

界で相転移が起こる．後述するように，このときの相転移は一次相転移 (first-order phase transition) と呼ばれる特異性の強いものになる．一方，領域  $\mathcal{D}'$  を考えた場合には， $d$  と  $f$  は同じ相で，2つの状態の間は，いっさいの相転移を経ることなく移り変わる．また，両者の中間として，図の点線のように臨界点を通る状態変化を考えると，臨界点で相転移は起こるのだが，後述するように，連続相転移 (continuous phase transition) と呼ばれる，特異性が（一次相転移に比べて）弱いものになる．

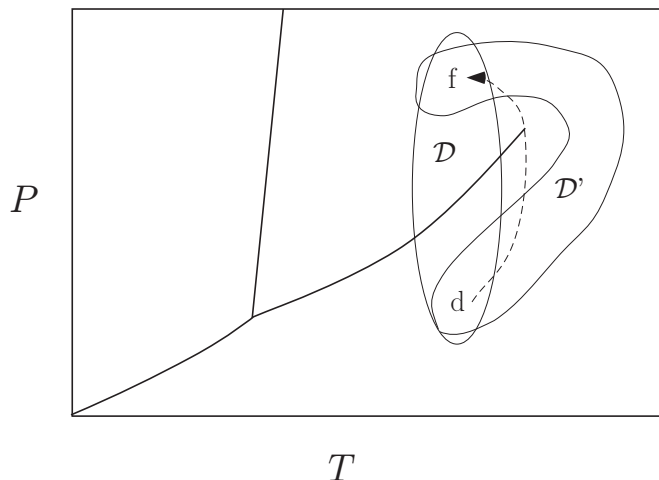


図 15.3: 相図が図 15.1 で与えられる系で，領域  $\mathcal{D}$  を考えた場合と領域  $\mathcal{D}'$  を考えた場合で， $d$  と  $f$  が同じ相かどうか異なる．点線のような臨界点を通る状態変化を考えると，臨界点で連続相転移が起こる．

このように，「同じ相」とか「相転移」というのは，どのような（どの範囲の）状態変化を考えるかによって異なる<sup>6</sup>ので，本書では 15.1 節で述べたように慎重に定義したのである．

問題 15.1 図 3.2，図 15.2，図 15.3 を用いて解説した事柄を，図 15.1 だけを見てくりかえしてみよ（それができなければ，本節の内容を理解したとは言えない）

### 15.3 エントロピーの自然な変数で見た相図

図 3.2 (p.27) の (ii) と (iii) の状態は，図 15.2 では転移点  $c$  という一点になっているが，液相と気相の物質量の割合も違うし全体の体積も違うから，全く異なる平衡状態であることは明白だ．それが， $T, P$ （と図 3.2 では固定している  $N$ ）だけ見ていては同じに見えてしまうわけだから， $T, P, N$  では明白に異なる平衡状態すら区別できないことがあると分かる．一方，エントロピーの自然な変数である  $U, V, N$  で見ると，(iii) は (ii) を熱して得られたものだから  $U$  が大きいし，明らかに  $V$  も大きい．従って， $U, V$  の値を見れば両者は区別できる．つまり， $U, V, N$  の値を指定すれば，平衡状態は，水と水蒸気それぞれのモル数も含めて十分に（水と水蒸気がそれぞれどの場所にあるかという点を除くと完全に）定まって，(ii) と (iii) も区別できるのである．この例で分かるように，エントロピーの自然な変数の一部を示強変数に置き換えてしまうと，一般には，平衡状態との対応が不十分になる．

従って，相図もエントロピーの自然な変数  $U, V, N$  で見た方が詳しいことが分かる．そのことを見るために， $U, V, N$  を変数として図 15.1 の相図を描き直したものを，図 15.4 に模式的に示す．ただし，横軸・縦軸を  $U/N, V/N$  にとった． $S(U, V, N)$  の同次性 (4.16) より，こうしておけば任意の  $N$  について同じ図になるからである．図 15.1 との一番大きな違いは，図 15.1 では線（共存線）だった相境界が帯状の領域になっていることである．これは，この図では，図 3.2 の (ii) と (iii) のような異なる平衡状態がきちんと区別されている（すぐ下で述べるように，別の位置で表される）ためである．特に，気相・液相・固相が全て共存する三重点は，図 15.1 ではたった一点にすぎなかったが，この図では斜線をつけた領域に広がっている．また，気相と液相が共存する相境界の領域の幅は， $U$  を増すにつれてどんどん狭くなっていくが，ついに終わってしまう所が臨界点で，それはこの図でも一点である．

この相図では，図 15.2 の  $a$  から  $d$  への点線のような， $P$  を一定に保って温度を上げてゆく状態変化は，例えば図 15.5 の点線のようなになる（個々の物質の基本関係式によって道筋は変わるので，あくまで一例である）状態  $a$  から出

<sup>6</sup>◆ 固相と液相は対称性が異なるので相転移を経ずには移り変わらないと思われがちだが，例えば，液相に固相と同じ周期の弱い外場をかけておいて温度や圧力を変えれば，相転移を経ずに固相に移れる．これは，後述の強磁性体の場合に，外部磁場をかけておいて温度を変えれば常磁性相から相転移を経ずに強磁性相に移れるのと同様である．

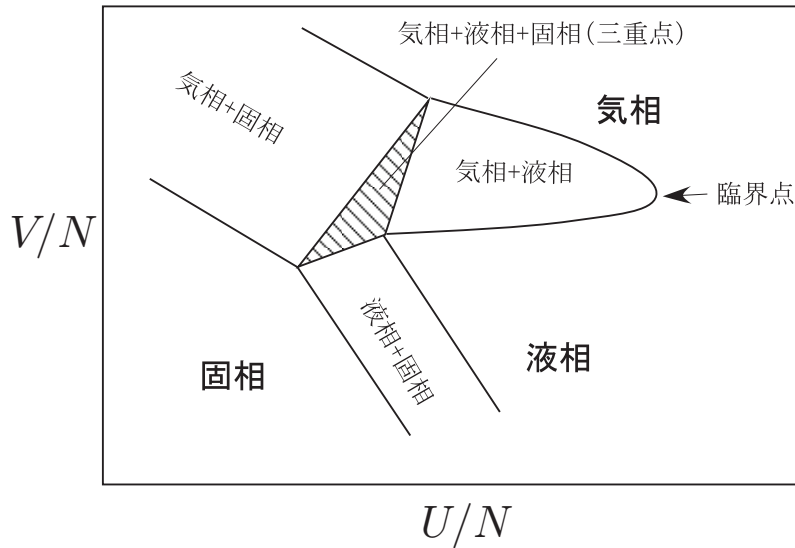


図 15.4:  $U, V, N$  を変数に選んで描いた固相・液相・気相の相図の模式図.

発して,  $P$  を一定に保ったまま熱して  $T$  を増してゆくと, 図の点線のように,  $U, V$  が増してゆく. やがて相境界の端の  $b_s$  に達すると, 液相ができはじめる. さらに熱すると,  $T, P$  は変わらないが  $U, V$  はどんどん増えてゆくので, 相境界の反対側の端  $b_l$  に向かって, 線分  $b$  に沿って動いてゆく. この線分  $b$  上の状態は, 図 15.2 における転移点  $b$  の状態に相当し, 固相と液相が共存している.

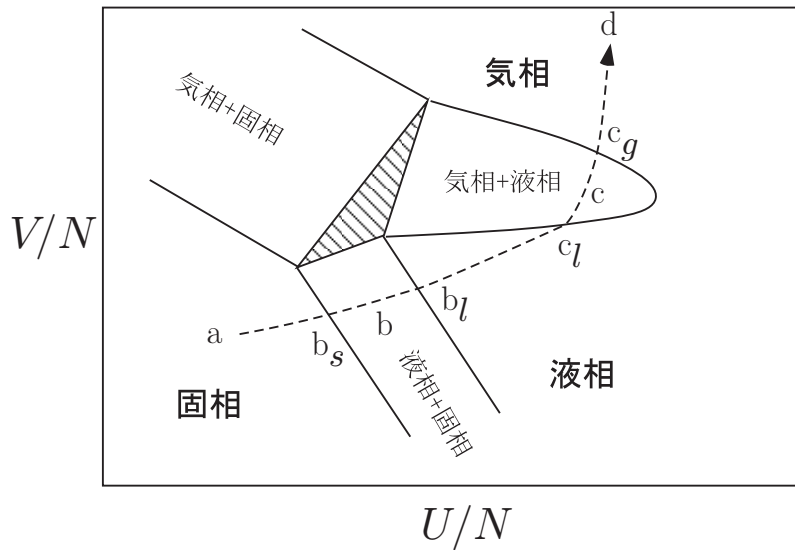


図 15.5:  $U, V$  を変数に選んで描いた相図では, 図 15.2 の  $a$  から  $d$  への点線のような状態変化は, 例えば図の点線のようになる. 図 15.2 の転移点  $b, c, e$  はいずれも, 相境界の領域を横切る線分になる.

今考えているように  $P$  を一定にして熱を加えていく場合には<sup>7</sup>, この共存状態から固相の部分だけを取り出すとそれは状態  $b_s$  にあり, 液相の部分だけを取り出すとそれは状態  $b_l$  にある. すなわち, 線分  $b$  上のひとつの状態における固相の部分のエネルギー, 体積, 物質量をそれぞれ  $U_s, V_s, N_s$ , 液相の部分のそれらを  $U_l, V_l, N_l$  とすると,  $(U_s/N_s, V_s/N_s)$  は点  $b_s$  にあり,  $(U_l/N_l, V_l/N_l)$  は点  $b_l$  にある. 熱を加えていくと,  $N_s$  が減って  $N_l$  が増えてゆくが, それぞれに比例して  $U_s, V_s$  が減って  $U_l, V_l$  が増えるので, 全系の状態が線分  $b$  の上を移動していく間は, 固相の部分はずっと  $b_s$  に, 液相の部分はずっと状態  $b_l$  にあり続けるのである. 全系の状態が  $b_s$  から  $b_l$  に向かって移動してゆくのは,  $N_s$  が減って  $N_l$  が増えてゆくために, 次第に固相部分の寄与が減って液相部分の寄与が増えてゆくからである. そして, 系の全ての部分が液相になったとき ( $N_s = 0, N_l = N$  となったとき), 相転移が完了する.

さらに熱を加えると,  $b_l$  から  $c_l$  の方へ向かって状態が動いてゆく. この間, 温度は上昇する. やがて液相と気相の

<sup>7</sup>  $P$  を一定に保たない場合は, 少し話がややこしくなるので省略する.

相境界の端に達すると、気相ができはじめる。さらに熱すると、図 3.2 の (ii) から (iii) への変化のように、 $T, P$  は変わらないが  $U, V$  はどんどん増えてゆくので、線分  $c$  に沿って状態は動いてゆく（異なる平衡状態は、きちんと別の位置で表される！）この線分の上の状態は、図 15.2 における転移点  $c$  の状態に相当し、液相と気相が共存している。そこからそれぞれの部分だけを取り出すと、相境界の端（液相部分は液相側の端  $c_l$ 、気相部分は気相側の端  $c_g$ ）の状態にある。そして、系の全ての部分が気相になるまで熱せられたとき、相転移が完了する。さらに熱すると、再び温度が上昇して、状態は  $d$  の方へ動いてゆく。

図 15.1 では相境界は線であったし転移点は点であったが、本節のようにエントロピーの自然な変数を用いて相転移を記述すると、実は相境界は広がりのある領域であり、転移点は線分であることが判った。これらの中の状態が、図 15.1 のように示強変数を含む変数で相図を書いた場合には、つぶされて重なってしまうのである。これは、同じ  $T, P$  の値を持つ異なる相があるからである。しかしながら、図 15.4 よりも図 15.1 の方が見やすいし、実験では示強変数を制御するケースが多いので、実用上は示強変数を含む変数で描いた相図の方が広く使われている。

問題 15.2 本節で解説した事柄を、図 15.4 だけを見てくりかえしてみよ（それができなければ、本節の内容を理解したとは言えない。）

## 15.4 相転移の分類

状態変化の途中に完全な熱力学関数のいずれかが解析的でない所があったら相転移したと言う、と述べた。一方、12.2.3 節で述べたように、 $U(S, V, N)$  からルジャンドル変換を数多くの変数について実行するほど解析的性質は悪くなる。従って（ $S, V, N$  をエネルギーの自然な変数とする系では）最大個数の変数についてルジャンドル変換した  $G(T, P, N)$  は、完全な熱力学関数の中で最も解析的性質が悪い。ゆえに、相転移の有無を見るには、 $G(T, P, N)$  の解析的性質を見るのが便利である。そして、相境界でも  $G(T, P, N)$  は一価連続で左右の 1 階偏微分係数は有する（12 章）ので、1 階偏微分可能かどうかで特異性の強弱を分類する習わしである：転移点で  $G(T, P, N)$  の 1 階偏微分係数を持たない（左右の 1 階偏微分係数が異なる<sup>8</sup>）とき、その相転移を一次相転移 (first-order phase transition) と呼び、そうでない（転移点で  $G(T, P, N)$  が 1 階偏微分可能ではあるが解析的でない）相転移を連続相転移 (continuous phase transition) と呼ぶ。

また、エントロピーの自然な変数が  $U, V, N$  ではないような一般の系については、本書では次のようにすっきりと分類しよう<sup>9</sup>：転移点で完全な熱力学関数のいずれかが 1 階偏微分係数を持たない相転移を一次相転移と呼び、そうでない相転移を連続相転移と呼ぶ。

固相・液相・気相の 3 つの相の間の相転移はいずれも、以下で見ると、普通は一次相転移である。ただし、図 15.3 の点線のように臨界点が転移点になるように状態変化させれば、液相・気相転移は連続相転移になる（15.6.5 節）。液相・気相転移に限らず、一般に、連続相転移の転移点を臨界点 (critical point) と呼ぶ。例えば、強磁性体に外部磁場をかけずに温度を上げてゆくと、ある温度  $T_c$  において常磁性相へと相転移するが、15.9 節で述べるようにこれは連続相転移（二次相転移）であり、 $T = T_c$  は臨界点である。

臨界点の近傍では、統計力学で「くりこみ理論」に基づく美しい理論体系ができています。それを説明しようと、統計力学寄りの教科書では、相転移は連続相転移を中心に書かれることが多い。しかし、臨界点という特殊な点の物理に集中するあまり相転移全体の理解がおろそかになる事もあるようなので、本書では一次相転移についてもきちんと説明している。

### ◆ 補足：相転移の分類の変遷

かつて P. Ehrenfest は「不連続が  $G$  の  $n$  次微係数にはじめて現れるとき、 $n$  次相転移 ( $n$ th-order phase transition) と呼ぶ」と分類し、この  $n$  を相転移の次数 (order) と呼んだ。上で定義した「一次相転移」の名は（微係数が不連続というのを微分不可能の意味に解釈すれば）この  $n = 1$  のケースと見なせることに由来する。また、多くの連続相転移では、完全な熱力学関数のいずれかが転移点で 2 階偏微分不可能になるので、 $n = 2$  のケースと見なせる。そこで、連続相転移のことをしばしば二次相転移 (second-order phase transition) とも呼ぶ。しかし、完全な熱力学関数のどれもが何回でも微分可能 (p.10 補足参照) なコステリッツ・サウレス (Kosterlitz-Thouless) 転移と呼ばれる連続相転移が見つかるなど、Ehrenfest の分類の不都合が明らかになったので、今日では上記のような分類が採用されつつある。

<sup>8</sup>この事実を、物理学者はよく「1 階微係数が不連続になる」と表現する。

<sup>9</sup>(12.47) で定義された  $G$  が 1 階偏微分係数を持つかどうかで分類する流儀もあるようだ。