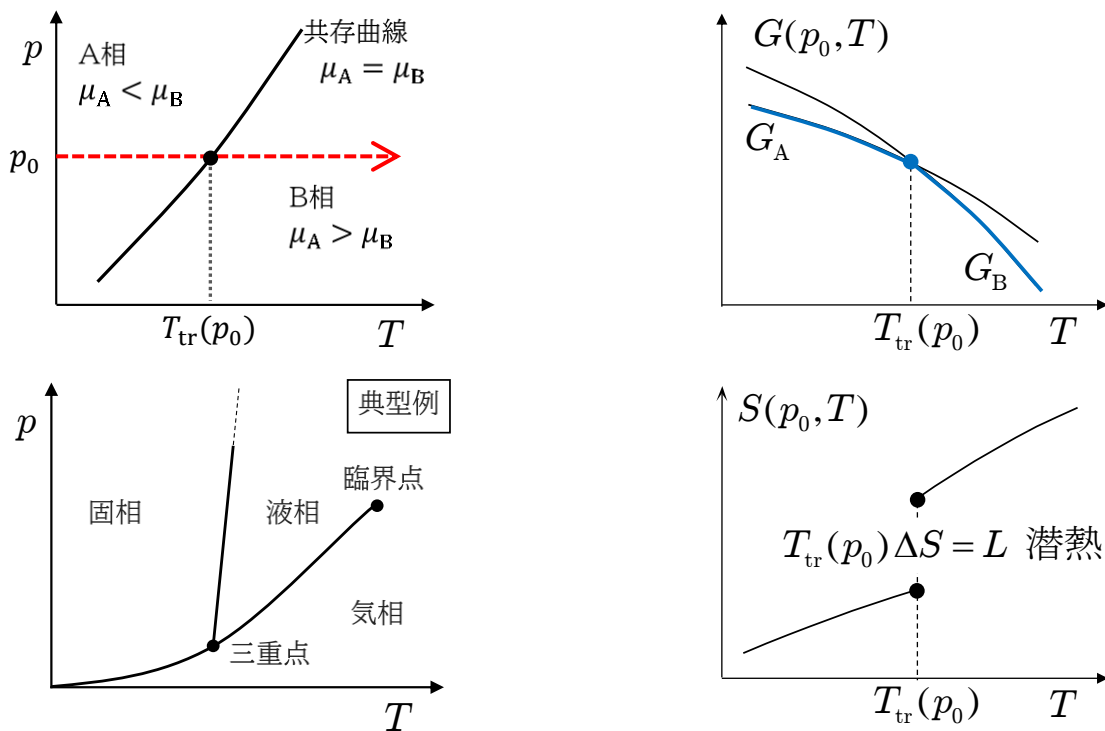


(発展・応用1) 相図の見方

相図とは、温度、圧力、体積、エントロピーなどの各拘束条件下で最安定な平衡状態となる相を図示したものである。純粋な1成分系の相図については、本文「熱力学 まとめ」で説明した。例えば $p - T$ 相図では、 $\mu(T, p)$ が最小となる相(状態)が示される。また、下図のように等圧下の温度変化により生じる1次相転移では潜熱が出入りする。



1成分系の典型的な $p - T$ 相図は上図下段左のように示され、以下のギブズの相律により、相の共存境界は、2相共存線、3相共存点(3重点)となる。

ギブズの相律：多成分系の多相の共存境界の次元 $f = v - n + 2$

ただし、 v 種類の成分 ($j = 1, 2, \dots, v$), n 個の相 ($i = 1, 2, \dots, n$)

例) 1成分系($v = 1$)では、2相共存($n = 2$)は、共存線($f = 1$),

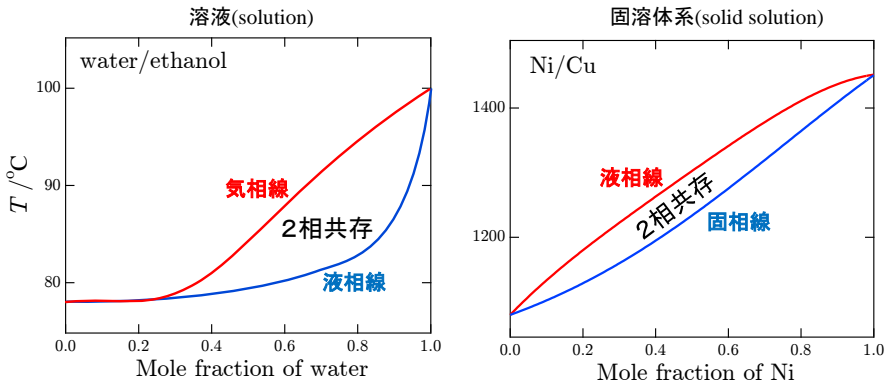
3相共存($n = 3$)は、三重点($f = 0$)となる。

以下では、多成分系の相図について説明する。ギブズの相律より成分数の増加と共に共存境界の次元は高くなる。ただし、2次元の相図として図示する場合、2成分系では等圧下での温度-成分比の相図、3成分系では等温等圧下での成分比の相図として表示される場合が多い。これらの相図の共存境界は、拘束条件の数だけ次元が低くなる。例えば、等圧下の2成分系相図の共存境界の次元は1成分系の $p - T$ 相図と同じになる。

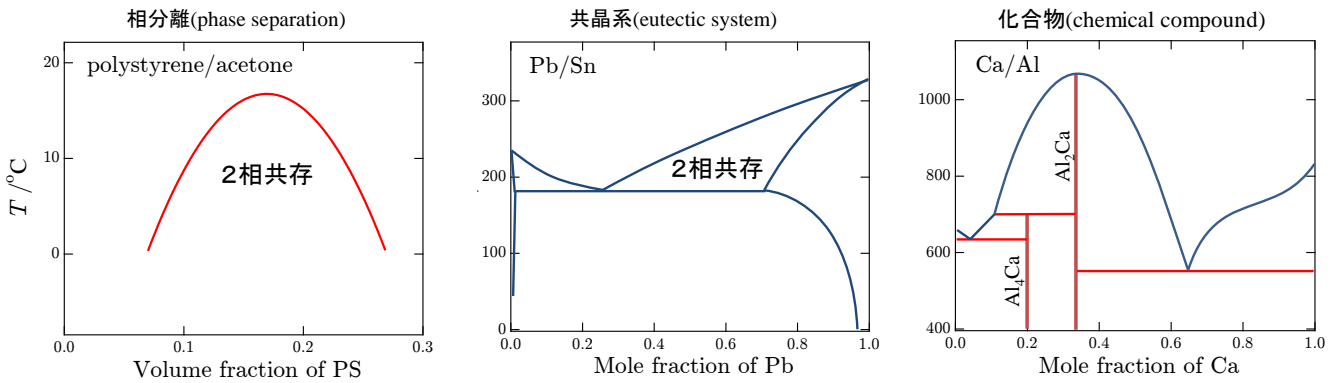
2成分系の相図

下図に等圧下での典型的な温度－濃度相図を示す。これらの相図の見方を以下で説明する。

完全に可溶(completely soluble)



ある範囲で可溶(partially soluble)



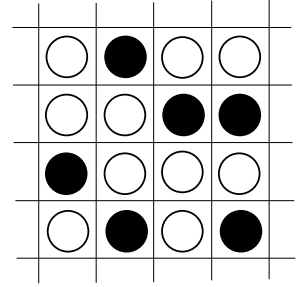
(参考書)

ジョン・ウルフ(編), 千原秀昭, 藤田英一(訳)「材料科学入門 1 物質の構造」岩波書店 (ISBN: 400007606X)
吉岡甲子郎「相律と状態図 (化学 One Point 6)」共立出版 (ISBN: 4320041569)

まず、自由エネルギーの組成依存性の概略を理解するために、最も単純な統計モデルである格子モデルを導入し、相分離を起こす条件とその相図について説明する。

2成分系の格子モデル

例えば碁盤上の黒白の碁石を2種類の成分分子と見做せば、2次元格子モデルとなる。3次元格子モデルも同様に考えることができる。



等温・等圧下での2成分系の相平衡(相分離の有無)について、ギブズ自由エネルギー $G(T, p)$ が最小

格子モデルで考える。

$$\begin{aligned} \text{A 分子} & N_A \text{ 個} & N_A + N_B = N \text{ (総数固定)} \\ \text{B 分子} & N_B \text{ 個} & vN_A + vN_B = V \end{aligned}$$

等温・等圧下でA分子とB分子を混ぜた時、以下の扱いは体積 (v, V) は変化しないとする。

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = \Delta U - T\Delta S (= \Delta F)$$

1) 混合のエントロピー ΔS について、

$$\text{A, B分子を } N \text{ 個のマスキに配置する総数 } W = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Boltzmann の関係式 $S = k_B \ln W$ Stirling の近似式 $N \gg 1$ で $\ln N! \cong N \ln N - N$

$$\Rightarrow \Delta S = k_B \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} \cong -k_B (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) \quad \text{ただし, } x_A = \frac{N_A}{N}, x_B = \frac{N_B}{N}$$

2) 混合熱 ΔU (本来は混合のエントルピー $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$) について、

$$\begin{matrix} (A-A) & + & (B-B) & \rightarrow & (A-B) & + & (A-B) & \Rightarrow & \Delta\epsilon = \epsilon_c - (\epsilon_a + \epsilon_b)/2 \\ \epsilon_a & & \epsilon_b & & \epsilon_c & & \epsilon_c & & \end{matrix}$$

1つの格子が z 個の隣の格子に囲まれているとき、

平均場近似: 1個のA分子の隣を占めるB分子の個数 = zx_B (単純平均)

$$\Delta U = N_A \Delta\epsilon (zx_B) = z\Delta\epsilon \frac{N_A N_B}{N}$$

3) $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$ について、

$$\Delta G \cong z\Delta\epsilon \frac{N_A N_B}{N} + k_B T (N_A \ln x_A + N_B \ln x_B)$$

4) $G = G_A^0 + G_B^0 + \Delta G$ について、ただし、上添字 0 は混合前を指す。

$$G = \mu_A N_A + \mu_B N_B = \mu_A^0 N_A + \mu_B^0 N_B + \Delta G$$

$$\frac{G}{N} = \mu_A x_A + \mu_B x_B = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + \frac{\Delta G}{N}$$

$$\cong \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + z\Delta\epsilon x_A x_B + k_B T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

補) μ_A, μ_B は以下のように表される。(文末備考1参照)

$$\mu_A(T, p, x_A, x_B) = \frac{\partial G}{\partial N_A} = \mu_A^0(T, p) + z\Delta\epsilon (x_B)^2 + k_B T \ln x_A$$

$$\mu_B(T, p, x_A, x_B) = \frac{\partial G}{\partial N_B} = \mu_B^0(T, p) + z\Delta\epsilon (x_A)^2 + k_B T \ln x_B$$

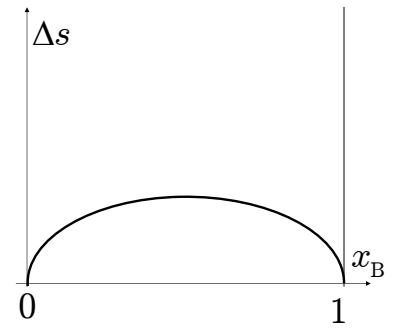
5) 1格子当たりの混合のエントロピー Δs

$$\Delta s = \frac{\Delta S}{N} = -k_B(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{d\Delta s}{dx_B} = \ln(1 - x_B) - \ln x_B \text{ および,}$$

$$\frac{1}{k_B} \frac{d^2\Delta s}{dx_B^2} = \frac{-1}{x_B(1-x_B)} < 0 \text{ であり,}$$

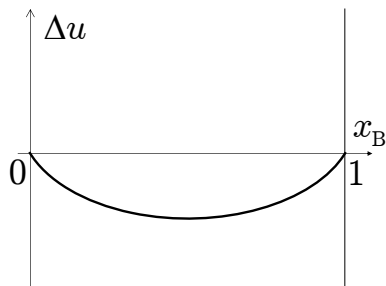
$x_B = 0, 1$ のとき, Δs の曲線の傾きは $\pm\infty$ となるため,
混合によりエントロピーは必ず増大し, 曲線は上に凸となる。



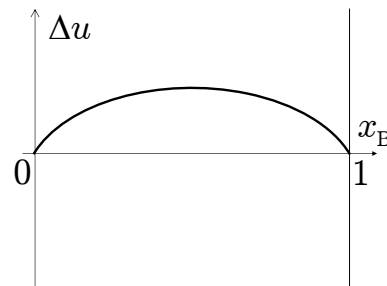
6) 1格子当たりの混合熱: $\Delta u = \frac{\Delta U}{N} = z\Delta\epsilon x_A x_B$

$\frac{1}{z\Delta\epsilon} \frac{d\Delta u}{dx_B} = 1 - 2x_B$ であり, $x_B = 0, 1$ のとき, Δu の曲線の傾きは有限値 ($\pm z\Delta\epsilon$) に留まる。

$\Delta\epsilon < 0$ のとき



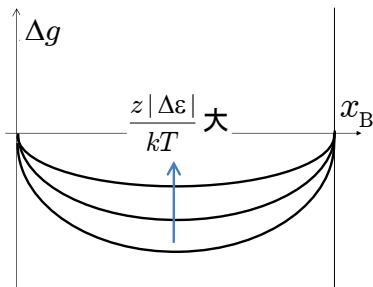
$\Delta\epsilon > 0$ のとき



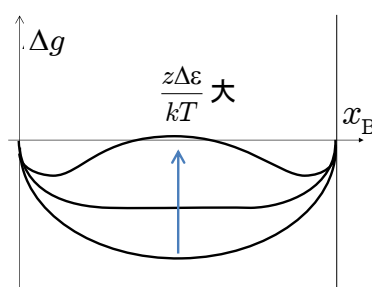
7) 1格子当たりの混合のギブズ自由エネルギー: $\Delta g = \Delta u - T\Delta s$

Δu と $-\Delta s$ の $x_B = 0, 1$ での傾きの差から, $x_B = 0, 1$ 近傍では必ず一旦負になり下に凸となるが,
 $\Delta\epsilon > 0$ のとき, $z\Delta\epsilon/k_B T$ が十分大きければ, $x_B = 1/2$ の付近で上に凸の形状となり得る。

$\Delta\epsilon < 0$ のとき

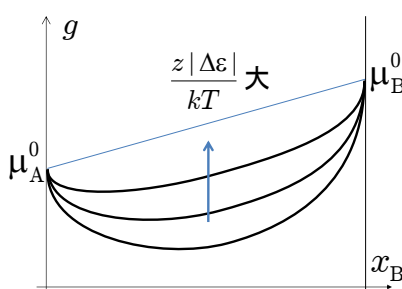


$\Delta\epsilon > 0$ のとき

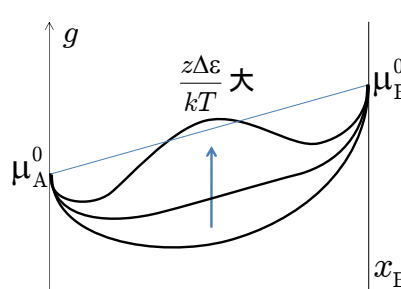


8) 1格子当たりのギブズ自由エネルギー: $g = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + \Delta g$

$\Delta\epsilon < 0$ のとき



$\Delta\epsilon > 0$ のとき



9) 一般の2成分系の曲線 $g(x_B) = G(x_B)/N = \mu_A x_A + \mu_B x_B$ (ただし $x_A = 1 - x_B$) に関する特性

・接線の意味

一般に、等温等圧下の多成分混合系で異なる濃度 x の混合物を合体させたときの熱力学的安定性 (本文8章) が成り立つのであれば、最小となるべきギブズ自由エネルギー $G(x) = Ng(x)$ の曲線は、下左図のように下に凸となる。そこで曲線 g の x_{B3} での接線は、点 $(x_{B3}, \mu_{A3}x_{A3} + \mu_{B3}x_{B3})$ を通り、傾きは (μ_A, μ_B) の x_B 依存性を考慮しても、ギブズ-デュエムの関係式により $\mu_{B3} - \mu_{A3}$ となる (本文9章)。つまり、この接線を表す式は $g = \mu_{A3}x_A + \mu_{B3}x_B$ となる。このとき下左図のように、この接線の $x_B = 0, 1$ での切片は、等温等圧下で一意的に値が定まり $\mu_{A3}(T, p, x_{B3}), \mu_{B3}(T, p, x_{B3})$ となる。

・ g が共通接線をもつとき相分離がおこる。このとき各成分の化学ポテンシャルは2相間で等しい。

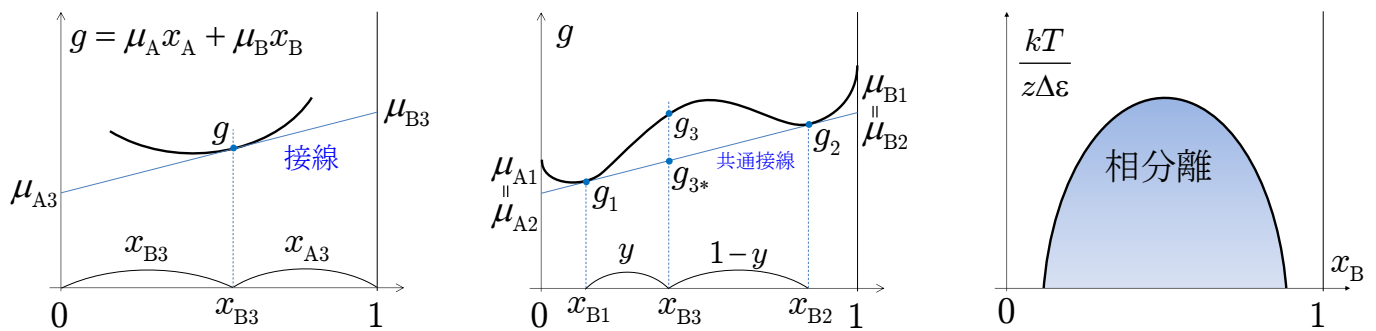
下中図のような曲線 g について、ある勾配の直線を真下から徐々に上にあげていくとき、2点 g_1, g_2 で曲線に接する共通接線となる場合が生じ得る。このとき、 $x_{B1} < x_{B3} < x_{B2}$ となる仕込み濃度 x_{B3} の試料は、 $x_{B3} = (1 - y)x_{B1} + yx_{B2}$ の関係を満たすように $1 - y : y$ の比で濃度 x_{B1} と x_{B2} の2相に分割できる (下記補参照)。図より明らかのように、この2相共存状態の共通接線上での値 g_{3*} は、濃度 x_{B3} の1相状態での $g_3(T, p, x_{B3})$ よりも必ず低くなる。すなわち、

$$\begin{array}{cc} \text{2相共存状態} & \text{1相状態} \\ g_{3*} = (1 - y)g_1 + yg_2 & < g_3 \end{array}$$

等温等圧下では g 最小が平衡条件なので、濃度 x_{B3} では2相共存が安定状態となることを意味する。共通接線の切片は x_{B1} と x_{B2} で共通なので、以下の関係が成り立つ。

$$\mu_A(T, p, x_{B1}) = \mu_A(T, p, x_{B2}) \quad \mu_B(T, p, x_{B1}) = \mu_B(T, p, x_{B2})$$

言い換えると、分離した2相間で各成分の化学ポテンシャルが互いに等しいこと (化学平衡・相平衡) が、熱平衡 (共通温度)、力学平衡 (共通圧力) に加わる多成分系における共存条件となる。



補) $N_i = N_{Ai} + N_{Bi}$ とすると $N_{Bi} = x_{Bi}N_i$ の関係が成り立つので、 $x_{B3} = (1 - y)x_{B1} + yx_{B2}$ の関係があるとき、 $N_3 = N_1 + N_2$ と $N_{B3} = N_{B1} + N_{B2}$ から、 $x_{B3}(N_1 + N_2) = x_{B1}N_1 + x_{B2}N_2$ により、 $\frac{N_2}{N_1} = \frac{x_{B3} - x_{B1}}{x_{B2} - x_{B3}} = \frac{y}{1 - y}$ の配分比となる。このとき A, B 各分子について、 $\frac{N_{A2}/x_{A2}}{N_{A1}/x_{A1}} = \frac{N_{B2}/x_{B2}}{N_{B1}/x_{B1}} = \frac{y}{1 - y} (= \frac{N_2}{N_1})$ と配分すればよい。

補) 共通接線を有する濃度 x_{B1} と x_{B2} の2相の共存が G の極小に相当することの確認は、文末備考2参照。

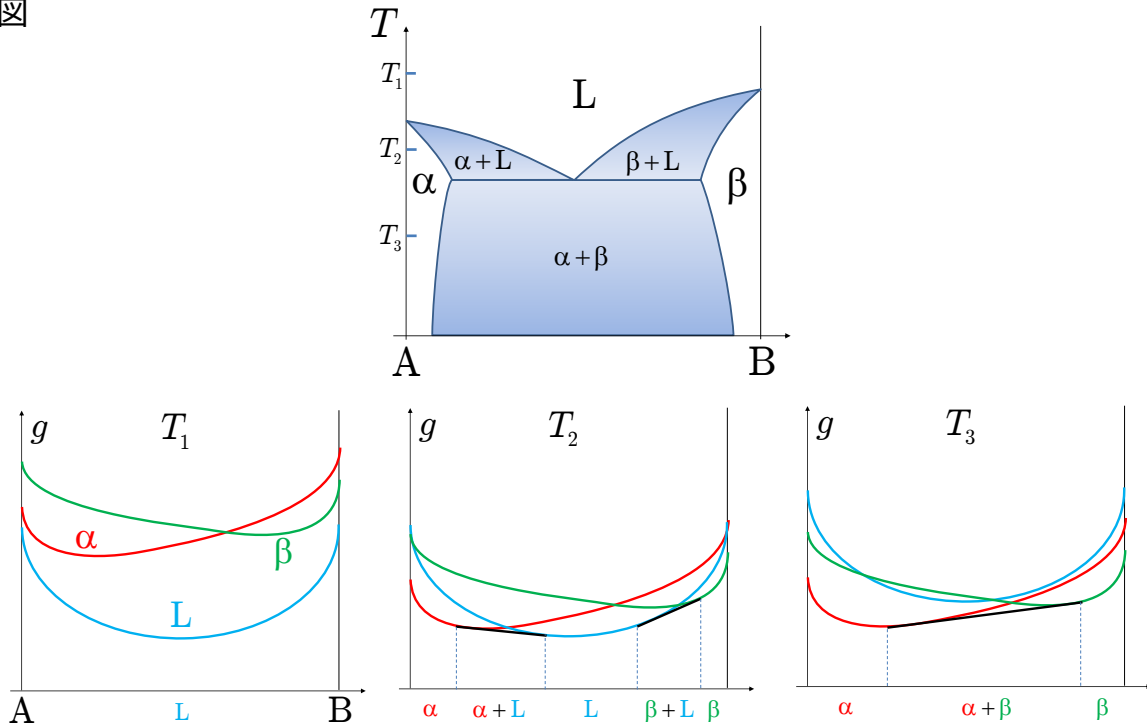
10) 相図

上記8の g について共通接線をもつかどうかは、 $\Delta\epsilon > 0$ のときの $z\Delta\epsilon/kT$ で決まる。 $z\Delta\epsilon/kT$ が十分に大きければ (T が十分低ければ)、共通接線をもち相分離 (2相共存) する。そこで上右図のような相図が得られる。

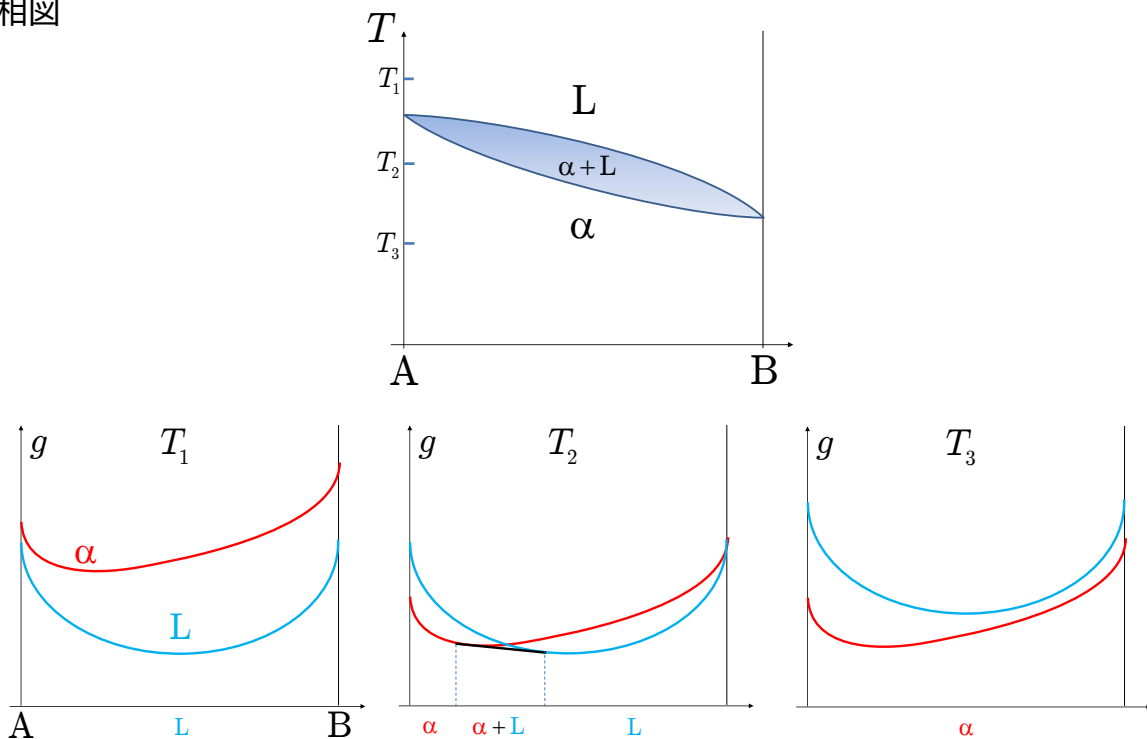
2成分系で固相, 液相が共存する相図

各相内で相分離しないと仮定すれば, 上記格子モデルで相分離が起こらない場合の下に凸となる g の組成依存性を各相について前提とすることができる。このとき, g の温度依存性が各相で異なることで, 以下のような相図の振る舞いを理解することができる。

共晶相図



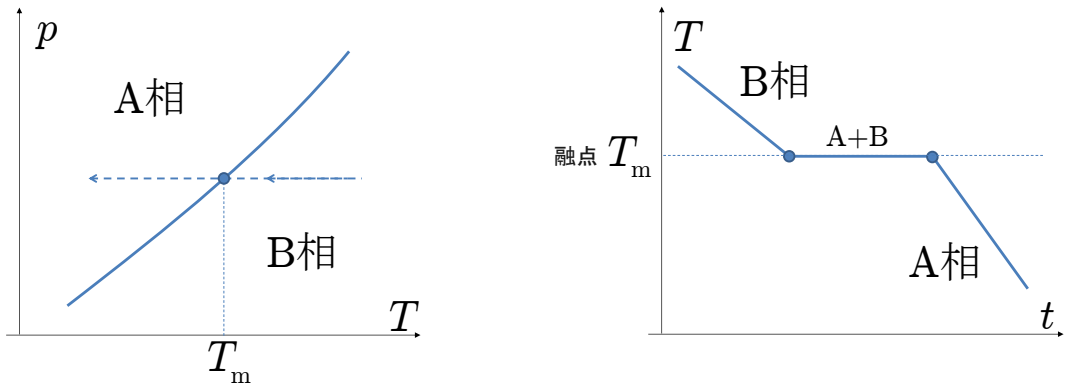
固溶体相図



冷却曲線

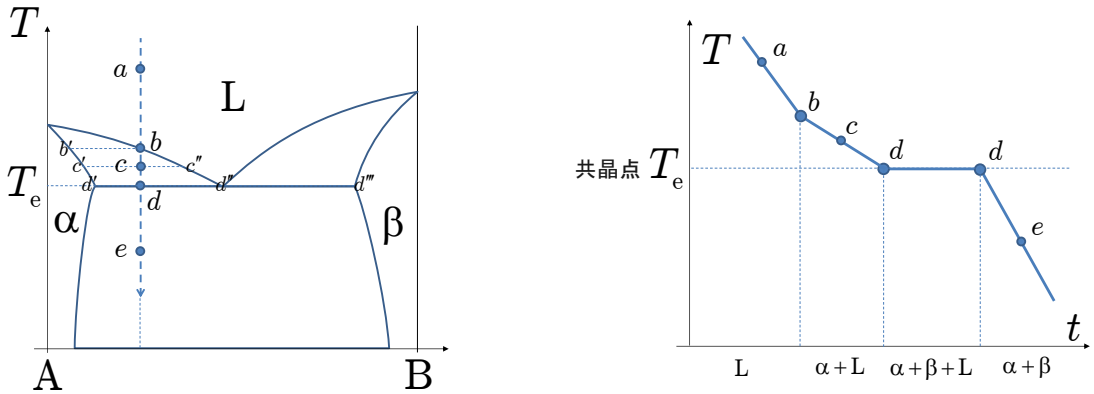
一様な混合状態にある液相状態から一定の冷却速度で降温したとき、試料温度の時間変化は、相転移に伴う潜熱の放出により、以下のような特徴的な変化をする。ただし、1次相転移である結晶化は、通常、核形成を必要とし、容易に過冷却するので、実際の測定では、このような理想的な振る舞いは起こらない。むしろ、核形成を必要とせず、過熱しにくい加熱時の固相融解の方が平衡状態における変化に近い。以下では、共晶系の固相における複雑な混合状態の形成過程を理解するため、一様な液相からの冷却による説明とした。

1成分系

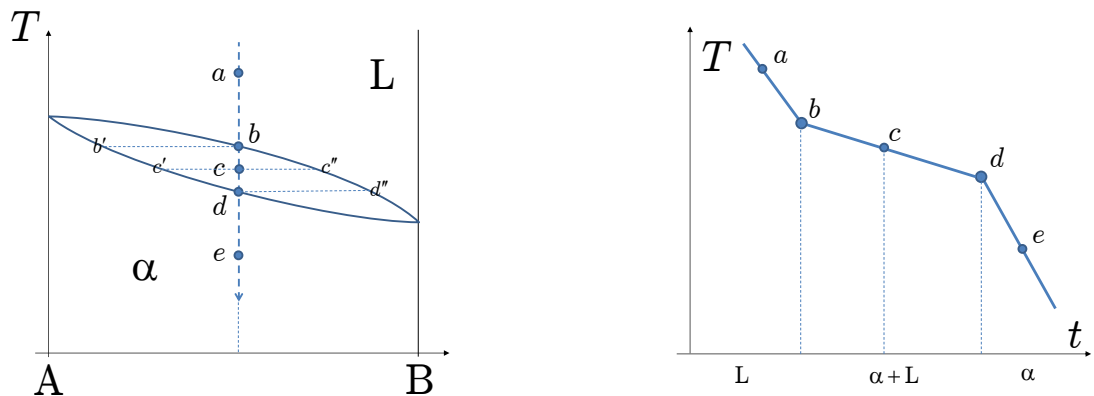


2成分系

共晶系

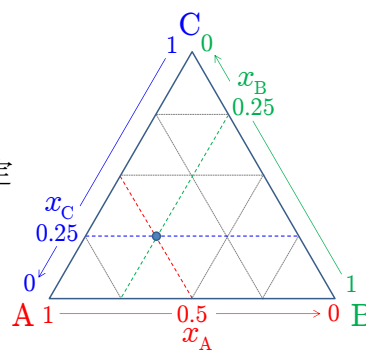
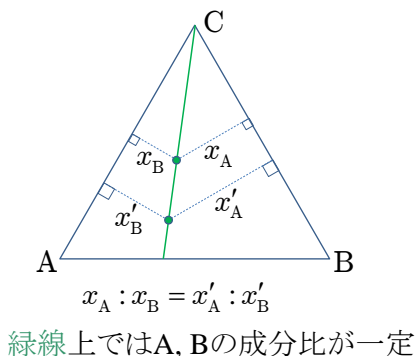
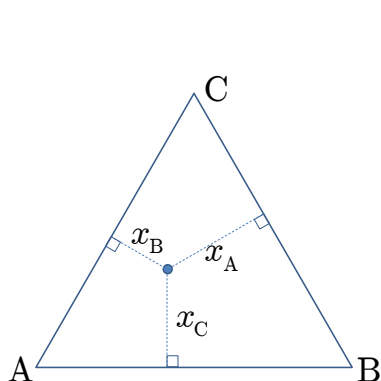


固溶体



3成分系の相図

等温等圧下における3成分の濃度に関する相図は、以下のように、高さ1の正三角形により表すことができる(ギブズの方法)。すなわち、左図のように、正三角形内の各点が特定の成分比の状態に対応する。また、中図、右図のような特徴がある。



各頂点で1から始まり隣の頂点で0となる目盛りを3辺上に振っておけば、各頂点A,B,Cで1となる成分の濃度 $x_{A,B,C}$ が各々の目盛りから上図のようにして読みとれる。

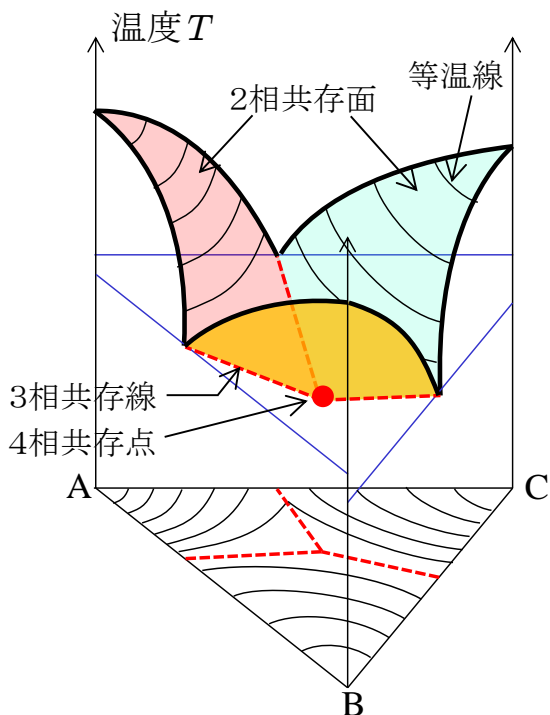
高さ1の正三角形の面積について

$$\frac{1}{2} \times \frac{2}{\sqrt{3}} \times 1 = \frac{1}{2} \times \frac{2}{\sqrt{3}} \times (x_A + x_B + x_C)$$

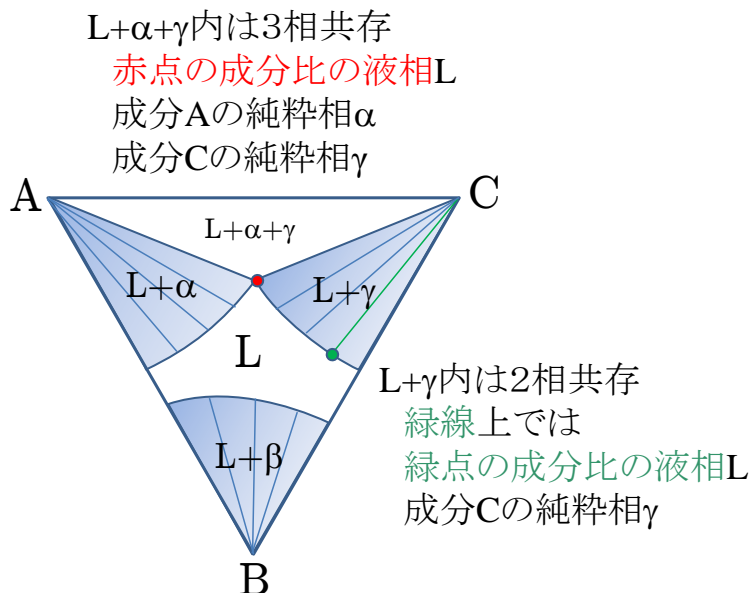
$$\therefore x_A + x_B + x_C = 1$$

共晶系相図の例

等圧下



等温等圧下



備考1) 格子モデルによる多成分系の化学ポテンシャル

1) 混合のエントロピー ΔS

$$M \text{種類} \text{の分子の格子への配置総数 } W = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_M!}$$

$$\text{Boltzmannの関係式 } S = k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_M!}$$

$$\text{Stirlingの近似式 } \ln N! \cong N \ln N - N \text{ for } N \gg 1$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_M!} &= \ln N! - \sum_i \ln N_i! \cong (N \ln N - N) - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) \\ &= - \sum_i N_i (\ln N_i - \ln N) + \sum_i N_i - N = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N} = - \sum_i N_i \ln x_i \end{aligned}$$

$$\Delta S = -k_B \sum_i N_i \ln x_i$$

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial N_i} = -k_B [\ln x_i + N_i (\frac{1}{N_i} - \frac{1}{N})] - k_B \sum_{j \neq i} (-\frac{N_j}{N}) = -k_B [\ln x_i + 1 - \frac{N_i}{N} + \sum_{j \neq i} \frac{N_j}{N}] = -k_B \ln x_i$$

2) 混合熱(本来は ΔH) $\Delta U = \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{i-j} \frac{N_i N_j}{N}$

$$\text{ただし, } \begin{matrix} (i-i) & + & (j-j) & \rightarrow & (i-j) & + & (i-j) & \Rightarrow & \Delta \epsilon_{i-j} = \epsilon_{ij} - (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jj})/2 \\ \epsilon_{ii} & & \epsilon_{jj} & & \epsilon_{ij} & & \epsilon_{ij} & & \end{matrix}$$

$$\frac{\partial \Delta U}{\partial N_i} = \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} z \Delta \epsilon_{i-j, i-k} \frac{N_j N_k}{N^2}$$

$$\text{ただし, } \begin{matrix} (i-i) & + & (j-k) & \rightarrow & (i-j) & + & (i-k) & \Rightarrow & 2\Delta \epsilon_{i-j, i-k} = \epsilon_{ij} + \epsilon_{ik} - (\epsilon_{ii} + \epsilon_{jk}) \\ \epsilon_{ii} & & \epsilon_{jk} & & \epsilon_{ij} & & \epsilon_{ik} & & \end{matrix} \quad \text{また, } \Delta \epsilon_{i-j} = \Delta \epsilon_{i-j, i-j}$$

3) ギブズ自由エネルギー G と各成分の化学ポテンシャル μ_i

$$G(T, p, \{N_i\}) = \sum_i \mu_i^0(T, p) N_i + \Delta U - T \Delta S$$

$$\mu_i(T, p, \{x_l\}) = \frac{\partial G}{\partial N_i} = \mu_i^0(T, p) + \frac{\partial \Delta U}{\partial N_i} - T \frac{\partial \Delta S}{\partial N_i} = \mu_i^0(T, p) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} z \Delta \epsilon_{i-j, i-k} x_j x_k + k_B T \ln x_i$$

例) 2成分系の場合

$$\Delta U = \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{1-2} \frac{N_1 N_2}{N} + \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{2-1} \frac{N_2 N_1}{N} = z \Delta \epsilon_{1-2} \frac{N_1 N_2}{N} \quad \frac{\partial \Delta U}{\partial N_1} = z \Delta \epsilon_{1-2} \frac{(N_2)^2}{N^2}$$

$$\text{ただし, } \frac{\partial \Delta U}{\partial N_1} = \frac{z}{N} \Delta \epsilon_{1-2} N_2 - \frac{z}{N^2} \Delta \epsilon_{1-2} N_1 N_2 = \frac{z}{N^2} [\Delta \epsilon_{1-2} (N_1 + N_2) N_2 - \Delta \epsilon_{1-2} N_1 N_2] = \frac{z}{N^2} \Delta \epsilon_{1-2} (N_2)^2$$

$$\therefore \mu_1(T, p, x_1, x_2) = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_1^0(T, p) + z \Delta \epsilon_{1-2} (x_2)^2 + k_B T \ln x_1$$

例) 3成分系の場合

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{1-2} \frac{N_1 N_2}{N} + \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{1-3} \frac{N_1 N_3}{N} + \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{2-1} \frac{N_2 N_1}{N} + \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{2-3} \frac{N_2 N_3}{N} + \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{3-1} \frac{N_3 N_1}{N} + \frac{z}{2} \Delta \epsilon_{3-2} \frac{N_3 N_2}{N} \\ &= z \Delta \epsilon_{1-2} \frac{N_1 N_2}{N} + z \Delta \epsilon_{2-3} \frac{N_2 N_3}{N} + z \Delta \epsilon_{3-1} \frac{N_3 N_1}{N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta U}{\partial N_1} &= z \Delta \epsilon_{1-2} \frac{(N_2)^2}{N^2} + z \Delta \epsilon_{1-3} \frac{(N_3)^2}{N^2} + z \Delta \epsilon_{1-2, 1-3} \frac{N_2 N_3}{N^2} + z \Delta \epsilon_{1-3, 1-2} \frac{N_3 N_2}{N^2} \\ &= z \Delta \epsilon_{1-2} \frac{(N_2)^2}{N^2} + z \Delta \epsilon_{1-3} \frac{(N_3)^2}{N^2} + 2z \Delta \epsilon_{1-2, 1-3} \frac{N_2 N_3}{N^2} \end{aligned}$$

ただし,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Delta U}{\partial N_1} &= \frac{z}{N} (\Delta \epsilon_{1-2} N_2 + \Delta \epsilon_{3-1} N_3) - \frac{z}{N^2} (\Delta \epsilon_{1-2} N_1 N_2 + \Delta \epsilon_{2-3} N_2 N_3 + \Delta \epsilon_{3-1} N_3 N_1) \\ &= \frac{z}{N^2} [\Delta \epsilon_{1-2} (N_1 + N_2 + N_3) N_2 + \Delta \epsilon_{3-1} (N_1 + N_2 + N_3) N_3 - \Delta \epsilon_{1-2} N_1 N_2 - \Delta \epsilon_{2-3} N_2 N_3 - \Delta \epsilon_{3-1} N_3 N_1] \\ &= \frac{z}{N^2} [\Delta \epsilon_{1-2} (N_2)^2 + \Delta \epsilon_{3-1} (N_3)^2 + (\Delta \epsilon_{1-2} + \Delta \epsilon_{3-1} - \Delta \epsilon_{2-3}) N_2 N_3] \end{aligned}$$

$$\Delta \epsilon_{1-2} + \Delta \epsilon_{3-1} - \Delta \epsilon_{2-3} = \epsilon_{12} - \frac{\epsilon_{1+\epsilon_2}}{2} + \epsilon_{31} - \frac{\epsilon_{3+\epsilon_1}}{2} - \epsilon_{23} + \frac{\epsilon_{2+\epsilon_3}}{2} = \epsilon_{12} + \epsilon_{31} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{23}) = 2\Delta \epsilon_{1-2, 1-3}$$

$$\therefore \mu_1(T, p, x_1, x_2, x_3) = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_1^0(T, p) + z \Delta \epsilon_{1-2} (x_2)^2 + z \Delta \epsilon_{3-1} (x_3)^2 + 2z \Delta \epsilon_{1-2, 3-1} x_2 x_3 + k_B T \ln x_1$$

4) $\mu(T, p, x_1, x_2)$ のように化学ポテンシャルが濃度の関数となることは, G が $\{N_i\}$ の1次の同次関数であることによる(本文9章補参照)。以下のように直接示すこともできる。ただし, あくまで $\mu_i = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} G(T, p, \{N_i\})\right)_{T, p, \{N_{j \neq i}\}}$ であり, $\mu_i \neq G(T, p, \{x_i\}), \left(\frac{\partial}{\partial x_i} G(T, p, \{x_i\})\right)_{T, p, \{x_{j \neq i}\}}$ となる。

例) 2成分系では, $\mu(T, p, x_1, x_2)$ は $G(T, p, x_1, x_2)$ の x_i に関する偏微分係数により, 以下のように表される。

$G(T, p, N_1, N_2) = NG(T, p, \frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N}) = NG(T, p, x_1, x_2)$ の関係から,

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\partial}{\partial N_1} G(T, p, N_1, N_2) = G(T, p, x_1, x_2) + N \frac{dx_1}{dN_1} \left(\frac{\partial}{\partial x_1} G(T, p, x_1, x_2)\right)_{T, p, x_2} + N \frac{dx_2}{dN_1} \left(\frac{\partial}{\partial x_2} G(T, p, x_1, x_2)\right)_{T, p, x_1} \\ &= \left(1 + x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_2}\right) G(T, p, x_1, x_2) \end{aligned}$$

$$\text{ただし, } N = N_1 + N_2, \quad \frac{dx_1}{dN_1} = \frac{d}{dN_1} \left(\frac{N_1}{N}\right) = \frac{N_2}{N^2} = \frac{x_2}{N}, \quad \frac{dx_2}{dN_1} = \frac{d}{dN_1} \left(\frac{N_2}{N}\right) = -\frac{N_2}{N^2} = -\frac{x_2}{N}$$

例) 3成分系では, 以下の表式となる。

$$\mu_1 = \left[1 + (x_2 + x_3) \frac{\partial}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_3}\right] G(T, p, x_1, x_2, x_3)$$

例) m 成分系でも同様である。

$$\mu_i = \left[1 + \sum_{j \neq i} x_j \left(\frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j}\right)\right] G(T, p, x_1, x_2, x_3)$$

備考2) 多成分系における部分系共存時の極小条件について

上記9のように、等温等圧下の多成分混合系で異なる濃度の混合物を合体させたときに熱力学的安定性が成り立つのであれば、最小となるべき $g = \frac{G}{N}$ の $x_B = \frac{N_B}{N}$ に対する曲線 $g(x_B)$ は下に凸 ($\frac{d^2g}{dx_B^2} > 0$) となる。このとき下記補1のように、この $G(N_A, N_B)$ 曲面は微小変化の2次の項が $\Delta G_2 = \frac{1}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} (\Delta N_B - x_B \Delta N)^2 \geq 0$ となり、下左図のような広義の凸性(参考16)を有する。また、上記9により $g(x_B)$ 曲線の接線は $(x_B, g) = (0, \mu_A), (1, \mu_B)$ が切片となるので、 N 固定下の $G(N_A, N_B)$ でも同様に $(N_A, N_B, G) = (N, 0, \mu_A N), (0, N, \mu_B N)$ が接線の切片となる。 ΔG_2 の上記表式から、 $G(N_A, N_B)$ 曲面は濃度一定 ($\Delta N_B = x_B \Delta N$) の向きに破線のように直線的に変化するが、 μ_A, μ_B が濃度の関数なので、直線上各点の接線は互いに平行となり $N \rightarrow 0$ で原点を通る一つの接平面(ピンク色)をつくる。

仕込み量 ($N_A = N_{A1} + N_{A2}, N_B = N_{B1} + N_{B2}$) 固定下で濃度が異なる相1 (N_{A1}, N_{B1}), 相2 (N_{A2}, N_{B2}) の2相が共存するときの $G_{12} = G_1 + G_2$ については、以下の通り、 $G_{12}(N_{A1}, N_{B1})$ 曲面について狭義の凸性が成り立ち、停留点1, 2の組 ($\mu_{A1} = \mu_{A2}, \mu_{B1} = \mu_{B2}$) で G_{12} は極小となる。

$$\because \left(\frac{\partial G_{12}}{\partial N_{A1}}\right)_{N_{B1}} = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_{A1}}\right)_{N_{B1}} + \frac{dN_{A2}}{dN_{A1}} \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_{A2}}\right)_{N_{B2}} = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_{A1}}\right)_{N_{B1}} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_{A2}}\right)_{N_{B2}} = \mu_{A1} - \mu_{A2} = 0$$

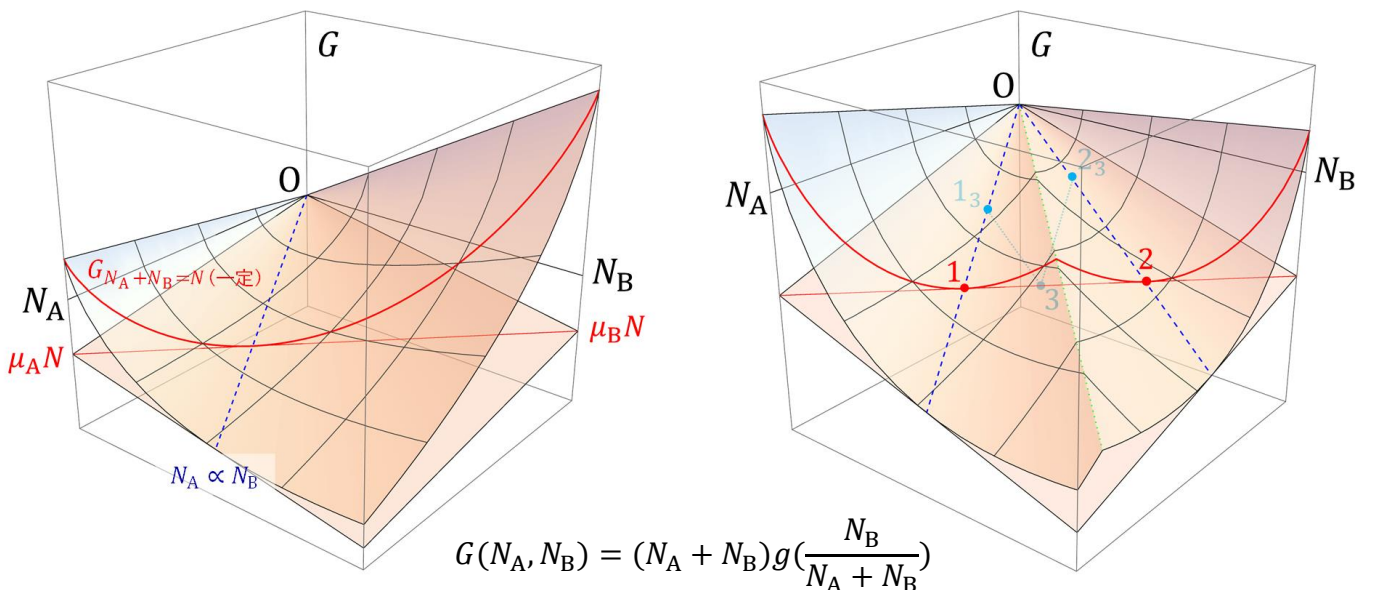
$$\left(\frac{\partial G_{12}}{\partial N_{B1}}\right)_{N_{A1}} = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_{B1}}\right)_{N_{A1}} + \frac{dN_{B2}}{dN_{B1}} \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_{B2}}\right)_{N_{A2}} = \left(\frac{\partial G_1}{\partial N_{B1}}\right)_{N_{A1}} - \left(\frac{\partial G_2}{\partial N_{B2}}\right)_{N_{A2}} = \mu_{B1} - \mu_{B2} = 0$$

微小変化 $\Delta G_{12}(N_A, N_B)$ の2次の項 $\Delta G_{12,2}$ は以下となり、 $x_{B1} \neq x_{B2}$ なので狭義の凸性を有する。

$$\Delta G_{12,2} = \frac{1}{N} \frac{d^2g}{dx_{B1}^2} (\Delta N_{B1} - x_{B1} \Delta N_1)^2 + \frac{1}{N} \frac{d^2g}{dx_{B2}^2} (\Delta N_{B1} - x_{B2} \Delta N_1)^2 > 0$$

ただし、 $\Delta N_{A1} + \Delta N_{A2} = 0, \Delta N_{B1} + \Delta N_{B2} = 0, \Delta N_1 + \Delta N_2 = (\Delta N_{A1} + \Delta N_{B1}) + (\Delta N_{A2} + \Delta N_{B2}) = 0$ 原点を通る接平面については、勾配 $\mu_{A1} = \mu_{A2}, \mu_{B1} = \mu_{B2}$ を共通とする停留点1, 2の組でも共有されている(下右図)。すなわち、上記9の $g(x_B)$ 図において、接線を共有する濃度 x_{B1} と x_{B2} の2相が共存する状態は、確かに $G_{12}(N_{A1}, N_{B1})$ 曲面における極小の状態となる。なお、ある仕込み量 N と濃度 x_{B3} で実際に共存する2相は、 x_{B1} と x_{B2} に対する x_{B3} の内分比 y で決まる $N_1 : N_2 = 1 - y : y$ となる下右図の各破線上の2点 $1_3, 2_3$ (空色)となる。

多成分系であることから、 $g(x_B)$ 曲線の凸性(熱力学不等式 $\frac{d^2g}{dx_B^2} > 0$) が、一つの物質の係数の正負と直接関係付けられるわけではないが、上記5のような混合のエントロピーの寄与 $-T\Delta s$ により下に凸の形状となる一方で、 $g(x_B)$ が上に凸となる濃度域は不安定状態となり実現されない。



補1) $G(N_A, N_B) = Ng(x_B) = Ng(\frac{N_B}{N})$ (ただし, $N = N_A + N_B$)については, 以下が成り立つ。

$$\begin{aligned} \therefore \left(\frac{\partial g}{\partial N_B}\right) &= \frac{N_A}{N^2} \frac{dg}{dx_A}, \quad \left(\frac{\partial g}{\partial N_A}\right) = -\frac{N_B}{N^2} \frac{dg}{dx_B}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial N_B} \frac{dg}{dx_B}\right) = \frac{N_A}{N^2} \frac{d^2g}{dx_B^2}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial N_A} \frac{dg}{dx_B}\right) = -\frac{N_B}{N^2} \frac{d^2g}{dx_B^2} \\ \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial N_B}\right) &= g\left(\frac{N_B}{N}\right) + N\left(\frac{\partial}{\partial N_B} g\left(\frac{N_B}{N}\right)\right) = g + N\frac{N_A}{N^2} \frac{dg}{dx_B} = g + x_A \frac{dg}{dx_B} \\ \cdot \left(\frac{\partial G}{\partial N_A}\right) &= g + N\left(\frac{\partial g}{\partial N_A}\right) = g - N\frac{N_B}{N^2} \frac{dg}{dx_B} = g - x_B \frac{dg}{dx_B} \\ \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2}\right) &= \left(\frac{\partial g}{\partial N_B}\right) + \left(\frac{\partial}{\partial N_B} \frac{N_A}{N} \frac{dg}{dx_B}\right) = \left(\frac{\partial g}{\partial N_B}\right) - \frac{N_A}{N^2} \frac{dg}{dx_B} + \frac{N_A}{N} \left(\frac{\partial}{\partial N_B} \frac{dg}{dx_B}\right) = \frac{N_A}{N} \frac{N_A}{N^2} \frac{d^2g}{dx_B^2} = \frac{x_A^2}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} \\ \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_A \partial N_B}\right) &= \left(\frac{\partial}{\partial N_A} (g + x_A \frac{dg}{dx_B})\right) = -\frac{N_B}{N^2} \frac{dg}{dx_B} + \frac{N_B}{N^2} \frac{dg}{dx_B} + x_A \left(\frac{\partial}{\partial N_A} \frac{dg}{dx_B}\right) = -x_A \frac{N_B}{N^2} \frac{d^2g}{dx_B^2} = -\frac{x_A x_B}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} \\ \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2}\right) &= \left(\frac{\partial}{\partial N_A} (g - x_B \frac{dg}{dx_B})\right) = -\frac{N_B}{N^2} \frac{dg}{dx_B} + \frac{N_B}{N^2} \frac{dg}{dx_B} - x_B \left(\frac{\partial}{\partial N_A} \frac{dg}{dx_B}\right) = x_B \frac{N_B}{N^2} \frac{d^2g}{dx_B^2} = \frac{x_B^2}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} \\ \therefore \Delta G_2(\Delta N_A, \Delta N_B) &= \frac{1}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} [(x_A \Delta N_B)^2 - 2x_A x_B \Delta N_A \Delta N_B + (x_B \Delta N_A)^2] = \frac{1}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} (x_A \Delta N_B - x_B \Delta N_A)^2 \\ &= \frac{1}{N} \frac{d^2g}{dx_B^2} (\Delta N_B - x_B \Delta N)^2 = \frac{1}{N} \Delta g_2(\Delta N_B - x_B \Delta N) \quad \text{ただし, } \Delta g_2(\Delta x_B) = \frac{d^2g}{dx_B^2} \Delta x_B^2, \quad \Delta N = \Delta N_A + \Delta N_B \end{aligned}$$

すなわち, $G(N_A, N_B)$ の凸性は微小変化 $\Delta N_A, \Delta N_B$ による2次の項 $\Delta G_2(\Delta N_A, \Delta N_B)$ の符号で決まるが, この符号は $\Delta g_2(\Delta x_B)$ の符号で決まる。そこで $G(N_A, N_B)$ は広義の凸性を有し, 上図の通り, ($\Delta N_B = x_B \Delta N$ となるように)濃度 x_B を固定したまま総粒子数 N が増減する方向にのみ直線的($\Delta G_2 = 0$)に変化し, 他の向き($\Delta N_B \neq x_B \Delta N$)には $\Delta g_2 > 0$ となり狭義の凸性を有する。

補2) 3成分系 $G(N_A, N_B, N_C) = Ng(x_A, x_B)$ (ただし, $N_A + N_B + N_C = N, x_A + x_B + x_C = 1$)についても, 同様な変形を進めると以下が得られる。すなわち, $G(N_A, N_B, N_C)$ の凸性は $\Delta g_2(\Delta x_A, \Delta x_B)$ の符号で決まる。

$$\begin{aligned} \Delta G_2(\Delta N_A, \Delta N_B, \Delta N_C) &= \Delta g_2(\Delta N_A - x_A \Delta N, \Delta N_B - x_B \Delta N) \\ \text{ただし, } \Delta g_2(\Delta x_A, \Delta x_B) &= \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) \Delta x_A^2 + 2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) \Delta x_A \Delta x_B + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right) \Delta x_B^2, \quad \Delta N = \Delta N_A + \Delta N_B + \Delta N_C \\ \therefore \Delta G_2(\Delta N_A, \Delta N_B, \Delta N_C) &= \frac{1}{N} [(x_B + x_C)^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) - 2x_B(x_B + x_C) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) + x_B^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)] \Delta N_A^2 \\ &+ \frac{1}{N} [x_A^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) - 2x_A(x_C + x_A) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) + (x_C + x_A)^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)] \Delta N_B^2 + \frac{1}{N} [x_A^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) + 2x_A x_B \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) + x_B^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)] \Delta N_C^2 \\ &+ 2\frac{1}{N} [-x_A(x_B + x_C) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) + [(x_B + x_C)(x_C + x_A) + x_A x_B] \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) - x_B(x_C + x_A) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)] \Delta N_A \Delta N_B \\ &+ 2\frac{1}{N} [-x_A(x_B + x_C) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) - x_B(-x_A + x_B + x_C) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) + x_B^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)] \Delta N_C \Delta N_A \\ &+ 2\frac{1}{N} [x_A^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) - x_A(x_A - x_B + x_C) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) - x_B(x_C + x_A) \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right)] \Delta N_B \Delta N_C \\ &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) \{[(x_B + x_C) \Delta N_A]^2 + (x_A \Delta N_B)^2 + (x_A \Delta N_C)^2 - 2x_A(x_B + x_C) \Delta N_A \Delta N_B - 2x_A(x_B + x_C) \Delta N_C \Delta N_A + 2x_A^2 \Delta N_B \Delta N_C\} \\ &+ \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right) \{(x_B \Delta N_A)^2 + [(x_C + x_A) \Delta N_B]^2 + (x_B \Delta N_C)^2 - 2x_B(x_C + x_A) \Delta N_A \Delta N_B + 2x_B^2 \Delta N_C \Delta N_A - 2x_B(x_C + x_A) \Delta N_B \Delta N_C\} \\ &+ 2\frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) \{-x_B(x_B + x_C) \Delta N_A^2 - x_A(x_C + x_A) \Delta N_B^2 + x_A x_B \Delta N_C^2 \\ &\quad + [(x_B + x_C)(x_C + x_A) + x_A x_B] \Delta N_A \Delta N_B - x_B(-x_A + x_B + x_C) \Delta N_C \Delta N_A - x_A(x_A - x_B + x_C) \Delta N_B \Delta N_C\} \\ &= \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) [(x_B + x_C) \Delta N_A - x_A \Delta N_B - x_A \Delta N_C]^2 + \frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right) [-x_B \Delta N_A + (x_C + x_A) \Delta N_B - x_B \Delta N_C]^2 \\ &\quad + 2\frac{1}{N} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) [(x_B + x_C) \Delta N_A - x_A \Delta N_B - x_A \Delta N_C] [-x_B \Delta N_A + (x_C + x_A) \Delta N_B - x_B \Delta N_C] \\ &= \frac{1}{N} \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A^2}\right) (\Delta N_A - x_A \Delta N)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_A \partial x_B}\right) (\Delta N_A - x_A \Delta N) (\Delta N_B - x_B \Delta N) + \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2}\right) (\Delta N_B - x_B \Delta N)^2\right] \end{aligned}$$

補3) 一般の m 成分系 $G(N_1, N_2, \dots, N_m) = Ng(x_1, x_2, \dots, x_{m-1})$ (ただし $x_i = \frac{N_i}{N}, N = \sum N_j$)でも同様になる。

$$\begin{aligned} \Delta G_2(\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_m) &= \frac{1}{N} \Delta g_2(\Delta N_1 - x_1 \Delta N, \Delta N_2 - x_2 \Delta N, \dots, \Delta N_{m-1} - x_{m-1} \Delta N) \\ \text{ただし, } \Delta g_2(\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_{m-1}) &= \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_j}\right) \Delta x_i \Delta x_j, \quad \Delta N = \sum \Delta N_i \end{aligned}$$

実際, 独立変数を N_1, N_2, \dots, N_m から $N_1, N_2, \dots, N_{m-1}, N$ に取り直して $G(N_1, N_2, \dots, N_m) = G(N_1, N_2, \dots, N_{m-1}, N)$ とすると, $\Delta G_2(\Delta N_1, \Delta N_2, \dots, \Delta N_{m-1}, \Delta N)$ に関する上式は参考17B補Dの一般の場合に成り立つ関係式に等しい。