および化学過程の研究における原子論的見地、すなわち分子運動論の意義については、これをほとんど評価していない。したがってまた、Clausius や Horstmann 等の仕事に見られる、巨視的レベル（熱力学）と微視的レベル（分子運動論）との区別と連関の認識という物質・自然観が化学熱力学の成立にとって果たした基本的な重要性は、Duhem にあっては全く看過されているのである。筆者の見地は、この点で Duhem のそれと決定的に異なる。化学熱力学は、熱力学と同様に基本的には微視的（分子・原子の）レベルのいかなる構造、過程をも前提に

しない巨視的レベルの科学として構成されるが、その成立過程にあつては、その両者のレベルでの諸過程の相互連関と区別の認識は重要な契機をなしていたのである¹¹⁾。

本研究は、先に筆者が行った Horstmann による解離平衡論の形成過程に関する研究¹²⁾と対をなすものである。すなわち、1870年前後に現れた解離現象の熱力学的、並びに分子運動論的研究の一連の成果が化学熱力学成立の基本的な契機であり、またそれらは科学的認識の発展過程としても一種の必然的過程であつた、とみなされることについて、Horstmann の仕事との関連にも言及しながら論じること、これが本稿の目的とするところである。

2. R.Clausius の熱力学・分子運動論と化学過程

前述のように、熱力学の基本体系の確立は化学熱力学成立の主要な前提の一つをなしたが、そのことは一般的に言えるだけではなく、とりわけ Clausius の諸成果を通じて具体的な形で現れた。

Clausius は、周知のように1850年に熱力学の基本原則（第1、第2法則）を最初に確立したが、その後1865年におけるエントロピーの明示的な導入による熱力学の解析的体系化に至る、この科学の発展過程で W.Thomson とともに中心的存在であつた¹³⁾。同時に彼は、1857年に分子運動論の領域でも重要な成果を発表して、その後のこの領域での発展の基礎を築いた。しかも、彼はこの二つの科学を相互の連関と区別において統一的に捉えていたのである¹⁴⁾。こうした成果を通じて、Clausius は1870年前後の化学過程（解離、溶解等）の熱力学的ならびに分子運動論的研究に不可欠の理論的基礎を与えたが、それとともに彼自身化学過程の熱力学的考察を試みて、直接的にも化学熱力学成立の現実的な方向性を示唆していたのである。

Clausius は、1850年の論文¹⁵⁾で熱力学の第1法則を定式化して、後に内部エネルギーと呼ばれる新たな状態量を導入した。系に加えられた熱はこの状態量の変化と体積変化による仕事（外部仕事）に費やされる、と解釈され、この状態量は系に加わった自由熱（freie Wärme）と内部仕事に消費される熱を包含する、とされている。そして、この内部仕事は水の蒸発を例に挙げて潜熱を論じた部分で水の粒子を互いに引き離すのに必要な仕事として解釈されていた。

こうして、彼はすでにこの段階で巨視的な熱力学的状態量を微視的な分子過程との関連において把握していたのである。だが巨視的レベルでの熱力学の法則を定式化するという当座の目的から、Clausius は微視的レベルでのそれ以上の議論を差し控えたのである。この点については、1857年の気体分子運動論に関する論文¹⁶⁾の冒頭に示された彼の以下の見解が注目される。

「私はすでに1850年に発表した熱に関する最初の論文——その中では熱はある種の運動

であると仮定されている——を書く以前から、この運動の様式について明確な表象を形成しており、すでにそれを様々な研究や計算に応用していたのである。私はこの現象をこれまでの私の論文の中では故意に言及してこなかった。というのは、ある種の一般的な諸原理から導きだされた結論を、運動の特定の様式を前提とする結論から区別することが私の望みだったからであり、また後者とそこから出てくる特殊な結論に関する私の見解を後に特別の論文の形で総括し得るものと期待していたからでもある。」¹⁷⁾ と。

Clausius はこのような観点に基づいて、熱力学の第 1, 第 2 法則を定式化し、それを蒸発過程に適用して今日クラウジス＝クラペイロンの公式として知られる方程式を導出した。そこでは、S.Carnot と E.Clapeyron によって確立されていた循環過程（サイクル）の方法が駆使されている。周知のように、この方法に従えば物質の内部過程に関わる諸量（諸分子の運動エネルギーと分子間のポテンシャル・エネルギー）を問題にする必要がないのである。続いて 4 年後の 54 年に第 2 法則の最初の数学的定式化を与えて、彼はその後の熱力学の発展の完全な土台をつくり上げた¹⁸⁾。

ところで、上で触れたように、分子過程に関する考察を部分的にしか行わなかった Clausius は、1856 年に発表された A.K.Krönig の気体分子運動論に関する論文¹⁹⁾に刺激されて、翌 57 年に「われわれが熱と呼ぶ運動の様式について」と題する論文²⁰⁾を発表した。この仕事は以後の気体分子運動論、そして統計力学の成立・発展の基礎を築いたいくつかの画期的な内容を含んでいるが、化学熱力学の成立との関連で注目されるのは、蒸発過程と気体の比熱とに関する分子論的議論である。

彼は、物質を構成する諸分子は全く不規則に運動していて、個々の分子の速度はその平均値の両側に広い範囲で偏倚した値をもっている、とみなす。このような分子運動の多様性のために、一部の分子だけが隣接する諸分子の引力圏から離脱して液体の表面からその上部の空間に飛び出す。この空間内の分子は液体表面に衝突して再び液体中の諸分子による引力によって液体中に捉えられる。こう説明して、Clausius は蒸発過程における平衡状態を、単位時間に平均して液体表面から放出される分子数と再びその表面に捕捉される分子数が等しくなる程に上部空間に分子が行き渡った状態と規定した。また、物体の凝集状態の変化に伴う熱の発生あるいは消費が、分子間の力によってなされる正あるいは負の仕事、すなわち内部仕事と関連させて論じられている。

以上の議論は、定性的なレベルでなされているにすぎないが、蒸発現象およびそこでの平衡状態の明確な分子論的描像と、蒸発熱（凝結熱）と内部仕事とを関連づけた議論は、後に分子間力を分子内部の構成要素（原子あるいは原子集団）間の力——この力は、分子間力が凝集力と呼ばれたのに対して、親和力とか化学力と呼ばれた——で置き換えて解離を分子論的解釈した L.Pfaundler の仕事（後述）に基本的なヒントを与えたのであった。

このように、Clausius は巨視的レベル（熱力学）と微視的レベル（分子運動論）との区

別、相対的独立性を踏まえながら、同時にそれらの相互連関をも追求していたのである。加えて、彼は58年にオゾンの性質を物質の内部状態との関連で分子論的に考察するという化学的過程に関係する研究²¹⁾も行っている。これらの成果を基礎にして、Clausius は次に (1) 熱力学の第2法則を物質の内部 (分子) 過程に関係する物理的要因と関連づけてより明確に把握しなすこと、(2) それを通じて熱力学を循環過程以外の化学過程を含む一般的变化に対して適用し得る形式に発展させること、を基本課題として設定した。

この課題の解決を目的とした仕事は、1862年に「変換等量の定理の内部仕事に対する応用について」と題した論文²²⁾として公にされた。Clausius はまず、自分の54年の仕事を次のように位置づけている。

「内部仕事は多くの場合ほとんど知られておらず、われわれがそれを扱う際にはある程度蓋然性に頼らざるを得ないような仕方で、等しく別の未知量に結びついている。一方、外部仕事は直接観測し測定することができ、かくしてより厳密な取り扱いが可能である。したがって、私は先の論文 (54年の論文——引用者) では仮説的なことは全て回避したいと考えたので、内部仕事を全く除外して循環過程——すなわち、物体が受ける変化が最終的にはそれが最初の状態にもどるように調整される操作——の考察に限定することによって仮説的なことを回避し得たのである。」²³⁾と。続いて、「部分的には科学的根拠に基づいているが、それ以上に実用に基づいている」循環過程の考え方に「これ以上重きを置くべきではない」と述べ、「変換等量の定理をその完全な形式で公表する」として、彼はこの62年論文の基調を示したのである。

こうして彼は、「物体の構成諸分子の配置が与えられれば完全に決定される」、物体の分散 (Zertheilung) の度合を表す量として新たに物体の「分散 (Disgregation)」なる概念を導入して、熱力学の基本法則の新たな定式化を試みたのである²⁴⁾。

ところで、化学熱力学の成立と関連して同時に注目しなければならないのは、Clausius がこの論文で、内部仕事に関わる分散概念を通じて定式化された理論を化学過程—化学結合と化学的分解—に適用することを、重要な課題として提起していた点である。彼は、内部仕事を媒介にして化学過程を蒸発過程との類比において捉え、次のように指摘した。「化合した物質の分離は分散の増加であり、あらかじめ分離していた物質の結合はその減少である。したがって、これらの過程は蒸気の生成あるいは凝結と同じように考察することができる。」²⁵⁾と。そして、分散を増加させる熱効果の例として、化合物 (水銀酸化物および水) のその構成要素への熱分解を挙げている。解離現象を蒸発と同様に熱力学的に研究し得るとする彼の見地は、この論文に基づく1866年の論文「物体の分散の決定と真の熱容量について」²⁶⁾でも、「特に、Sainte-Claire Deville 氏のすぐれた研究を通じて、これらの物体 (水、炭酸およびその他の化合物——引用者) は熱の作用によって解離され得るということが知られている。この解離は明らかに内部仕事に結びつけられる。」²⁷⁾という表現で示さ

れている。

かくして、Clausius の62年の仕事は、化学変化を含む一般的な巨視的過程を微視的な分子・原子過程との関連において把握し直すことによって、3年後のエントロピー概念の明示的な導入を理論的に準備するとともに、化学熱力学成立の現実的可能性を示唆したものとして極めて重要な位置を占めている、と解せられる。

これらの理論的展開を基礎に、Clausius は1865年に熱力学の基本原理の解析的表式の発展にとって一つの質的段階を画するものとなった論文「力学的熱理論の主方程式の応用に便利な様々な形式について」²⁸⁾を発表した。彼はその中でエントロピーの物理的意味を先の分散概念と結びつけて論じるとともに、その数学的表現を与えたのであった。こうして熱力学の第2法則は孤立系のエントロピー増大の法則として定式化され、同時に物質系の熱平衡はエントロピー増大の極限として捉えられた。ここに至って熱力学は熱現象の一般的で解析的な記述を可能にする理論体系となり、化学熱力学の一般的基礎を与えるとともに、やがて基本的には20世紀になって展開される非可逆過程の熱力学の理論的前提を築いたのである²⁹⁾。

ところで、気体分子運動論に関しては、1858年に Clausius が平均自由行程の概念を提出し³⁰⁾、続いて J.C. Maxwell が1860年には確率論的考察を通じて、さらに66年には動力学的にもより厳密に展開して³¹⁾、本格的な発展段階を迎えることになる。

以上のように、1850年から60年代半ばにかけてなされた Clausius による熱力学・分子運動論の研究の諸成果は、化学過程、とりわけ解離平衡と不均一平衡の研究に対して基本的な理論的基礎を提供するとともに、多くの理論的示唆を与えていた、と言うことができる。Clausius 自身は、上述したように、化学過程に対するすぐれた見解を示してはいたが、その後この領域で化学熱力学の成立を担うような研究にはほとんど携わらなかった。

1860年代のこの領域での研究状況について Я. М. Гельфер は、次のような見解を示している。

「1862年にクラウジウスは、論文『変換等量の定理の内部仕事に対する応用について』の中で、その定理を化学諸現象に応用する試みを行った。しかし、そのような応用の方向と方法はまだはっきりしていなく、ましてや化学者たちはそのための新しい科学である熱力学を熟知していなかったし、一方、物理学者たちは化学にあまりなじみがなかったのである。」³²⁾と、確かにそのような一般的傾向が存在したであろうと推量されるが、1858年の溶解等の不均一平衡に関する G. Kirchhoff の先駆的な業績³³⁾を別にしても、すでに1867年には解離現象の分子運動論的研究が開始され、69年にはその熱力学的考察が行われていた。そこではいずれも解離と蒸発との類比が対象認識の重要な契機をなしていたのであった。

3. 解離の分子運動論的研究の展開

そもそも、解離という用語は、当時フランスにおけるこの分野の中心的な研究者であった H. Sainte-Claire Deville が、1857年の論文³⁴⁾で初めて与えたものであるが、彼は同時にこの現象に対して次のような分子的描像を示していた。

「熱が何らかの物質に作用する時、それはまず熱の反撥力と呼ばれる力に帰せられるところの膨脹を生じる。実験に供する物質を適当に選び、温度を十分高めるならば、分子間の距離はそれらの分子が分離して要素的状态にもどるような点まで増大しうる。そのとき、いかなる化学過程にも干渉されない突発的な分解が生じる。これが、私が化合物の解離 (dissociation) と名づけることを提案したものである。」³⁵⁾ と。

その後、化合物の熱分解は広い温度範囲にわたって部分的な仕方で生じることがあきらかになって、Deville は63年になって、解離と言う概念の用法を限定して可逆的な分解反応を指して用いるとしたのである³⁶⁾。つまりこの段階で解離現象は、ある種の化合物の分解反応と分解生成物の再結合反応との平衡状態として把握されていた、と解せられる。

その後、解離現象の分子論的考察を本格的に論じたのは、ドイツの L. Pfaundler である。彼は、1867年の論文「化学静力学への寄与」³⁷⁾で解離反応からより複雑な反応までを、親和力、質量作用および化学平衡という当時の化学上の基本問題と関連させて、分子運動論的に論じた。その研究の動機を、彼は次のように述べている。

「Deville はすでに、固有の分解温度以下での化合物の部分的分解と沸点温度以下での液体の蒸発との間に存在する類似性を強調していた（私は chem. Centralblatt 1865, s. 662 の彼の論文『一樣な炎の中での解離について』の摘要で……このことを知った— Pfaundler の脚注）。これと同じ考えは、Clausius の論文『われわれが熱と呼ぶ運動の様式について』（Pogg. Ann., Bd. 100, s. 353— Pfaundler の脚注）を読んだ時、私の頭に浮かんだ。そして、その考えから現象のまさにこの類似性に従って、Clausius が蒸発を説明するのに用いた仮説と同じような仮説が、解離を説明するのに適さないかを検討しようという気になったのである。」³⁸⁾ と。

このように、解離の分子論的描像からそれと蒸発過程との類似性を推論することは、当時原子論の立場に立っていた化学者にとってはある意味で必然的な方向性であった、と推定される。

Pfaundler は、上記のように、Clausius による分子運動論の成果に完全に立脚して、解離の分子運動論的考察を詳細に叙述している。Clausius の蒸発過程の分子運動論に対して、Pfaundler が注目しているのは、(1) 分子の速度はすべての分子について等しいのではなく平均値の周りに広く分布していること、(2) したがって、ある温度での蒸発は部分的にのみ生じ、平衡状態が達せられること、(3) 蒸発における平衡状態は、同じ時間内に液体表面からその上の空間に飛び出す分子の数と、この空間から液体にもどる分子の数が

等しくなって成立すること，である。彼は以上の解釈を，気体化合物の気体成分への解離現象に対して次のように応用する³⁹⁾。

(1) 二つの構成要素から成るある化合物の分子は直線的な並進運動をするが，同時にその構成諸要素も互いに運動し合っている。しかし，並進運動と同様にこれらの構成諸要素の運動も全ての分子について同じ大きさではない。

(2) 温度の上昇とともに，上の二つの運動の活力（運動エネルギーのこと—引用者）は増大するが，分子内部の運動の増大によって一部の分子はその構成要素に分解される。分解された諸要素は並進運動に従い，互いに衝突することによってあるものは再結合し，平衡状態が達せられる。

(3) 解離平衡は，こうしてある時間内に分解する分子数と再結合する分子数が等しい状態として解釈される。

(4) 温度がますます高くなれば，ついにはすべての分子が分解されて，しかも再結合できないような時点がやってくる。この瞬間に解離の期間は分解の完了をもって終了する。

以上の叙述から明らかなように，ここには解離と蒸発との分子論的なアナロジーが徹底して活かされているのである。彼は，この同じ論文の別の箇所では，改めて「解離と蒸発との間には深遠なアナロジーが存在している，ということを書き留めておかねばならない」⁴⁰⁾と強調しているのである。

Pfaundler による解離の分子論的解釈は，最も単純な化学反応に対して極めて明解な描像を与え，かつより複雑な置換反応に対してもそれを拡張して理解することができることから，以後の化学熱力学の領域での研究に少なからぬ影響を及ぼしている。たとえば，その成立に中心的な役割を果たした van't Hoff は，「化学平衡の研究は，化学変化について非常に重要な知見を与える。Pfaundler に従うと，二つの相反する方向への反応が等しい速さで起こる結果として，平衡が成り立つと考えることができるからである。」⁴¹⁾と述べて，化学平衡を正逆反応の反応速度の均衡した状態として，すなわち動的平衡として捉える見地が Pfaundler の成果に由来することを示している。van't Hoff 自身は主に化学過程の熱力学的考察を展開したが，その基礎においては分子論的把握の有効性を認めていたのである。

Pfaundler の仕事に直接依拠した解離の分子論的研究は，同じ年の67年に A. Naumann によって，翌68年には A. Horstmann によってなされた。Naumann は論文「解離について」⁴²⁾で，化合物の蒸気密度の測定値から各温度での解離度を計算する正確な公式を分子論的考察を踏まえて初めて導いた⁴³⁾。彼は，Devdille が解離張力（解離圧）の計算のために使った解離度を与える公式が，分解によって生成された気体の混合気体全体に対する体積百分率を表わしているにすぎない，としてその重量百分率を求めた。分子論的考察による解離現象の定量的説明で，Naumann が成功しているのは主としてこの部分であって，その他

の、たとえば解離度の温度変化の定量的な分子運動論的説明は十分な成果に至っていない。

Horstmann は Naumann の仕事を継承して、論文「解離現象の理論」⁴⁴⁾においてより高度な展開を行った。つまり、ある温度で分解された分子数と未分解の分子数とが速度のマックスウェル分布式を用いて表わされ（但し、Horstmann は解離を対象にしているがゆえに、分子の並進運動の速度ではなく分子の構成諸要素の運動の活力に対応する個別的な温度の分布を考えている）。Naumann と同様の考察を経て同じ形式の公式が導かれている。彼は導出された混合気体の蒸気密度を与える公式に出てくる係数を、まずある温度での蒸気密度の測定値を用いて決定し、その値を用いた公式から各温度での蒸気密度を計算することによって、観測との比較的良好一致を得たのである。

このように、解離現象の分子論的な定量的研究は、主に均一（気体）系の解離平衡について一定の成果を生み出したが、それは部分的なものに留まっている。ここには当時の気体分子運動論の限界が現われていた、と解せられる⁴⁵⁾。とはいえ、この領域での諸成果は化学過程の分子論的描像を与えることによって、以後の解離研究（とりわけ Horstmann における）ならびに化学平衡の研究（前述のように、van't Hoff における）に対して重要な意義を有していたのである⁴⁶⁾。

4. 解離の熱力学的研究の展開

すでに言及したように、この領域での研究の展開にとって直接的な契機となったのは、解離と蒸発との類似性の発見である。そこから解離の熱力学的研究が進展するためには、言うまでもなく、蒸発過程の熱力学的説明の確立が前提となる。

E. Clapeyron は、エネルギー保存則が確立する以前の1834年に S. Carnot の成果（1824年）を継承して、循環過程の方法によって蒸発過程を規定する方程式を提出した⁴⁷⁾。熱と仕事の等価性の原理（エネルギー保存則）に基づいて、同じく循環過程の考察から Clapeyron の公式に出てくるカルノー関数を絶対温度の逆数として表し、今日用いられている方程式を導き出したのは、すでに述べたように Clausius（1850年）である（この方程式は現在クラウジウス＝クラペイロンの公式、あるいはクラペイロン＝クラウジウスの公式と呼ばれている。本稿では以後簡単のため単にクラウジウスの公式と記す。）。すなわち、蒸発過程については十分な熱力学的基礎が確立していたのである。

このような条件のもとで、そしてまた解離現象の実験的・理論的研究の蓄積を源泉として、1867年にはフランスの H.J. Debray が炭酸石灰（カルシウム）について、69年にはドイツの Horstmann が塩化アンモニア（鹵砂）について、すなわちいずれも固体化合物の熱分解（分解生成物は、前者の場合は気態の炭酸ガスと固態の生石灰であり、後者の場合は塩化水素とアンモニアの二つの気体である）という不均一系の解離現象について、解離と蒸発との実験的な類似性を見出した。解離の熱力学的研究は以後これを端緒的契機とし

て展開される。

4-1 フランスにおける研究の展開

解離現象の実験的・理論的研究のフランスにおける中心は H. Sainte-Claire Deville とその共同研究者たち— Debray, Troost 等—によって担われていた⁴⁸⁾。Deville はすでに言及したように、この現象に初めて解離という術語を当てたことで知られているが、それとともにある温度での部分的熱分解の生起、すなわち解離平衡の存在を確定していた⁴⁹⁾。また、先の Pfaundler の引用にもあるように Deville は解離と蒸発の間のアナロジーの存在を示唆し、また化合物内部の結合力としての親和力と蒸発や溶解等の物理的過程で作用する凝集力との同一性、およびそれらの力と熱との相互の転化等について示唆的な見解を示していた⁵⁰⁾。

Debray はその影響下にあつて、炭酸石灰の熱分解の実験から、解離と蒸発の間の具体的な類似性を見出し、論文「解離の研究」⁵¹⁾でそれを明らかにした。彼は、通常の圧力下で沸騰させた水銀、硫黄、カドミウムおよび亜鉛の各蒸気中に置かれたガラス管内の(つまり、それぞれの沸点温度に相当する温度での) 分解された炭酸ガスの圧力を測定することによって、各温度での解離張力 (la tention de dissociation 一解離圧と同義) 等を調べた。そこから、「(1) 炭酸石灰の解離張力は定まった温度に対して一定である。(2) この張力は温度とともに増大する。(3) それは炭酸石灰の分解状態には依存しない。」という結果を得て、次のように結論づけた。「H.Sainte-Claire Deville 氏はいくつかの場合に解離現象と蒸発現象とのアナロジーを強調した。私が叙述したばかりの現象は、この考えの正しさの新しい証拠を与えている。」⁵²⁾ と。

続いて彼は、このアナロジーについて、ある与えられた温度で発生した蒸気を除去することによって液体を完全に蒸発させ得るし、また蒸気を圧縮することでそれを液体状態にもどすこともできると同様に、炭酸石灰の解離においても生石灰と炭酸石灰に接する炭酸ガスに、ある温度での解離張力より小さい圧力か、あるいは大きい圧力を作用させることによって炭酸塩を消失させたり (完全な解離) 再生成させたりすることができる、と指摘する。それに加えて重要な点は、これらの現象と熱との関連についても両者の間に同じくアナロジーが成立するとして、次のように指摘されていることである。すなわち、「このアナロジーは、これらの変化に伴う熱現象においても引き続き成立する。炭酸が炭酸塩から遊離すれば、液体から遊離する水蒸気に対して生じるのと同様に Favre, Silbermann 両氏の諸実験が決定した一定量の熱を吸収する。この熱は、逆の変化においては、つまり炭酸塩が再生成されるか、あるいは蒸気が液化するときには放出される。」⁵³⁾ と。

以上のように、解離圧は温度のみに依存するという自らの実験結果と Favre-Silbermann による反応熱の測定結果を踏まえて、Debray が蒸発過程との類比の考察を通じて解

離における熱効果について言及したことによって、蒸発現象においてすでにその正しさが実証されていた熱力学の公式—クラウジウスの公式—を解離現象にも適用する方向性が与えられた、と考えることができる。フランスではその方向での仕事は1871年になって現われたのである。

J. Moutier はこの年に、二つの論文「熱力学の観点による解離について」⁵⁴⁾と「液体中への気体の溶解によって発生する熱について」⁵⁵⁾を続けて発表した。後者は、1858年に初めて G. Kirchhoff が論じた不均一平衡論（いわゆる化学反応を伴わない多成分・多相系の平衡論）に関係するものであり、前者は、本質的に化学的現象である解離に関わるものであり、いずれも広義には化学熱力学の研究に属する。

解離を論じた論文で、彼はまず次のような見解を示している。

「H. Sainte-Claire Deville 氏は、解離と蒸発の間に存在するアナロジーを最初に指摘して、明らかに熱力学の観点による解離の研究における注目すべき段階に道を開いた。すべての直接的な化合物に対して一般的におこると思われるように、解離張力が温度だけに依存している場合には、Clausius によって蒸発と融解に対して確立された諸公式が解離に直接適用される。」⁵⁶⁾ と。

Moutier は、ある温度で物体が解離する際の化合物とその分解生成物の混合体の比熱の間の関係式とクラウジウスの公式を組み合わせた方程式から解離張力の温度変化を理論的に考察している。そして、「化合物の分解が熱を吸収し、あるいはこの化合物の生成が熱を放出する時、もし解離された諸要素が占める体積が化合物の体積よりも大きいならば（このことは、固体化合物から気体成分が分解されて生じる場合は一般的に成り立つ—引用者）、解離張力は温度とともに増大する」⁵⁷⁾と結論づけ、「この理論的結果は炭酸石灰の解離に関する Debray 氏の実験に一致している」⁵⁸⁾、と述べている。だが、ここでは理論と実験との定量的な検討はなされていない。

Debray の実験結果を踏まえて、より詳細かつ定量的な理論的考察を行ったのは Peslin（同年）であった。彼は、解離と蒸発とのアナロジーの理論的根拠そのものを問題にし、論文「化合物の解離張力の諸法則について」⁵⁹⁾の冒頭で自らの問題意識を次のように表明している。

「化合物の解離張力は温度とともに変化するという法則を研究してきた化学者たちは、この法則と飽和蒸気最大の張力の法則との間の著しいアナロジーを認めてきた。しかし、私は彼らがこのアナロジーの理論的な説明を探究してきたようには思っていない。しかしながら、力学的熱理論はこれらの諸現象、すなわち一方の物理的次元の現象と、他方の化学的次元の現象との間に存在する緊密な相互関係を容易に説明するように、私には思われる」⁶⁰⁾、と。

こうして彼は、このアナロジーの熱力学的な理論的根拠の考察に向かい、「さて、クラブ

イロンの方程式を確立するのに役立った推論を検討すれば、この方程式が蒸気の最大張力に対するのと同じ正確さで解離張力にも適用されることが判る。蒸発する液体を解離する化合物で置き換え、蒸発の潜熱を解離の潜熱で置き換えさえすればよいのである。』⁶¹⁾と指摘する。そして、蒸発の場合になされたと全く同様に、作業物質を炭酸石灰としその解離を通じて作動する火力機関のサイクルが考察される。ここから、この機関がなした仕事とそれが受け取った熱量が求められ、カルノーの原理（正確には、カルノー＝クラウジウスの原理）からクラペイロンの方程式（正確には、クラウジウス＝クラペイロンの方程式）と全く同じ式が導出されたのである⁶²⁾。

続いて、Peslin はこの方程式のファクターの一つである、分解によって生じた気体成分の体積に関して完全気体の法則を利用して、解離張力、温度、および解離の潜熱（解離熱）の間に成り立つ次の関係式を導き出した。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{E}{P_0} \left(\frac{L\delta_0}{1 - \frac{u}{u'}} \right) \left(\frac{1}{1 + \alpha T_1} - \frac{1}{1 + \alpha T_2} \right)$$

ここで、 P_1 、 P_2 はそれぞれ摂氏温度 T_1 、 T_2 に対応する解離張力を示している。また、 L は解離熱、 u は解離前の単位質量の化合物の体積、 u' は解離後の全体積を表し、 δ_0 は解離した気体の密度、 $P_0 = 760\text{mm}$ (1気圧)、 E は熱の仕事当量、 α は気体の膨張係数($= \frac{1}{273}$)である。彼はこの式に従って、Debrayの実験データから解離熱を計算した。その結果、炭酸石灰 1g の解離熱の計算値 = 293.3cal は、Favre と Silbermann の測定値 = 308.1cal と比較的満足のいく一致を示したのである。

以上の Peslin の成果は、Horstmann が同じく 1871 年に水蒸気と鉄との置換反応に対して、また 73 年には解離および置換反応に対して示し、72 年に Guldberg が解離反応に対して示した成果と同じレベルのものである。

このように、フランスにおける解離現象研究の展開は、解離と蒸発との類比を通じて化学平衡の熱力学的考察の有効性を明らかにしつつあった。

4-2 C.M. Guldberg による研究の展開

一方、ノルウェーの C.M. Guldberg は独立にほぼ同様の研究を違った角度から行っていた。彼は、P. Waage との化学親和力（化学反応における質量作用の法則）に関する共同研究で良く知られている (1864, 67, 79年)⁶³⁾が、彼自身その研究と関連させて独自に化学過程の熱力学的研究でいくつかの成果を生み出した⁶⁴⁾。Waage との共同研究では、化学親和力が化学平衡との関連で検討され、そこでは分子論的考察ならびに化学平衡と力学平衡とのアナロジー（それらの差異を踏まえた）による推論がなされていた⁶⁵⁾。換言すれば、質量作用の法則の導出過程は熱力学の基本原理に基礎づけられたものではなかった。これは後に van't Hoff によって化学熱力学の中に位置づけられることになる。

ところで、Guldberg は、1867-68年の論文「物質の分子論への寄与」⁶⁶⁾において、永久気体の状態に関する法則（ボイル＝ゲイリュサックの方程式）を理想的な固体状態と液体状態に対して拡張することを目的に、分子論的描像を手掛りに熱力学的考察を行った。筆者がここで注目するのは、彼が導いた結論ではなく（液体と固体の状態方程式については当時まだ確固とした基礎が実験的にもできていなかった、とみなされる）、彼が熱力学の基本方程式に物質内部の分子仕事（Molekulararbeit）を考慮に入れて、第1法則を次の形式で表した点である。

$$dQ = cdT + dl + A p dv$$

ここで、 dQ は熱要素、 c は定積比熱、 T は絶対温度、 p は圧力、 v は体積であり、 A は熱の仕事当量に、 l は分子仕事に対応する。つまり、右辺の第1項は加えられた熱量のうち物質の温度を上昇させるのに費やされる部分を表し、第2項は分子仕事、すなわち内部仕事に、第3項は体積変化による外部仕事にそれぞれ消費される部分を表している（彼はここで l を従来の用法に従って潜熱と呼ぶ、としている）。続いて、カルノーの循環過程と「力学的熱理論」の第2法則を用いて方程式、

$$\frac{\partial \ell}{\partial v} = AT \frac{\partial p}{\partial T} - Ap,$$

を導き、そこからある凝集状態から別の凝集状態への移行（蒸発あるいは融解）に対して、例のクラウジウスの公式を導出しているのである⁶⁷⁾。こうした展開が次の70年と72年の仕事の出発点をも与えている。

2年後の70年に、Guldberg は論文「不定化合物の理論への寄与」⁶⁸⁾において、不均一物質の熱力学的ふるまいを詳細に論じた。まず初めに彼は、基本になる方程式の展開はすでに1867-68年でなされている旨を注記しつつも、改めてその概要を叙述している。次いで、化学変化を伴わない不均一物質のふるまいとその諸特性は二つの基本関数によって定められる、として次のように述べている。「どの凝集状態に対しても二つの基本関数が存在する；一つは、その物質の圧力、温度および体積の間の関係を表現し、それはその物質の状態方程式と呼ばれる。もう一つは、その物質の内部熱量（内部エネルギーと同義—引用者）を上挙げた三つの変数のうちの二つの変数の関数として表現する………」⁶⁹⁾、と。これには、1875-76年の段階で化学熱力学の理論体系をほとんど完全な形でつくり上げた、とみなされる J.W. Gibbs の考え方の一部がすでに現われている点で、Guldberg のこの指摘は極めて先駆的なものと言える。

このような基本的な見方に従って、彼は溶解、液体への気体の吸収等の不均一物質の平衡を二つの基本関数の形をそれぞれ規定しつつ詳細に論じたのであった。この成果自体、化学熱力学の成立において重要な位置を占めるものと考えられる⁷⁰⁾が、ここでは Guldberg の解離に関する理論展開に議論を限定する。

さて、Guldberg はこの論文で、解離を不均一平衡の特別の場合として位置づけている。それは論文の冒頭の次の見解、すなわち「通常、化学結合は二つの部類に分けられる。一つは定まった割合にある化学結合で、これは本来の化合物とみなされる。そして、もう一つは不定の割合にある化学結合で、……二つ以上の物質がある限度内で任意の割合で結合され得る場合に実現される。……これら二つの部類の結合の間にはなんら本質的な差異は存在しない。」⁷¹⁾、という見解に基づいたものである。溶解、液体への気体の吸収等の場合との違いは、解離が「二つの構成要素AとBとが、それらの化合物から同時に、つまりその化合物の構成が示すのと同じ割合で遊離し、したがってその化合物の残余分はその構成を一定に保っている」⁷²⁾場合として理解される点にある、とされる。そして、彼はその例として炭酸カルシウムと水の熱分解を挙げている。

ところで、以上の見方はすでに1867年の化学親和力に関する Waage との共著論文のなかで示されていた。「化学親和力に関する研究」と題したその論文⁷³⁾で、彼らは、これまで溶解等の不定の割合での化学結合と一定の割合での本来的な化学結合とが区別されてきたが、それらの間の差異は消失しつつある、という見解をのべている。解離についても、彼らはすでにこの論文で、化学反応を単一反応と置換反応およびそれらで構成された複雑な反応に分類しつつ、塩化アンモニウムの塩化水素とアンモニアへの熱分解とそれらの加成との平衡等の例を挙げて定性的な議論をしているが、「この論文では、われわれは解離の理論（すなわち加成と分解との間の平衡の理論）を展開するつもりはない。というのは、われわれには定量的な実験が不足しているからである。」⁷⁴⁾、と述べて親和力研究の直接の対象とされていない。

解離現象それ自体を独自に扱ったのは、1872年の Guldberg の論文「解離理論への寄与」⁷⁵⁾である。彼は、その冒頭で上述の基本的な見方を示し、次のように書いている。「1870年の学会論文集における『不定化合物の理論への寄与』の中で、私は次のことを示しておいた。すなわち、解離現象は化合物の分解 (Zersetzung) の特別の場合にすぎないこと、そしてまた、化合物の分解に対する理論は一般理論から演繹されるということである」⁷⁶⁾、と。

こうして彼は、70年論文で提起した状態方程式に対応する基本関数について、解離の場合は純物質の蒸発の場合と同様に圧力は温度のみの関数である（すなわち、その基本関数は $P = \phi(t)$ と表される）とし、まず「化合物が固体で、その一つあるいは二つの構成要素が気体である」場合（不均一系）の解離を熱力学的に論じた。70年論文で導出された方程式（クラウジウスの公式）において、分解して発生する気体が永久気体のようにふるまうという仮定を入れて、Guldberg は Peslin が導いた式と同等の方程式、

$$\log \frac{P}{P_0} = -\frac{q}{AR} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

を導出したのである。ここで、 P , P_0 は絶対温度 T , T_0 にそれぞれ対応する解離圧を、 q は解離熱を表し、 A , R はそれぞれ熱の仕事当量、気体定数である。

この式を用いて彼は、炭酸カルシウムの解離に関する Debray の実験結果から解離熱を計算し、 $q = -677\text{cal}$ という値を出しているが、これは先の Peslin の計算値と全く一致している（ここで Guldberg は Peslin の結果には言及していない。つまり、それを知る機会がなかった、と推定される）。彼は次いで、均一（気体）系の解離について解離度を解離圧と温度の関数として与える公式を導いているが、その導出過程は不均一系の場合の展開方法とは違って熱力学的ではない。その点について、論文末尾にはこう書かれている。

「部分圧の温度への依存性は化合物の生成の際に生じる実熱量（Wärmetönung）と密接に結びついている。そうではあるが、この実熱量についてはいかなる種類の実験結果も存在しないので、私は『不定化合物の理論への寄与』のなかで示したような、当然同じ方法で導き出される方程式をここで詳細に展開するつもりはない。」⁷⁷⁾、と。

以上のように、Guldberg の方法は、その一般性において劣るとは言え、Gibbs の展開方法と類似している。すなわち、彼は、熱力学の基本原則に基づいてまず不均一平衡の一般理論を展開し、その特別の場合として解離の理論を演繹的につくり上げている。Gibbs はより一般的な仕方で解離理論を展開した（1875-76年）のである。

こうして、Guldberg は Peslin の仕事と同時期に彼の展開方法とは異なる仕方で、解離の熱力学的研究において同じ水準の成果を生み出していたのであった。そして、同じ頃ドイツでは、彼らと独立に Horstmann が解離平衡論の確立に向けて前進していたのである。そこには、まさに1860年代後半から70年代にかけて、一方における解離平衡に関する研究の発展と、他方における熱力学の発展とが結合されて以上のような諸成果に結実する必然性が存在していたと解せられる。Horstmann は1870年の時点でそこに現われた必然的な状況を反映して、「最近詳細に研究されているある種の分解現象によって、熱が化合物を一定の割合に応じて分解する際に、熱が化学親和力と呼ばれる力に抗して仕事をする場合に対して、初めて力学的熱理論の第2主則を適用することが可能になった。」⁷⁸⁾、という見解を示していた。そのような流れの中から、本稿の冒頭に述べたように、解離理論を質的に高い水準に引き上げ、化学熱力学成立の基礎を築くことになる Horstmann の1873年の成果が生まれてくるのである⁷⁹⁾。

5. ま と め

以上の議論においてわれわれは、19世紀後半における物理学と化学との相互連関・相互浸透の中から新たな境界領域科学としての物理化学、あるいは化学熱力学が成立してくる過程において、その成立の主要な環の一つをなしていたのは解離現象の研究であった、とみなされる点について、1870年前後にフランス、ノルウェー、そしてドイツにおいて独立

に行われていた諸研究を検討してきた。

それらの研究は、産業革命期に成立・発展した化学工業とそこでの化学技術を基礎にして非常に活発に展開された多様な化学過程の研究の中から生まれてきた、とみなされる。無機・有機反応を含めて様々な化学反応に共通して認められる一般的法則性が多くの化学者たちによって探究され、化学親和力、反応の熱効果、質量作用等について種々の見解が示されていた。Guldberg と Waage による質量作用の法則の発見は、後に化学熱力学の成立に伴って導出過程の不十分さが訂正されたとは言え、この期における偉大な成果であった、と言える。しかし、一方では、化学反応の発生熱をもって化学親和力の度量とする見解 (J. Thomsen, M. Berthelot 等) は、すべての反応を包括していない不当な一般化にすぎないことが明らかにされた。解離現象は、発熱反応である加成と吸熱反応である分解との一種の化学平衡として、結果的に見ればそのような親和力の解釈から離れたところにあったともいえる。いずれにせよ、熱化学における親和力の研究にあつては、化学平衡の明確な把握に欠けていたのである⁸⁰⁾。

こうした研究の流れの中で、異常蒸気密度現象の発見に由来する熱分解反応の研究⁸¹⁾は化学反応の様々な特性を内包しているとともに、化学平衡の一つとしての解離の研究に発展することによって熱力学あるいは分子運動論との相互関連の認識に至る道を切り開いたのである。すなわち、解離現象は多様な化学反応の中で単純なものとして、化学過程の科学的認識にとって典型的な対象を提供するとともに、物理的過程である蒸発とのアナロジーという認識発展上の重要な契機を与えた、と言える。したがってまた、それは化学熱力学成立の端緒を築く基本的な契機、主要な環の一つでもあった、と解せられる。本論で言及してきた科学者たちは、あるいは解離と蒸発とのアナロジーを契機として、あるいは解離を溶解、蒸発等の不均一平衡の一つと位置づけることによって、そのような環を捉えていたのである。Peslin が炭酸石灰の解離を通じて循環過程の考察をなし得たのも、この化学過程の単純性を抜きには考えられないであろう。

このような解離現象研究の展開の中にあつて、Horstmann は1868年頃から解離現象を熱力学的観点と分子運動論の観点の両方から本格的な研究を開始した。最初は、当然ながらその両側面の研究は相互に内的な連関において捉えられていなかった。その後の研究の発展と、とりわけ A. Naumann との議論を通じて、彼は、熱力学と分子運動論との、すなわち巨視的過程と微視的過程との区別と連関の認識に達し、したがってまた、解離(化学)平衡と熱力学の法則との内的連関の正確な認識に到達したのである。文字どおり、化学熱力学成立の端緒を築いた質的に高い水準にあった Horstmann の成果は、このような認識上の到達点を示したものの、言うことができる。

〔追記〕

本研究のための文献収集にあたっては、岩手大学附属図書館学術情報系の橋野満俊氏を煩わせた。記して感謝の意を表する。

〔注と文献〕

- 1) A. Horstmann, *Ann. Chem. Pharm.*, Bd. 170, s. 192, 1873. 邦訳は、日本化学会編『化学の原典・II-3・化学熱力学』, 吉岡訳, pp. 21-35, 学会出版センター, 1984年, 所収。
- 2) たとえば, van't Hoff は "Etudes de Dynamique Chimique" (1884年) の化学平衡に関する部分で, 「Horstmann によると, 熱力学の原理は化学平衡に対しても適用できる」と述べている (同じく『化学の原典II-3』所収の抄訳, 松尾・妹尾訳, p. 113による)。
- 3) たとえば, Я. М. Гельфер, "История и Методология Термодинамики и Статистической Физики", 《Высшая Школа》, М., 1981, с. 389. および, K.J. Laidler, "Chemical Kinetics and the Origin of Physical Chemistry", *Arch. Hist. Exact Sci.*, vol. 32, p. 43, 1985, の pp. 53-54 を参照。
- 4) P. Duhem, "Étude sur les Travaux Thermodynamiques de M.J. Willard Gibbs", *Bull. sci. math.*, sér. 2, tom. 11, p. 160, 1887.
- 5) V.V. Raman は物理化学の形成過程を熱力学の化学への浸透の過程として概括し, 化学諸現象の研究は Lavoisier 以来長い歴史をもち, 化学諸現象の多くの局面が物理化学の成立に伴って, 熱力学の諸法則に基づいて簡単かつ首尾一貫して説明できたにもかかわらず, 「なぜ化学者たちは熱力学の諸法則を展開し探究することを, 物理学者がそうする以前に行わなかったか」という問いに答えようと試みている。彼は, それを19世紀半ば以前の化学者たちを捉えていたいわゆるパラダイム (T. Kuhn) — ニュートン力学等 — に求めている。だが, このような問題設定にあっては, 熱力学と物理化学の成立の歴史的・社会的諸条件および技術的基礎等が看過されている点で, また物理化学の成立が熱力学の化学への浸透として単純化されている点でも支持できない, と思われる。V.V. Raman, "The Permeation of Thermodynamics into Nineteenth Century Chemistry", *Indian J. Hist. Sci.*, vol. 10, p. 16, 1975.
- 6) たとえば良く知られた例として, ドイツの化学技師であった R. Kniesch が発煙硫酸製造のための接触法の基礎研究で, 質量作用の法則を適用して各温度での反応生成物の平衡量を測定したのは, 1867年以降のことであった。
- 7) これらの成果については, さしあたって, A. フィンドレイ『近代化学史』, 都築・塩川訳, 講談社, 1972 (原著出版は1965年), のVおよびVIを参照せよ。
- 8) この点については, たとえば『化学の原典II-3』の妹尾学氏による巻頭の解説の pp. 12-15 を参照。また, 拙稿「19世紀後半における熱化学と熱力学との相互連関」, 『19世紀物理学史研究』, 19世紀物理学史研究会, No. 2, 1987, をも参照されたい。
- 9) 但し, 熱力学第1法則の基礎になったエネルギー保存と諸形態間の転化の法則の確立過程では, 化学に関わるエネルギーの転化諸形態が扱われていたのである。ヘルムホルツ「力の保存についての物理学的論述」(1847年), 高林訳, 『世界の名著65』, 中央公論社所収, を見よ。
- 10) 科学史上では, 対象の一般的法則性の発現を担う特殊かつ典型的な現象・過程を認識することを通じて, 一般法則の発現に至った例がいくつか認められる。宮原将平氏は, 自然の科学的認識における「典型的物質」のもつ意義を強調した。たとえば, 『講座・哲学IV』, 岩波書店, 1968, 所収の宮原将平「質と量」, pp. 250-252, を参照。
- 11) Clausius については, 本稿の3で論じられる。また, Horstmann については, 拙稿「A. Horstmann による解離平衡論の形成過程—19世紀後半における化学熱力学成立の端緒—」(日本科学史学会『科学史研究』に投稿中) で詳しく論じた。
- 12) 同上の拙稿。

- 13) この段階における熱力学史については、高林武彦『熱学史』，日本科学社，1948，D.S.L. Cardwell, "From Watt to Clausius", Manchester Univ. Press, 1968, 山本義隆『熱学思想の史的展開』，現代数学社，1986，等を参照。
 - 14) L. Boltzmann は Clausius について次のように評していた。すなわち「………前者の（熱が分子運動であるとする）見解に臣事した物理学者たち，なかでもクラウジウス，もその見地だけからしか結論されない命題群，特殊熱力学，と，熱の本性についての一切の仮説とは無関係に，確証された経験事実から導かれうる諸命題，一般熱力学，とを，きびしく区別したのでした。」，また「クラウジウスの先駆的な仕事以後，特殊熱力学（分子運動論のこと—引用者）の信奉者たちは，決して一般的な熱力学の高い価値を否定してはきませんでした。」，と。ボルツマン「現代物理学の方法の軌近における発展について」（1899）『世界の名著65』，河辺訳，中央公論社，所収。
 - 15) R. Clausius, *Ann. Phys. Chem.*, Bd. 79, s. 368, s. 500, 1850. 以後この学術誌名を単に *Pogg. Ann.* と記す。
 - 16) _____, *Pogg. Ann.*, Bd. 100, s. 353, 1857.
 - 17) *ibid.*, s. 353.
 - 18) R. Clausius, *Pogg. Ann.*, Bd. 93, s. 481., 1854.
 - 19) A.K. Krönig, *Pogg. Ann.*, Bd. 99, s. 315, 1856.
 - 20) 注の16) に同じ。
 - 21) R. Clausius, *Pogg. Ann.*, Bd. 103, s. 644, 1858.
 - 22) _____, *Pogg. Ann.*, Bd. 116, s. 73, 1862.
 - 23) *ibid.*, s. 73-74.
 - 24) この点についての詳細は，たとえば，注の13) の Cardwell の著書，Chap. 8 を参照せよ。
 - 25) 注の22) の文献，s. 100.
 - 26) R. Clausius, *Pogg. Ann.*, Bd. 127, s. 477, 1866.
 - 27) *ibid.*, s. 482.
 - 28) R. Clausius, *Pogg. Ann.*, Bd. 125, s. 353, 1865.
 - 29) 19世紀後半における熱力学の解析化が化学熱力学の成立過程において発展したことについては，拙稿「19世紀後半における熱力学発展の一特徴—熱力学の解析化—」，『19世紀物理学史研究』，No. 1, p. 14, 1986，を参照されたい。また，非可逆過程の熱力学との関わりについては，さしあたってブリゴジヌ，デフェイ『化学熱力学』，妹尾訳，みすず書房，1966（原著出版は1950年），の「序論」を参照せよ。
 - 30) R. Clausius, *Pogg. Ann.*, Bd. 105, s. 239, 1858.
 - 31) J. C. Maxwell, *Phil. Mag.*, ser. 4, vol. 19, p. 19, vol. 20, p. 21, 1860.
_____, *Phil. Trans.*, vol. 157, p. 49, 1866.
- いずれも，物理学史研究刊行会編『物理学古典論文叢書5・気体分子運動論』，佐光訳，東海大学出版会，1971，所収。
- 32) 注3) の Гельфер の著書，c. 389.
 - 33) G. Kirchhoff, *Pogg. Ann.*, Bd. 103, s. 177, 1858.
 - 34) H. St.-Claire Deville, *Compt. Rend.*, tom. 45, p. 857, 1857.
 - 35) *ibid.*
 - 36) H. St.-Claire Deville, *Compt. Rend.*, tom. 56, p. 730, 1863.
 - 37) L. Pfaundler, *Pogg. Ann.*, Bd. 131, s. 55, 1867.
 - 38) *ibid.*
 - 39) *ibid.*, ss. 60-61.
 - 40) *ibid.*, s. 63.
 - 41) 注2) の van't Hoff の著書，邦訳の p. 113.
 - 42) A. Naumann, *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. 5, s. 341, 1867.

- 43) その公式は、比重 d をもつ単一化合物の一分子が a 個の分子に分解する場合に対して、もとの化合物と分解生成物との混合気体の比重（観測される値） D を用いて、

$$\text{解離度 } p = \frac{100(d-D)}{(a-1)D} \quad (\%)$$

で与えられる。

- 44) A. Horstmann, *Ber. deut. chem. Ges.*, Jg. 1, s. 210, 1868.

45) L. Boltzmann は、「特殊熱力学（熱の分子運動論のこと—引用者）は分子運動の数学的扱いの困難さのため、一連の輝かしい成果をあげた後停滞してしまいました……」，と述べて当時の分子運動論のもっていた限界を指摘していた。注14) の文献，邦訳の p. 465.

- 46) 注11) の拙稿。

- 47) E. Clapeyron, *Pogg. Ann.*, Bd. 59, s. 446, s. 566, 1843. 原論文は, *J. l'École Polytechnique*, tom. 14, p. 153, 1834.

Clapeyron は熱素説の立場でこの方程式を導出していた。

- 48) Deville については、たとえば次の著作を参照せよ。J. R. Partington, "A History of Chemistry", vol. 4, Macmillan & Co., London, 1964, の pp. 497-499.

- 49) 注36) の文献。

- 50) H. St.-Claire Deville, "Leçons sur la dissociation", 1864. その第1章の英訳は, Deville, "Affinity and Heat", *Phil. Mag.*, ser. 4, vol. 32, p. 365, 1866.

- 51) H. J. Debray, *Compt. Rend.*, tom. 64, p. 603, 1867.

- 52) *ibid.*, p. 605.

- 53) *ibid.*, p. 606.

- 54) J. Moutier, *Compt. Rend.*, tom. 72, p. 759, 1871.

- 55) _____, *Compt. Rend.*, tom. 73, p. 616, 1871.

- 56) 注54) の文献, p. 759.

- 57) *ibid.*, p. 760.

- 58) *ibid.*

- 59) Peslin, *Ann. Chim. Phys.*, sér. 4, tom. 24, p. 208, 1871.

- 60) *ibid.*

- 61) *ibid.*, p. 209.

- 62) 引用文からも明らかなように, Peslin はここでは, Moutier と違って, 蒸発理論を含む熱力学に関する Clausius の諸成果を全く考慮に入れていない。直接 Clausius の諸論文に接する機会がなかったとしても, 1850年以後には熱力学が熱と仕事の等価性の原理という新たな基礎の上に成立していたことは Peslin も把握していたはずである。

- 63) いずれも, C. M. Guldberg & P. Waage, *Ostwald's Klassiker*, Nr. 104, 1899, 所収。

- 64) この点については, Gibbs の不均一平衡論と Guldberg の理論との関連を論じた次の文献を参照せよ。W. J. Hornix, "The Thermodynamics of J. W. Gibbs and 19th Century Physical Chemistry", *Proc. XVth International Congr. Hist. Sci.*, Edinburgh Univ. Press, p. 314, 1977.

- 65) この点については, 注8) の拙稿を参照されたい。

- 66) C. M. Guldberg, *Ostwald's Klassiker*, Nr 139, s. 1903, 所収。

- 67) ところで, 本稿の3で論じたように, 以上の Guldberg の展開は, 分子(内部)仕事の概念等, Clausius の成果, 特に1862年のそれに基礎を置くものと推定されるが, Guldberg はどこにも Clausius 論文を引用していない。

- 68) 注66) の文献, s. 27.

- 69) *ibid.*, ss. 32-33.

- 70) 注64) の文献以外に Guldberg の不均一平衡論を論じたものは, 筆者の知る限りではないと思われる。

ところで、化学熱力学成立のいま一つのルーツは不均一物質の熱力学的平衡理論の形成である、と考えられる。これまでの議論から明らかなように、それと解離平衡論の成立は密接に関連していたが、J. W. Gibbs の1873年から78年にかけての熱力学的研究の発展過程をみれば、それらは相対的に区別し得る側面を有していた、とも解せられる。Gibbs による多成分・多相系の熱力学的平衡理論が、一成分系の相平衡論からの拡張、発展として形成された、とみなされる点については、次の拙稿を参照されたい。『J・ウィラード・ギブスにおける熱力学理論体系の形成について』、『立命館大学人文科学研究所紀要』、第41号、p. 217, 1986.

71) 注66) の文献, s.27.

72) *ibid.*, s. 42.

73) 注63) の文献, s. 10.

74) *ibid.*, s. 20.

75) 注66) の文献, s. 71.

76) *ibid.*

77) *ibid.*, s. 79.

78) A. Horstmann, *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. 8, s. 112, 1870.

79) 注11) の拙稿参照。

80) この点については、注8) の拙稿で簡潔に論じてある。

81) 解離研究の歴史については、注44) の J. R. Partington の著書, pp. 494-499, および, T. M. Lowry, "Historical Introduction to Chemistry", pp. 514-538, Macmillan & Co., London, 1936, を参照。