

エーレンフェストによる相転移の分類

☆ 相転移に伴う熱力学量の変化

化学ポテンシャル μ

$$\mu_i(p, T, x_j) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (i \neq j)$$

単成分系 $G \propto n$

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

α 相から β 相への転移

$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial T} \right)_p = -S_m(\beta) + S_m(\alpha)$$

$$= -\Delta_{\text{trs}} S$$

$$= -\frac{\Delta_{\text{trs}} H}{T_{\text{trs}}}$$

$\Delta_{\text{trs}} H$ は潜熱、
転移熱とも呼ぶ

$\Delta_{\text{trs}} H \neq 0$ のとき
 μ のグラフは、 T_{trs}
で折れ曲がる

$$\left(\frac{\partial \mu(\beta)}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial p} \right)_T = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$$

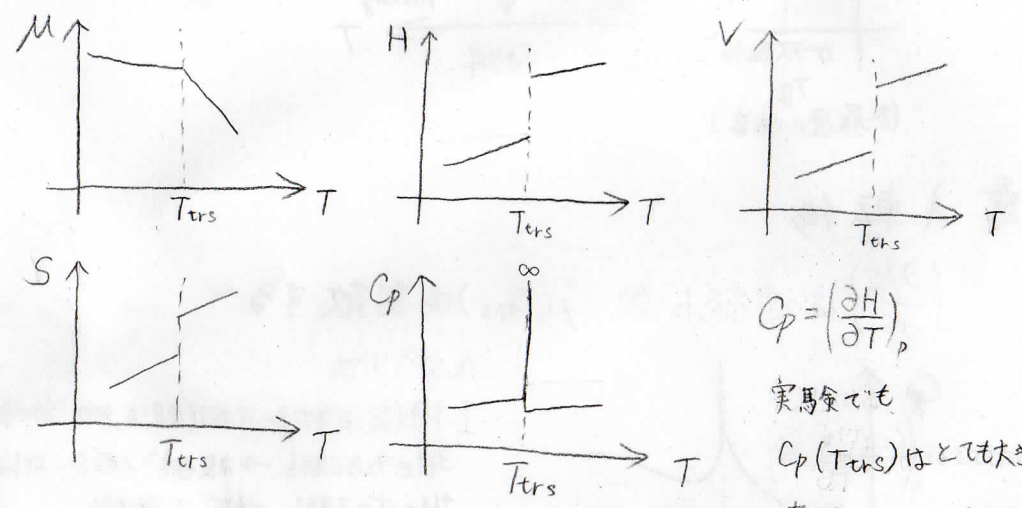
$$= \Delta_{\text{trs}} V$$

☆ 1次相転移

エーレンフェストによる分類

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$ が不連続な関数となる転移 = 1次相転移

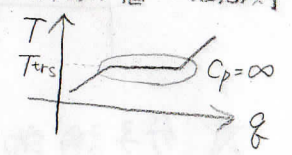
$$\Delta_{\text{trs}} H \neq 0$$



$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

実験でも

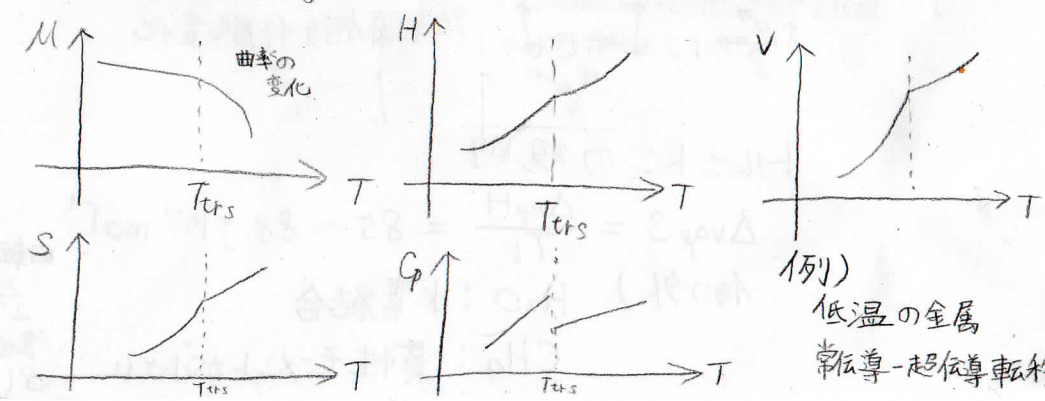
$C_p(T_{\text{trs}})$ はとても大きい
有限の値として観測



☆ 2次相転移

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$ は連続だが $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p$ は不連続な転移

$$\Delta_{\text{trs}} H = 0$$

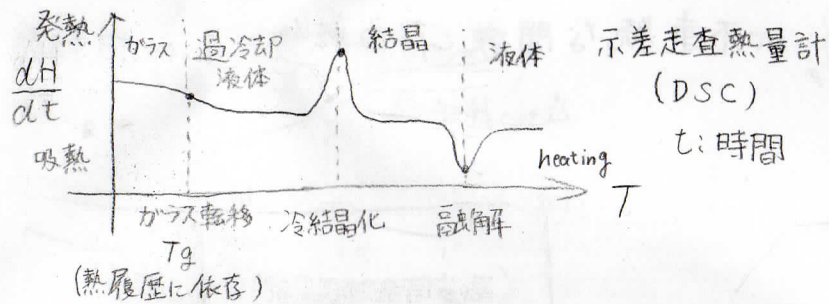


例)

低温の金属

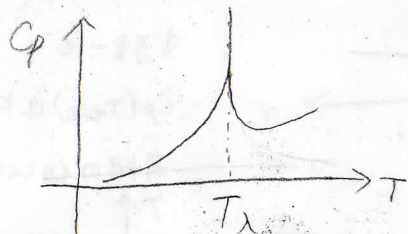
常伝導-超伝導転移

- ・より高次の分類も存在する。
- ・ガラス転移は擬二次相転移



☆ 1次相転移

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)$ は連続だが $C_p(T_{trs})$ は発散する



液体ヘリウム

I相(常流動)-II相(超流動)転移

^3He フェルミ粒子 $\rightarrow$ 複合ボース粒子、凝縮

^4He ボース粒子 $\rightarrow$ ボース凝縮

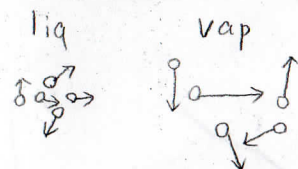
合金

秩序-無秩序転移

☆ 分子論的解釈

- ・1次相転移

例) 状態変化



原子、分子、イオン

粒子同士的位置再編に伴って

粒子間相互作用も変化

トルートンの規則

$$\Delta_{\text{vap}} S = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} = 85 \sim 88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

例外) H_2O : 水素結合

CH_4 : 慣性モーメントが小さい

回転準位

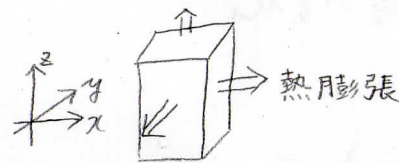
$$\frac{h^2}{2I} J(J+1)$$

準位間エネルギー大

$S(g)$ 小 $\Delta_{\text{vap}} S$ 小

- ・2次相転移

例) 正方晶-立方晶転移



いずれ3辺の長さは等くなる

↓

方向の区別がなくなる

↓

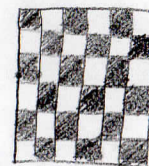
3方向に同等の熱膨張をする(立方晶)

- ・入転移

例) β -黄銅 秩序-無秩序転移

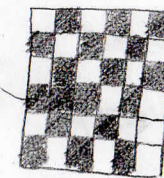
□: Cu, ■: Zn とする

0K付近

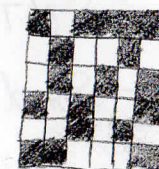


低温

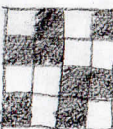
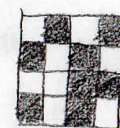
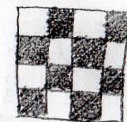
島



高温



協同現象性



相互作用エネルギー

$$\square \varepsilon_{11} \quad \blacksquare \varepsilon_{12} \quad \blacksquare \varepsilon_{22} \quad (\varepsilon_{21})$$

$$\Delta E = 3(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12})$$

$$\Delta E = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}$$

吸収された熱は、ささなる位置交換のために使われる

$$C_p = \infty$$