戸田昭彦（広島大学）

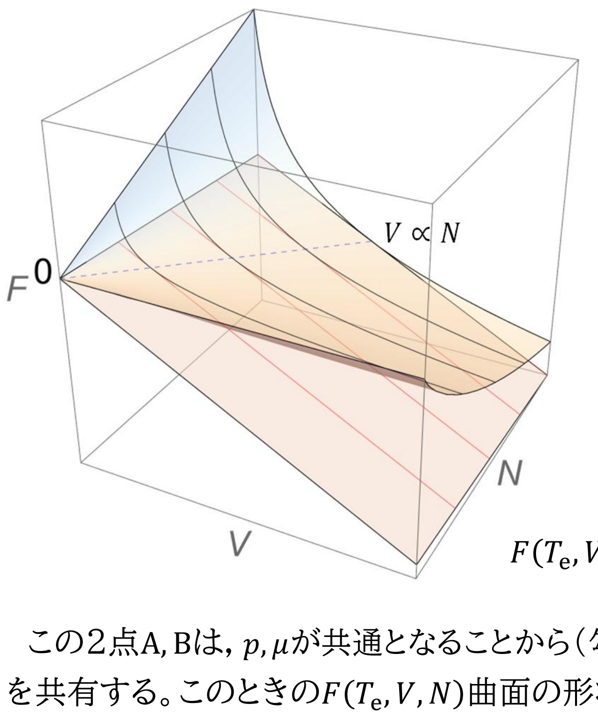
（参考17B）粒子数Nの関係する熱力学不等式，熱力学的安定性，部分系の共存条件

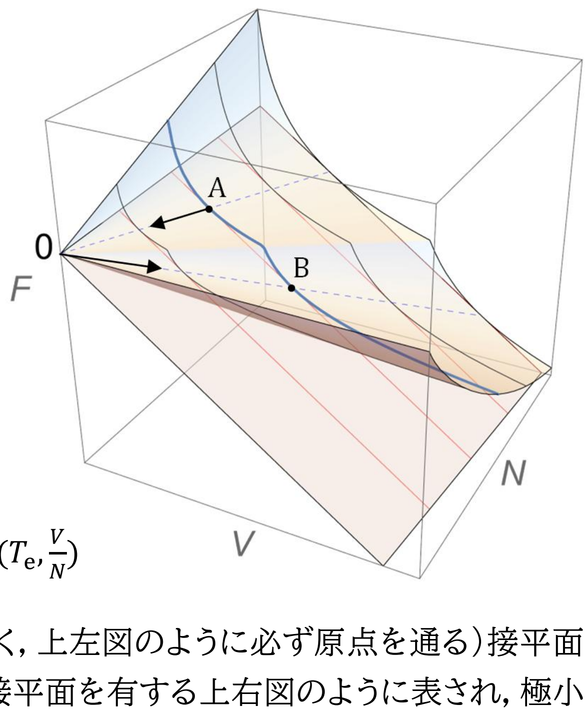
例えば等温（T_{e}）・等積系の熱力学的安定性については，N固定であればヘルムホルツ自由エネルギー$f(T_{\mathrm{e}},v)=F(T_{\mathrm{e}},V,N)/N$の曲線の凸性のために熱力学不等式$(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T>0$が規定されることで保証される。一方，部分系共存時には各系の粒子数が変化し得るため，$F(T_{\mathrm{e}},V,N)$ 曲面の凸性も確認しておく必要がある。このときVが示量変数であり$F(T_{\mathrm{e}},V,N)=Nf(T_{\mathrm{e}},\frac{V}{N})$と表されることから，下左図のように曲線$f(T_{\mathrm{e}},v)$が$N$の増大する方向に拡大された曲面となる。この曲面の凸性は微小変化$\Delta F(T_{\mathrm{e}},V,N)$ の2次の項ΔF_2の正負で決まるが，上の関係からNに関する2階の偏微分は$f(T_{\mathrm{e}},v)$のvに関する2階の偏微分で決まり，下記補Aのように $\Delta F_2=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T(\Delta V-v\Delta N)^2$ の形に整理される。そこで$\Delta V=v\Delta N$の経路でΔF_2はゼロとなるが，他の向き（$\Delta V\neq v\Delta N$）では$f(T_{\mathrm{e}},v)$ 曲線の狭義の凸性 $(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T>0$ により$\Delta F_2>0$となり曲面は下に凸となる。すなわち，Fの凸性は新たな特性の要請なしにfの凸性で決まり，曲面は広義の凸性（参考16）のみを有し，$\Delta F_2=0$ の向きには直線的に変化する。この経路を表す $\frac{\Delta V}{\Delta N}=\frac{V}{N}=v$ は v 一定で$V\propto N$となる直線的変化を意味するため，等温下で$v(T_{\mathrm{e}},p)$ が一定，即ち圧力pも等しく，粒子数と体積のみが異なるだけの，そもそも同一の状態と見做される状態間の変化に相当する。また，この経路全体で勾配$(\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N}=-p$と$(\frac{\partial F}{\partial N})_{T,V}=\mu(T_{\mathrm{e}},p)$が共通となることから，左下図内の破線のように，この直線経路全体の接平面（ピンク色）も共通となる。

このとき部分系A, B共存時の $F_{\mathrm{AB}}=F_{\mathrm{A}}+F_{\mathrm{B}}$ については，全粒子数固定・等積下の $F_{\mathrm{AB}}(T_{\mathrm{e}},V_{\mathrm{A}},N_{\mathrm{A}})$ 曲面について以下が成り立ち，$v_{\mathrm{A}}\neq v_{\mathrm{B}}$ なので $\Delta F_{\mathrm{AB2}}>0$ となり，この曲面は狭義の凸性を有する。

$$\begin{aligned}\because\ \Delta F_{2\mathrm{AB}}&=\Delta F_{2\mathrm{A}}(\Delta V_{\mathrm{A}},\Delta N_{\mathrm{A}})+\Delta F_{2\mathrm{B}}(\Delta V_{\mathrm{B}},\Delta N_{\mathrm{B}})\\&=\Delta F_{2\mathrm{A}}(\Delta V_{\mathrm{A}},\Delta N_{\mathrm{A}})+\Delta F_{2\mathrm{B}}(\Delta V_{\mathrm{A}},\Delta N_{\mathrm{A}})\qquad\because\ \Delta N=\Delta N_{\mathrm{A}}+\Delta N_{\mathrm{B}}=0,\ \Delta V=\Delta V_{\mathrm{A}}+\Delta V_{\mathrm{B}}=0\\&=\frac{1}{N_{\mathrm{A}}}\Big(\frac{\partial^2 f_{\mathrm{A}}}{\partial {v_{\mathrm{A}}}^2}\Big)_T(\Delta V_{\mathrm{A}}-v_{\mathrm{A}}\Delta N_{\mathrm{A}})^2+\frac{1}{N_{\mathrm{B}}}\Big(\frac{\partial^2 f_{\mathrm{B}}}{\partial {v_{\mathrm{B}}}^2}\Big)_T(\Delta V_{\mathrm{A}}-v_{\mathrm{B}}\Delta N_{\mathrm{A}})^2>0\end{aligned}$$

すなわち，$(\frac{\partial F_{\mathrm{AB}}}{\partial V_{\mathrm{A}}})_{T,N_{\mathrm{A}}}=(\frac{\partial F_{\mathrm{A}}}{\partial V_{\mathrm{A}}})_{T,N_{\mathrm{A}}}-(\frac{\partial F_{\mathrm{B}}}{\partial V_{\mathrm{B}}})_{T,N_{\mathrm{B}}}=0$，$(\frac{\partial F_{\mathrm{AB}}}{\partial N_{\mathrm{A}}})_{T,V_{\mathrm{A}}}=(\frac{\partial F_{\mathrm{A}}}{\partial N_{\mathrm{A}}})_{T,V_{\mathrm{A}}}-(\frac{\partial F_{\mathrm{B}}}{\partial N_{\mathrm{B}}})_{T,V_{\mathrm{B}}}=0$（$\therefore\ p_{\mathrm{A}}=p_{\mathrm{B}}$，$\mu_{\mathrm{A}}=\mu_{\mathrm{B}}$）となる，停留点A, Bの組で$F_{\mathrm{AB}}$は極小となる。





$F(T_{\mathrm{e}},V,N)=Nf(T_{\mathrm{e}},\frac{V}{N})$

この2点A, Bは，p,μが共通となることから（勾配が等しく，上左図のように必ず原点を通る）接平面を共有する。このときの$F(T_{\mathrm{e}},V,N)$曲面の形状は共通接平面を有する上右図のように表され，極小

値を取る部分系A, BはN固定下でV軸方向に接線を共有していることが確認できる。また，共存時の全体積V $(V_{\mathrm{A}} \leq V \leq V_{\mathrm{B}})$の変化に伴い，部分系の割合は$(N_{\mathrm{A}}, N_{\mathrm{B}}) = \mathrm{A}(N, 0) \to \mathrm{B}(0, N)$と変わり，各部分系の$(V, N)$は上右図の（接平面を共有する）破線上でベクトル$(V, N, F) = N(v, 1, f(T_{\mathrm{e}}, v))$（黒矢印）で表される直線状の経路を逆方向に辿る。

断熱・等圧系についても，$S(H, p_{\mathrm{e}}, N) = Ns(\frac{H}{N}, p_{\mathrm{e}})$ に関して同様である（下記補B）。
また，断熱・等積系についても同様に，$S(U, V, N) = Ns(\frac{U}{N}, \frac{V}{N})$ に関して$U \propto N$, $V \propto N$（u, v 一定）となる変化に限りΔS_2がゼロとなる広義の凸性を有し，同様の関係がある（補C）。
さらには，m個の示量変数とNによる一般の示量性関数でも同様の関係が成り立つ（補D）ため，単一成分系では示量変数の体積や内部エネルギーなどが状態の安定性に関与しない等温等圧下の場合にも，多成分系では同じく粒子数変化が関与する系として，各成分のN_iに依存するギブズ自由エネルギー$G(T_{\mathrm{e}}, p_{\mathrm{e}}, \{N_i\})$の$\{N_i\}$に対する凸性に関して同様の結論が得られる（補E, 発展1備考2）。

補A. 等温T_{e}下の$F(T_{\mathrm{e}}, V, N) = Nf(T_{\mathrm{e}}, v)$ （ただし $v = \frac{V}{N}$）について，

- $(\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N} = (\frac{\partial (Nf)}{\partial (Nv)})_{T,N} = (\frac{\partial f}{\partial v})_T$ （$= -p$）
- $(\frac{\partial F}{\partial N})_{T,V} = f(T, \frac{V}{N}) - N(\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{V}{N^2} = f(T, \frac{V}{N}) - (\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{V}{N}$ （$= f + pv = \mu$）
- $(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_{T,N} = (\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial F}{\partial V})_{T,N} = (\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial f}{\partial v})_{T,N} = (\frac{\partial}{\partial (Nv)}\frac{\partial f}{\partial v})_{T,N} = \frac{1}{N}(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T > 0$
- $(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2})_{T,V} = -(\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{V}{N^2} + (\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{V}{N^2} + (\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T \frac{V}{N^2}\frac{V}{N} = (\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T \frac{V^2}{N^3} = \frac{1}{N}(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T v^2$
- $(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N}) = (\frac{\partial}{\partial V}[f(T, \frac{V}{N}) - (\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{V}{N}])_{T,N} = (\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{1}{N} - (\frac{\partial}{\partial (Nv)}(\frac{\partial f}{\partial v})_T)_{T,N} \frac{V}{N} - (\frac{\partial f}{\partial v})_T \frac{1}{N}$
  $= -(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T \frac{V}{N^2} = -\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T v$

以上より，等温T_{e}下の微小変化$\Delta F(T_{\mathrm{e}}, V, N)$の2次の項$\Delta F_2(\Delta V, \Delta N)$は以下となる。

$$\Delta F_2 = (\frac{\partial^2 F}{\partial V^2})_{T,N}\Delta V^2 + 2(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N})\Delta V \Delta N + (\frac{\partial^2 F}{\partial N^2})_{T,V}\Delta N^2$$
$$= \frac{1}{N}(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T[\Delta V^2 - 2v\Delta V \Delta N + (v\Delta N)^2] = \frac{1}{N}(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T(\Delta V - v\Delta N)^2 \geq 0$$

このときのV, Nの変化$\Delta V, \Delta N$について，
・$\Delta V \neq v\Delta N$であれば，$f(T_{\mathrm{e}}, v)$曲線が狭義の下に凸（$(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T > 0$）であることから，$\Delta F_2 > 0$となる。
・$\Delta V = v\Delta N$ のとき $\frac{\Delta V}{\Delta N} = \frac{V}{N}$, つまり v 固定で $V \propto N$のとき，$\Delta F_2 = 0$となる。
すなわち，$F(T_{\mathrm{e}}, V, N) = Nf(T_{\mathrm{e}}, \frac{V}{N})$ は広義の下に凸の曲面となり，$v = \frac{V}{N}$ が固定された向きの変化は $N(v, 1, f(T_{\mathrm{e}}, v))$ で表される直線上を辿る。

なお，$\Delta f_2(\Delta v) = (\frac{\partial^2 f}{\partial v^2})_T \Delta v^2$として，以下のように表記すれば，$F$の曲面の凸性を決める$\Delta F_2$の符号は$\Delta f_2$の符号で決まることが明示される。

$$\Delta F_2(\Delta V, \Delta N) = \frac{1}{N}\Delta f_2(\Delta V - v\Delta N)$$

補B. 等圧p_{e}下の$S(H,p_{\mathrm{e}},N)=Ns(h,p_{\mathrm{e}})$（ただし$h=\frac{H}{N}$）についてもAと同様にして，

・ $(\frac{\partial^2 S}{\partial H^2})_{p,N}=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial h^2})_p<0$　　・$(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2})_{H,p}=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial h^2})_T h^2$　　・$(\frac{\partial^2 S}{\partial H\partial N})=-\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial h^2})_T h$

以上より，等圧p_{e}下の微小変化$\Delta S(H,p_{\mathrm{e}},N)$の２次の項$\Delta S_2(\Delta H,\Delta N)$は以下となり，$s(h,p_{\mathrm{e}})$の凸性により$S(H,p_{\mathrm{e}},N)$は広義の凸性を有する。

$$\Delta S_2=(\frac{\partial^2 S}{\partial H^2})_{p,N}\Delta H^2+2(\frac{\partial^2 S}{\partial H\partial N})\Delta H\Delta N+(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2})_{H,p}\Delta N^2$$
$$=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial h^2})_p[\Delta H^2-2h\Delta H\Delta N+(h\Delta N)^2]=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial h^2})_p(\Delta H-h\Delta N)^2\le 0$$

また，$\Delta s_2(\Delta h)=(\frac{\partial^2 s}{\partial h^2})_p\Delta h^2$として，以下と表記される。

$$\Delta S_2(\Delta H,\Delta N)=\frac{1}{N}\Delta s_2(\Delta H-h\Delta N)$$

一方上記 $F_{\mathrm{AB}}(T_{\mathrm{e}},V_{\mathrm{A}},N_{\mathrm{A}})$曲面と同様に，部分系A, B共存時の$S_{\mathrm{AB}}(H_{\mathrm{A}},p_{\mathrm{e}},N_{\mathrm{A}})$ の曲面は狭義の凸性を有する。

補C. $S(U,V,N)=Ns(u,v)$（ただし$u=\frac{U}{N},v=\frac{V}{N}$）についても同様に，

・ $(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})_{V,N}=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v$　　・$(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})_{U,N}=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u$　　・$(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V})=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})$

・ $(\frac{\partial S}{\partial N})_{U,V}=s(\frac{U}{N},\frac{V}{N})-[(\frac{\partial s}{\partial u})_v\frac{U}{N^2}+(\frac{\partial s}{\partial v})_u\frac{V}{N^2}]N=s(\frac{U}{N},\frac{V}{N})-[(\frac{\partial s}{\partial u})_v\frac{U}{N}+(\frac{\partial s}{\partial v})_u\frac{V}{N}]$

・ $(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2})_{U,V}=-[(\frac{\partial s}{\partial u})_v\frac{U}{N^2}+(\frac{\partial s}{\partial v})_u\frac{V}{N^2}]+[(\frac{\partial s}{\partial u})_v\frac{U}{N^2}+(\frac{\partial s}{\partial v})_u\frac{V}{N^2}]+(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v\frac{U^2}{N^3}+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})\frac{UV}{N^3}+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u\frac{V^2}{N^3}$

$$=(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v\frac{U^2}{N^3}+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})\frac{UV}{N^3}+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u\frac{V^2}{N^3}$$
$$=\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v u^2+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})uv+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u v^2]<0$$

・ $(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial N})=(\frac{\partial}{\partial U}(\frac{\partial S}{\partial N})_{U,V})_{V,N}=(\frac{\partial}{\partial U}\{s(\frac{U}{N},\frac{V}{N})-[(\frac{\partial s}{\partial u})_v\frac{U}{N}+(\frac{\partial s}{\partial v})_u\frac{V}{N}]\})_V$

$$=-(\frac{\partial}{\partial U}(\frac{\partial s}{\partial u})_v)_{V,N}\frac{U}{N}-(\frac{\partial}{\partial U}(\frac{\partial s}{\partial v})_u)_{V,N}\frac{V}{N}=-\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v u+(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})v]$$

・ $(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial N})=-\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})u+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u v]$

以上より，微小変化$S(U,V,N)$の2次の項$\Delta S_2(\Delta U,\Delta V,\Delta N)$は以下となる。

$$\Delta S_2=(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2})\Delta U^2+2(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial V})\Delta U\Delta V+(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2})\Delta V^2+(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2})\Delta N^2+2(\frac{\partial^2 S}{\partial U\partial N})\Delta U\Delta N+2(\frac{\partial^2 S}{\partial V\partial N})\Delta V\Delta N$$
$$=\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v\Delta U^2+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})\Delta U\Delta V+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u\Delta V^2]+\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v u^2+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})uv+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u v^2]\Delta N^2$$
$$-2\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v u+(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})v]\Delta U\Delta N-2\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})u+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u v]\Delta V\Delta N$$
$$=\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v[\Delta U^2-2u\Delta U\Delta N+(u\Delta N)^2]+\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u[\Delta V^2-2v\Delta V\Delta N+(v\Delta N)^2]$$
$$+2\frac{1}{N}(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})[\Delta U\Delta V-v\Delta U\Delta N-u\Delta V\Delta N+uv\Delta N^2]$$
$$=\frac{1}{N}[(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v(\Delta U-u\Delta N)^2+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})(\Delta U-u\Delta N)(\Delta V-v\Delta N)+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u(\Delta V-v\Delta N)^2]$$
$$=\frac{1}{N}\Delta s_2(\Delta U-u\Delta N,\Delta V-v\Delta N)\le 0$$

ただし，$\Delta s_2(\Delta u,\Delta v)=(\frac{\partial^2 s}{\partial u^2})_v\Delta u^2+2(\frac{\partial^2 s}{\partial u\partial v})\Delta u\Delta v+(\frac{\partial^2 s}{\partial v^2})_u\Delta v^2$

このときのU,V,Nの変化$\Delta U,\Delta V,\Delta N$について，

・$\Delta U\ne u\Delta N$ないしは$\Delta V\ne v\Delta N$であれば，$s(u,v)$曲面が狭義の上に凸であることから，$\Delta S_2<0$となる。

・$\Delta U=u\Delta N$かつ$\Delta V=v\Delta N$のとき$\frac{\Delta U}{\Delta N}=\frac{U}{N},\frac{\Delta V}{\Delta N}=\frac{V}{N}$，つまり$u,v$固定で$U\propto N$, $V\propto N$のときに限り$\Delta S_2=0$。

すなわち，$S(U,V,N)=s(\frac{U}{N},\frac{V}{N})N$ は広義の上に凸の（4次元空間内の超）曲面となり，$u=\frac{U}{N},v=\frac{V}{N}$ が固定された向きの変化は，4次元ベクトル $N(u,v,1,s(u,v))$ で表される直線上を辿る。

一方，部分系A, B共存時の$S_{\mathrm{AB}}(U_{\mathrm{A}},V_{\mathrm{A}},N_{\mathrm{A}})$ の（超）曲面は，上記 $F_{\mathrm{AB}}(T_{\mathrm{e}},V_{\mathrm{A}},N_{\mathrm{A}})$曲面と同様の理由で，狭義の凸性を有する。

また，3つの部分系共存時の凸性は以下の$\Delta S_{2\mathrm{ABC}}$で決まる。

$$\Delta S_{2\mathrm{ABC}} = \Delta S_{2\mathrm{A}}(\Delta U_{\mathrm{A}}, \Delta V_{\mathrm{A}}, \Delta N_{\mathrm{A}}) + \Delta S_{2\mathrm{B}}(\Delta U_{\mathrm{B}}, \Delta V_{\mathrm{B}}, \Delta N_{\mathrm{B}}) + \Delta S_{2\mathrm{C}}(\Delta U_{\mathrm{C}}, \Delta V_{\mathrm{C}}, \Delta N_{\mathrm{C}})$$
$$= \frac{1}{N_{\mathrm{A}}}\Delta s_2(\Delta U_{\mathrm{A}} - u_{\mathrm{A}}\Delta N_{\mathrm{A}}, \Delta V_{\mathrm{A}} - v_{\mathrm{A}}\Delta N_{\mathrm{A}}) + \frac{1}{N_{\mathrm{B}}}\Delta s_2(\Delta U_{\mathrm{B}} - u_{\mathrm{B}}\Delta N_{\mathrm{B}}, \Delta V_{\mathrm{B}} - v_{\mathrm{B}}\Delta N_{\mathrm{B}}) + \frac{1}{N_{\mathrm{C}}}\Delta s_2(\Delta U_{\mathrm{C}} - u_{\mathrm{C}}\Delta N_{\mathrm{C}}, \Delta V_{\mathrm{C}} - v_{\mathrm{C}}\Delta N_{\mathrm{C}})$$

このとき$(u_{\mathrm{A}}, v_{\mathrm{A}}) \neq (u_{\mathrm{B}}, v_{\mathrm{B}}) \neq (u_{\mathrm{C}}, v_{\mathrm{C}})$ であるため，$\Delta U = \Delta V = \Delta N = 0$ の下で，$\Delta U_{\mathrm{A,B,C}} = u_{\mathrm{A,B,C}}\Delta N_{\mathrm{A,B,C}}$ および$\Delta V_{\mathrm{A,B,C}} = v_{\mathrm{A,B,C}}\Delta N_{\mathrm{A,B,C}}$ を両立させることはできず，$\Delta S_{2\mathrm{ABC}} \neq 0$ となり，曲面は狭義の凸性を有する。

すなわち，$\Delta U_{\mathrm{A,B,C}} = u_{\mathrm{A,B,C}}\Delta N_{\mathrm{A,B,C}}$であれば $(u_{\mathrm{A}} - u_{\mathrm{C}})\Delta N_{\mathrm{A}} + (u_{\mathrm{B}} - u_{\mathrm{C}})\Delta N_{\mathrm{B}} = 0$，また$\Delta V_{\mathrm{A,B,C}} = v_{\mathrm{A,B,C}}\Delta N_{\mathrm{A,B,C}}$であれば$(v_{\mathrm{A}} - v_{\mathrm{C}})\Delta N_{\mathrm{A}} + (v_{\mathrm{B}} - v_{\mathrm{C}})\Delta N_{\mathrm{B}} = 0$ となるべきであるが両式は両立できない。

補D. m個の示量変数とNによる一般の示量性関数の凸性について

m個の示量変数$\{X_{1,\cdots,m}\}$とNによる一般の示量性関数$F(X_1, X_2, \cdots, X_m, N) = Nf(x_1, x_2, \cdots, x_m)$（ただし$x_i = \frac{X_i}{N}$)の凸性についても，上記Cと同様に考えれば以下の関係が成り立ち，$f(x_1, x_2, \cdots, x_m)$の凸性で決まる。

- $\sum_{i,j}(\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j})\Delta X_i \Delta X_j = \frac{1}{N}\sum_{i,j}(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})\Delta X_i \Delta X_j$
- $\sum_i(\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial N})\Delta X_i \Delta N = -\frac{1}{N}\sum_{i,j}(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})x_j \Delta X_i \Delta N$
- $(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2})\Delta N^2 = \frac{1}{N}\sum_{i,j}(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})x_i x_j \Delta N^2$

$$\therefore\ \Delta F_2(\Delta X_1, \Delta X_2, \cdots, \Delta X_m, \Delta N)$$
$$= \sum_{i,j}(\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j})\Delta X_i \Delta X_j + \sum_i(\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial N})\Delta X_i \Delta N + \sum_j(\frac{\partial^2 F}{\partial X_j \partial N})\Delta X_j \Delta N + (\frac{\partial^2 F}{\partial N^2})\Delta N^2$$
$$= \frac{1}{N}\sum_{i,j}[(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})\Delta X_i \Delta X_j - (\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})\Delta X_i\left(x_j \Delta N\right) - (\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})\Delta X_j(x_i \Delta N) + (\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})(x_i \Delta N)(x_j \Delta N)]$$
$$= \frac{1}{N}\sum_{i,j}(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})(\Delta X_i - x_i \Delta N)(\Delta X_j - x_j \Delta N)$$
$$= \frac{1}{N}\Delta f_2(\Delta X_1 - x_1 \Delta N, \Delta X_2 - x_2 \Delta N, \cdots, \Delta X_m - x_m \Delta N)$$

ただし，$\Delta f_2(\Delta x_1, \Delta x_2, \cdots, \Delta x_{m-1}) = \sum_{i,j}(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j})\Delta x_i \Delta x_j$

補E. $G(T_{\mathrm{e}}, p_{\mathrm{e}}, \{N_i\})$ について

等温等圧下のm成分系のギブズ自由エネルギー$G(N_1, N_2, \cdots, N_m) = Ng(x_1, x_2, \cdots, x_{m-1})$（ただし，$T_{\mathrm{e}}, p_{\mathrm{e}}$は省略，$N = \sum_i^m N_i$，$x_i = \frac{N_i}{N}$）についても，独立変数を$N_1, N_2, \cdots, N_m$から$N_1, N_2, \cdots, N_{m-1}, N$に取り直して，$G(N_1, N_2, \cdots, N_{m-1}, N)$とすれば，$\Delta G_2(\Delta N_1, \Delta N_2, \cdots, \Delta N_{m-1}, \Delta N)$に関して上の関係が成り立ち以下を得る。

$$\Delta G_2(\Delta N_1, \Delta N_2, \cdots, \Delta N_m) = \Delta G_2(\Delta N_1, \Delta N_2, \cdots, \Delta N_{m-1}, \Delta N)$$
$$= \frac{1}{N}\Delta g_2(\Delta N_1 - x_1 \Delta N,\ \Delta N_2 - x_2 \Delta N,\ \cdots,\ \Delta N_{m-1} - x_{m-1}\Delta N)$$

ただし，$\Delta g_2(\Delta x_1, \Delta x_2, \cdots, \Delta x_{m-1}) = \sum_{i,j}(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j})\Delta x_i \Delta x_j$

すなわち，$G(N_1, N_2, \cdots, N_m)$（超）曲面は$g(x_1, x_2, \cdots, x_{m-1})$ 曲面の凸性で決まる広義の凸性のみを有する。一方，m個までの部分系共存時の$G(\{N_i\})$のつくる（超）曲面は，上記$S(U, V, N)$における3つの部分系共存時の場合と同様の理由で，狭義の凸性を有する。

なお，独立変数を取り直さない場合にも上式と同じ関係式が得られるが，導出のための式変形は非常に複雑になる（発展1備考2）。