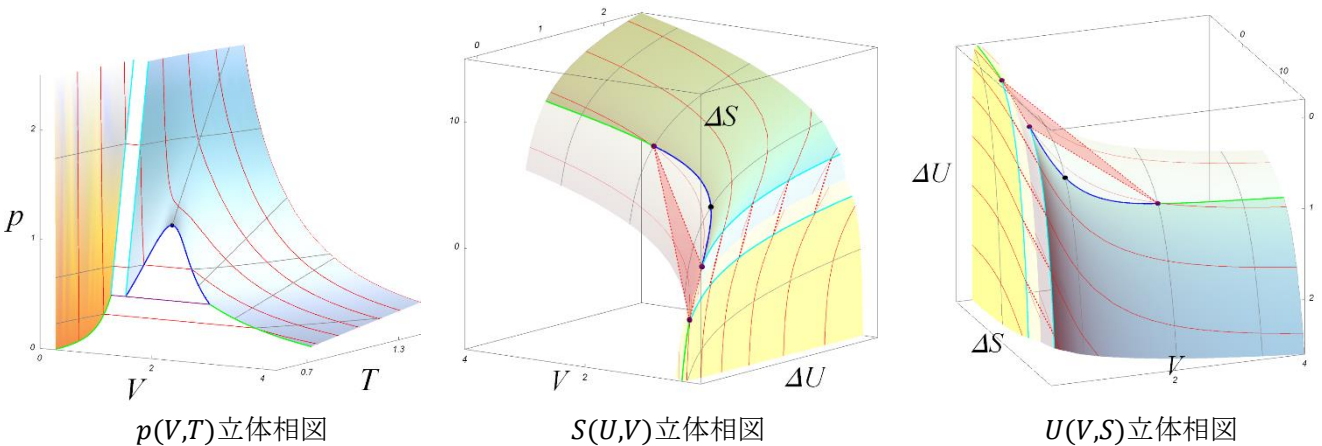


(参考6L) 3次元相図 (立体相図) $p(V,T), S(U,V)$

下左図(本文P.58)の $p(V,T)$ 3次元相図は気液相転移を表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て作成した概略図である。純物質の3次元相図については、 $p(V,T)$ 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。

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、下中図の概念図のように、3相共存領域も3角形状の広がりをもつ(本文P.56 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。



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)

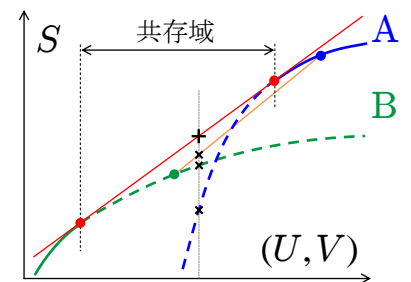
(参考) <https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/3dPhaseDiagramPVT.gif>
<https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/3dPhaseDiagramSUV.gif>

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P.39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。

まず、 $S(U, V)$ 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。

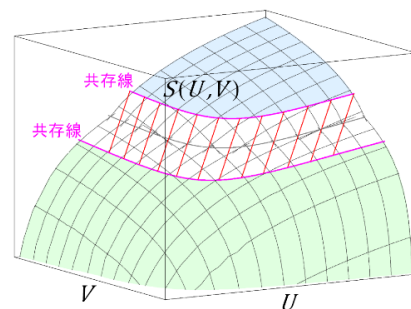
熱平衡、力学平衡にあり共存しうる状態は T, p が共通であり、勾配($1/T, p/T$)が等しい接平面をもつ。上に凸で U, V の増加関数となる曲面 A, B について、右図赤線のような共通接平面は必ず両曲面全体の上側に位置する。そこで、(共通接平面下にある)曲面 A, B の単独1相の S (緑・青破線上)や、曲面 A, B 上の(共通接平面下にある)2点●●を両端とする(黄線)線分上の S よりも、右図の十点のように共通接平面上の●2点を結ぶ(赤線)線分上の S が、同一の(U, V)では必ず高くなる。すなわち、●2点を結ぶ



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 \leftrightarrow 共存 \leftrightarrow 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。

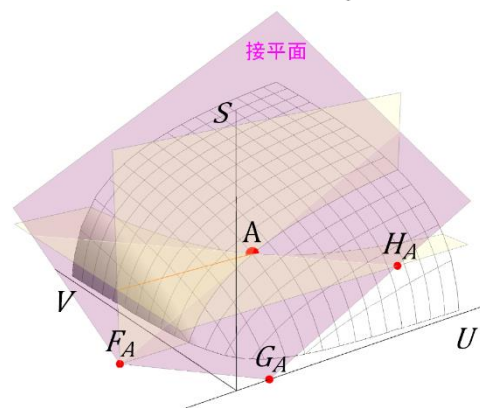


2. 等温等圧系での G 最小状態

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。

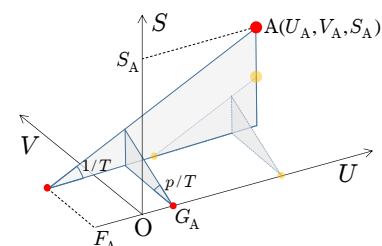
$$U - U_A - T_A(S - S_A) + p_A(V - V_A) = 0$$

この平面の U 軸($V = S = 0$)上での切片は $U_A - T_A S_A + p_A V_A = G_A$ 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。

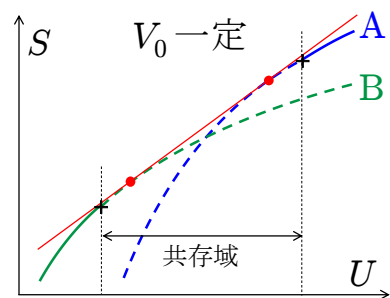


<https://home.hiroshima-u.ac.jp/atoda/Figs/SFG.gif>

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 $U_A - T_A S_A = F_A$ 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。

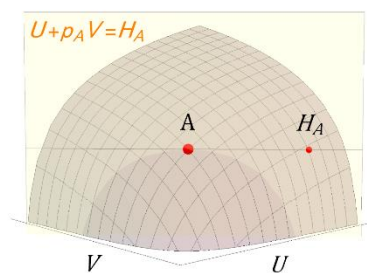
上図と右図から、 V 一定の断面と $S(U, V)$ 曲面との交線は上に凸で U と共に増加する曲線となり、断面と接平面との交線が接線となる。そこで右図のような断面上の曲線 A, B については、共通接線の接点●を境として S が高い側の曲線が小さい F を与える接線をもつ。ただし、 $p = 0$ でない限り $G - F = pV \neq 0$ であり、 F を共通とする共通接線(右図の赤線)は、 G が共通の共存状態を表してはいない。本文P.51の



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 $V_0 = x_A V_A + (1 - x_A) V_B$ のように内分され、等温等圧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 G 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P.55(参考)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。

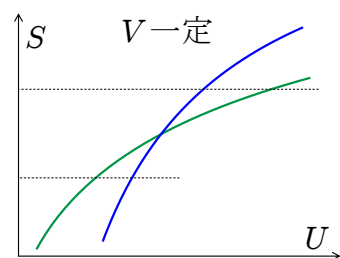
4. 等エンタルピー等圧系 (断熱等圧系) での S 最大状態

先図の接平面について、 $V = 0$ と $S = S_A$ 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 $U + p_A V = H_A$ 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 P.50 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。

T, V 一定下や T, p 一定下の平衡状態については、やはり $F(T, V)$ 相図や $G(T, p)$ 相図による解釈の方が遥かに容易ではある。ただし、これらの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 $(\partial F / \partial T)_V = (\partial G / \partial T)_p = -S$ 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。