ギブズの相律

☆ 相とは

物質の形態、その中では組成、物理状態が均一。

例） 固相、液相、気相

結合様式、分子配列の違いで、複数種類の固相をもつ物質がある

・硫黄

$\alpha - S_8$ （斜方硫黄）
$\beta - S_8$ （単斜硫黄） ↓温度上昇
$\gamma - S_8$ （単斜硫黄）

・スズ

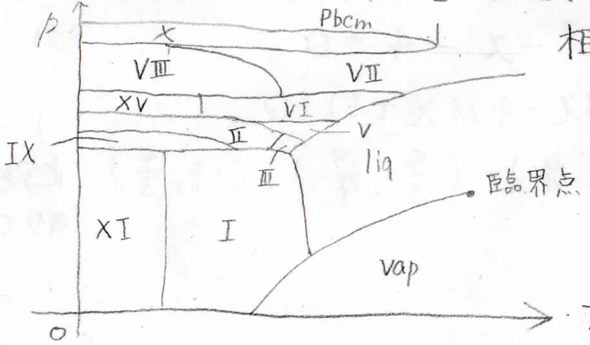
$\alpha - Sn$ （灰色スズ） ダイヤモンド型、半導体
$\beta - Sn$ （白色スズ） 正方晶、金属

「スズペスト」
冷却によるβ相→α相という同素変態で、体積増加により、機械的破壊が起こる。

・水

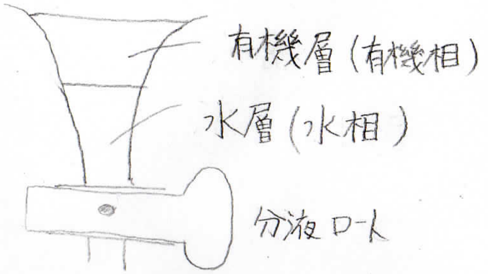
Ⅰ相（一般的な氷）、Ⅱ相、Ⅲ相、…

相図



※相と層

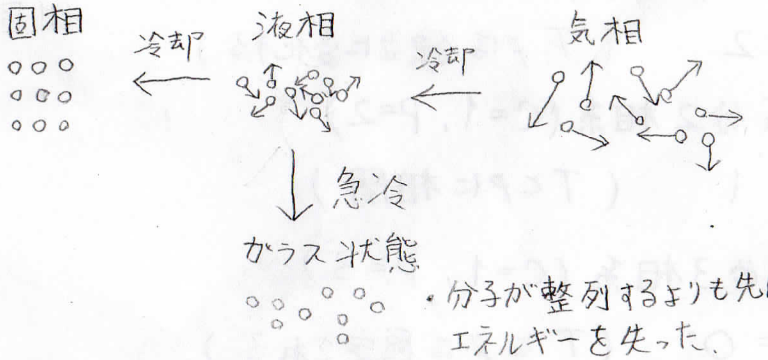
相 ： phase 空間的に組成や物理状態が均一な領域
層 ： layer 厚みをもった構造体



転位温度での硫黄

☆ ガラス状態

「ガラス」の意味
① ケイ酸化合物を主成分とする硬く透明な物質
② 非晶質（アモルファス）
ケイ酸化合物以外の物質も指す。



・分子が整列するよりも先に、熱運動のエネルギーを失った。
・立体障害により整列できなかった。

相転移 … 自由エネルギーが最小となる状態が入れ替わる
熱力学的な現象、平衡状態

ガラス転移 … 整列へ向かう分子運動の速さを冷却速度が上回る。速度論的な現象、非平衡状態
×相転移
擬相転移
S、As、SiO_2、B_2O_3、H_2O、高分子、チョコレート
体積は液体のまま、高い透明性、失透、ブルーミング

☆ギブズの相律

相の数と独立したパラメータの数の関係

可変度、自由度

$$F = C - P + 2$$

F：可変度

C：成分の数

P：相の数

・単成分 (C=1のとき)

$$F = 3 - P$$

・2種類の金属からなる合金 (C=2のとき)

$$F = 4 - P$$

・単成分1相系 (C=1, P=1)

$F = 2$　(T, p は独立に変化する)

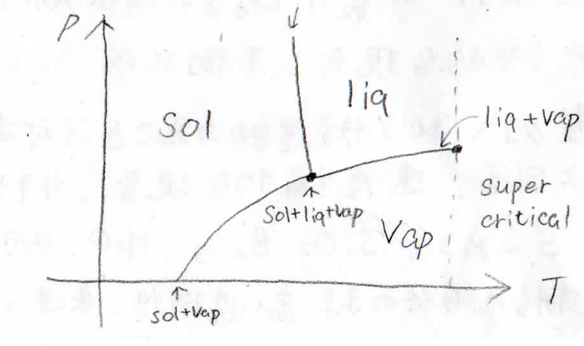
・単成分2相系 (C=1, P=2)

$F = 1$　(TとPに相関)

・単成分3相系 (C=1, P=3)

$F = 0$　(Tとpは固定される)

相図



p-T プロットにおいて

1相系 → 平面上の領域

2相系 → 線

3相系 → 点

4相系以上 → 存在しない

方程式としての解釈

多成分系も含む一般的な系においては示強性の化学ポテンシャルという量で平衡などを議論する

化学ポテンシャル　$\mu_i(p, T) \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j (i \neq j)}$

単成分系では $\mu = G_m$

・単成分2相系 (α相とβ相)

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$$

イメージ

$$x + y = 3x^2 + x - 2y + 1$$

移項すると

$$y = x^2 + \frac{1}{3}$$

$y = f(x)$ 一変数関数, yの一般解

・単成分3相系 (α相とβ相とγ相)

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$$

イメージ

$$x + y = 3x^2 + x - 2y + 1 = -x + 3y - 5$$

$-x + 3y - 4$ に $y = x^2 + \frac{1}{3}$ を代入

$$3x^2 - x - 4 = 0$$

$$(3x - 4)(x + 1) = 0$$

$(x, y) = \left(\frac{4}{3}, \frac{19}{9}\right), \left(-1, \frac{4}{3}\right)$　文字を含まない形で求まる。

点