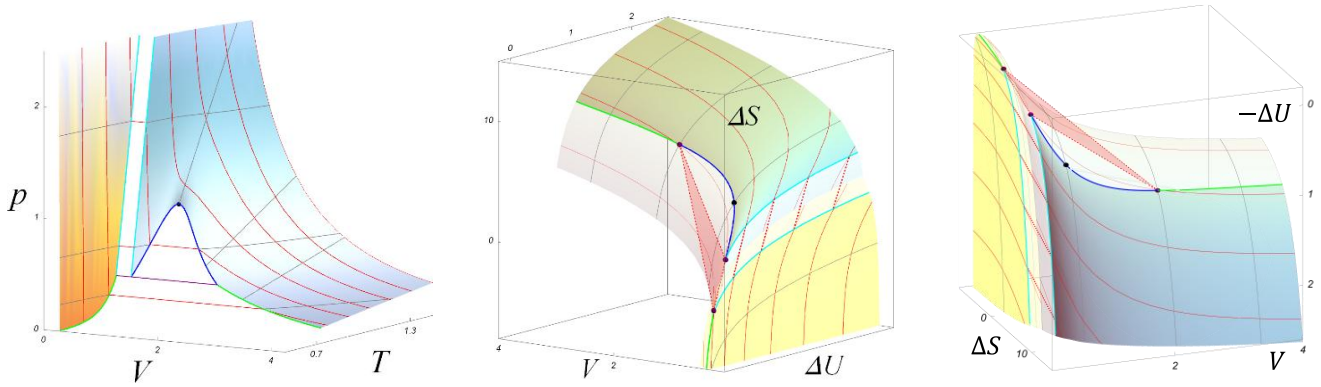
戸田昭彦（広島大学）

（参考6Z）3次元相図（立体相図）$p(V,T)$，$S(U,V)$

純物質の気・液・固相の立体相図の概略図を下に示す（本文第10章）。$p(V,T)$相図以外にも，安定な平衡状態（孤立系でエントロピー最大）を目視できる$S(U,V)$相図などがある。なお，密度のみが異なり臨界点のある気・液相は（気液相転移を示す）実在流体のファン・デル・ワールス状態方程式を参考にした1枚の曲面で，流体とは対称性が異なる固相は別の曲面で表している。

示強変数間の関係を表す$p(T)$相図では，多相が共存する領域は2相共存線や3重点上で重なる。1変数が示量変数となる$p(V)$相図や$T(V)$相図では，2相共存領域は面として露わに見えてくるが，3相共存領域は線となる。示量変数間の関係となる$S(U,V)$相図では，下中図のように，3相共存領域も3角形状の広がりをもつ（本文第10章 参照）。

下右図は，下中図をU軸の負方向から眺めて描いた$U(V,S)$相図である。マクスウェルが作成しギブズに贈ったことで歴史的に有名な石膏模型もこの向きで作られた曲面の相図である。等エントロピー等積下ではエネルギー最小が平衡条件となり（参考15 参照），$U(V,S)$相図で直接確認できる。



$p(V,T)$立体相図　　$S(U,V)$立体相図　　$U(V,S)$立体相図

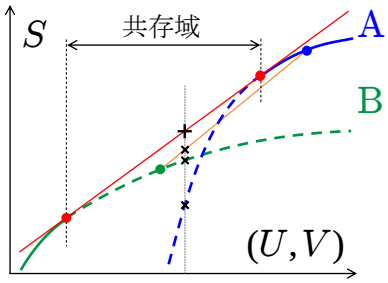
固相（黄）と流体相（青緑），等温線（赤），等積線（グレー），
2相共存線（固−液（シアン），液−気（青），固−気（緑）），3重点（紫丸），臨界点（黒丸）

（参考）https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/3dPhaseDiagramPVT.gif
https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/3dPhaseDiagramSUV.gif

1．等エネルギー等積系（孤立系）でのS最大状態を表す$S(U,V)$相図について

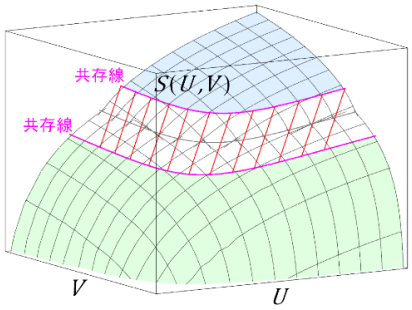
断熱等積の孤立系（U,V一定下）における平衡状態ではエントロピーSが最大となる。本文第8章のように上に凸となるSの高低は$S(U,V)$図で直接視認でき，以下のようにして$S(U,V)$相図が構成される。

先ず，$S(U,V)$図内で2枚の曲面が上下に重なった配置にあるとき，単純に考えれば，上にある側が(U,V)一定下でS最大の平衡状態となる。ただし，共存する状態まで含めると，$S(U,V)$相図で曲面の上下が交代する近くの領域では，上にある側の単独相が必ずしもS最大の状態とはならない。$S(U,V)$曲面上の2点間を結ぶ線分上の点(U,V)については，2点を内分して共存する状態も可能となるからである。



熱平衡，力学平衡にあり共存しうる状態はT,pが共通であり，勾配$(1/T,p/T)$が等しい接平面をもつ。上に凸でU,Vの増加関数となる曲面A, Bについて，右図赤線のような共通接平面は必ず両曲面全体の上側に位置する。そこで，（共通接平面下にある）曲面A, Bの単独1相のS（緑・青破線上）や，曲面A, B上の（共通接平面下にある）2点●●を両端とする（黄線）線分上のSよりも，右図の＋点のように共通接平面上の●2点を結ぶ（赤線）線分

上のSが，同一の(U,V)では必ず高くなる。すなわち，●2点を結ぶ線分上の(U,V)では共通接平面をもつ接点●2点の共存状態がS最大の平衡状態となる。U,V一定下でS最大の平衡状態はB相↔共存↔A相のように遷移し，下図や前頁上中図のような共存領域を境として上側にある曲面群で構成される。 https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/coex.gif



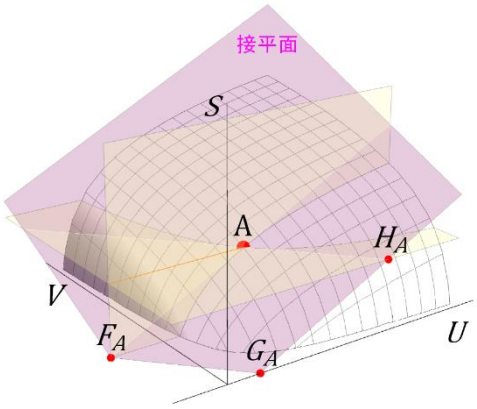
本文第8章の通り，等温等圧下におけるG最小の平衡条件など，各条件下の平衡条件は全て断熱下のS増大則（第2法則）に基づいている。そこで，U,V一定下のS最大状態を表す$S(U,V)$相図は，他の条件下における平衡条件とも整合しているはずである。以下では，その幾何学的な確認を試みる。

2．等温等圧系でのG最小状態

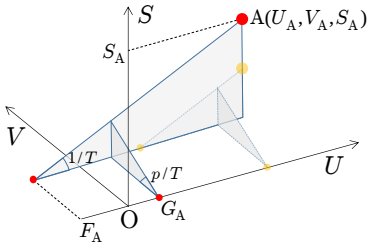
ある点A(U_A,V_A,S_A)での接平面は以下のように表される。

$$U-U_A-T_A(S-S_A)+p_A(V-V_A)=0$$

この平面のU軸$(V=S=0)$上での切片は$U_A-T_AS_A+p_AV_A=G_A$となり点Aでのギブズ自由エネルギーGに等しい。すなわち，共通接平面上の接点は接平面のU軸上切片Gも共有し，T,p,μを共通とする共存条件を満足する。



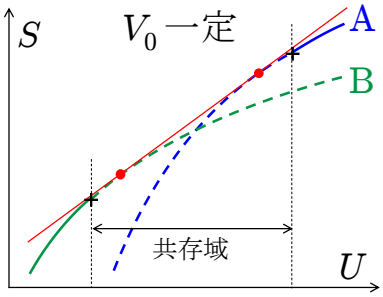
上に凸でU,Vの増加関数となる曲面$S(U,V)$に対して，T,p一定下で勾配$(1/T,p/T)$が固定された平面を真上から徐々に降ろしていく状況を想定すると，この平面は共存域を境として上側にある曲面群（S最大の曲面群）と最初に接する。$S(U,V)$がU,Vの増加関数であることに留意し，ある(U_A,V_A)で同一勾配$(1/T,p/T)$をもつ平面を比較すると，高さS_Aが最大であれば切片G_Aは最小となることが右図から分かる。すなわち，等温等圧下でG最小となる平衡条件は，共存時も含めて，$S(U,V)$相図におけるS最大の平衡条件と一致する。



https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/SFG.gif

3．等温等積系でのF最小状態

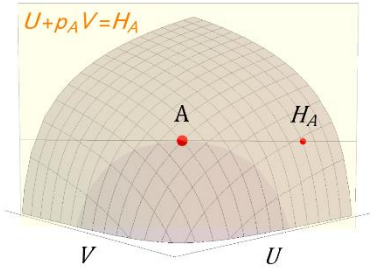
上図の接平面について，$S=0$と$V=V_A$の断面が交差する軸に沿ったU軸方向の切片は$U_A-T_AS_A=F_A$となり点Aでのヘルムホルツ自由エネルギーFに等しい。T,V一定下では，この切片Fが比較対象となる。



上図と右図から，V一定の断面と$S(U,V)$曲面との交線は上に凸でUと共に増加する曲線となり，断面と接平面との交線が接線となる。そこで右図のような断面上の曲線A, Bについては，共通接線の接点●を境としてSが高い側の曲線が小さいFを与える接線をもつ。ただし，$p=0$でない限り$G-F=pV\neq 0$であり，Fを共通とする共通接線（右図の赤線）は，Gが共通の共存状態を表してはいない。本文第10章3の通り，等温等積下でF最小となる共存は，断面V_0上の点で$V_0=x_AV_A+(1-x_A)V_B$のように内分され，等温等圧（共通の温度と圧力）下で共通接平面上にある（V_0断面を表す図上にはない）2点，すなわちμ_0が一致する点同士でおこり，$S(U,V)$相図における共存条件と一致する。本文第10章補1の曲線$F(T,V_0)$の交点は，上図でFを共通とする共通接線上の点●に相当し，この点前後のU（＋点）で共存は開始・終了し，共存域内の共通接点●は平衡状態としては現れない。以上より，等温等積

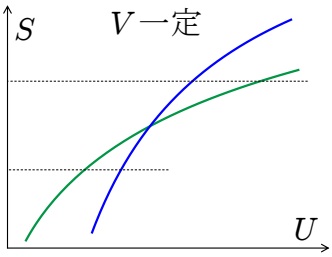
下でF最小となる平衡状態は単独相，共存域共に上記の$S(U,V)$相図に一致する。

4．等エンタルピー等圧系（断熱等圧系）でのS最大状態



先図の接平面について，$V=0$と$S=S_{\mathrm{A}}$の断面が交差する軸に沿ったU軸方向の切片がH_{A}となる。一方で，Sの高低の比較対象となるH_{A}，p_{A}一定の状態は$U+p_{\mathrm{A}}V=H_{\mathrm{A}}$の断面上にある。接点Aにおける断面上での接線方向となる点H_{A}は接点Aと高さSが等しく，両点を結ぶ直線は水平になるので，上に凸でU,Vの増加関数となる曲面$S(U,V)$の断面上での曲線は右図のように接点Aで極大となり，上側にある曲面群がS最大の曲面群となる。また，等T,V系と同様に，本文第10章2の通り，H,p一定下の共存条件も$S(U,V)$相図の共存条件と一致する。以上より，H,p一定下でS最大となる相図も，共存状態を含めて$S(U,V)$相図に一致する。

5．等エントロピー系（参考15）



先ず，$S(U,V)$相図が共存域を境として上側にある曲面群により構成され，この曲面群が上に凸でU,Vの増加関数となることから，右図のように，上側にある曲面群では同一の(V,S)でUは下側になる。そこで，共存領域も含めて，U,V一定下でS最大となる平衡状態を表す$S(U,V)$相図と，V,S一定下でU最小となる平衡状態を表す$U(V,S)$相図とが，互いに一致することは明らかであろう。前頁の$S(U,V)$相図や，初頁の$S(U,V)$相図と$U(V,S)$相図の比較によっても，このような関係が視認できる。

次に，共にV一定下となる「U,V一定下でS最大」と「T,V一定下でF最小」の平衡状態が一致することが，V一定の断面上で上に凸の増加関数となる曲線$S(U,V_0)$の接線のU軸方向の切片がFであることに基づいて示されたのと同様の論法で，共にS一定下となる「V,S一定下でU最小」と「p,S一定下でH最小」の平衡状態が一致することが，S一定の断面上で下に凸の減少関数となる曲線$U(V,S_0)$の接線のU軸方向の切片がHであることに基づいて示される。

$S(U,V)$や$U(V,S)$による平衡状態の相図は立体図で考える必要があり，T,V一定下やT,p一定下の平衡状態については，$F(T_0,V)$や$G(T_0,p),G(T,p_0)$の2次元相図による解釈の方が遥かに分かりやすい（参考6IJ）。ただし，温度軸を含む相図を描くためには，本稿での議論では前提としなかった，傾き$(\partial G/\partial T)_p=-S$を決める$S$の符号を含む値の決定（第3法則）が必要となる。