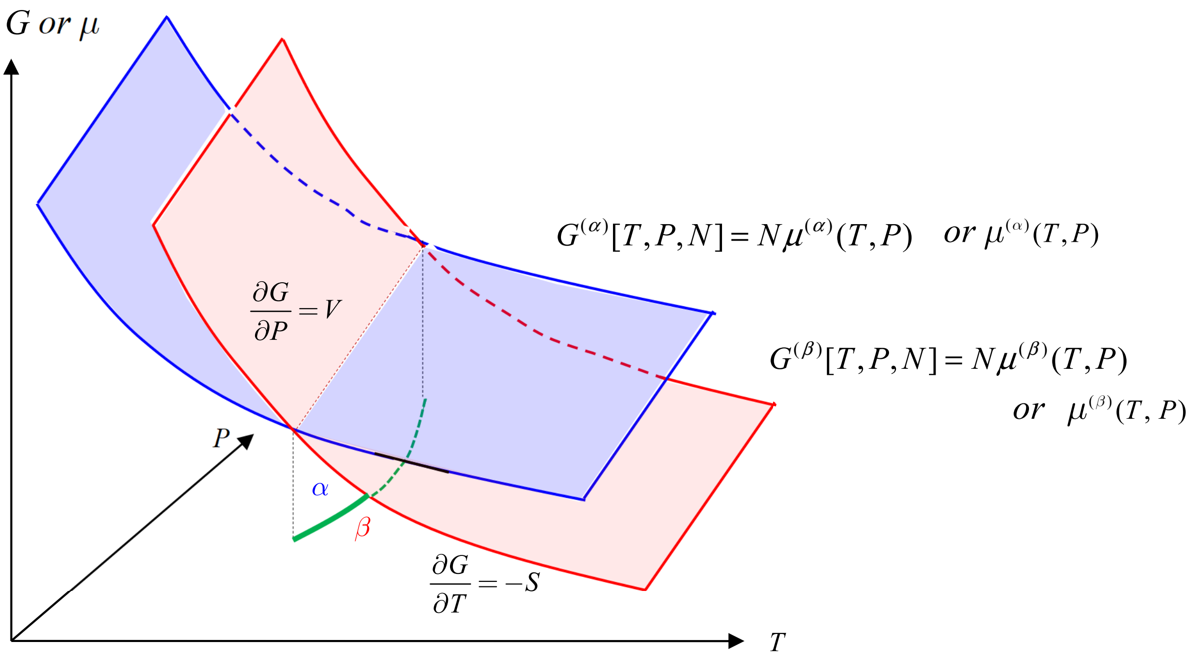
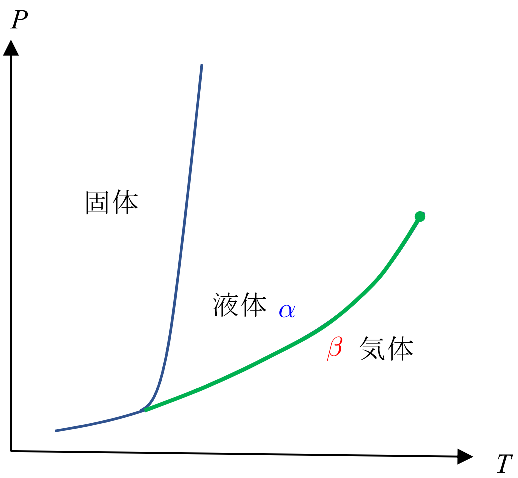
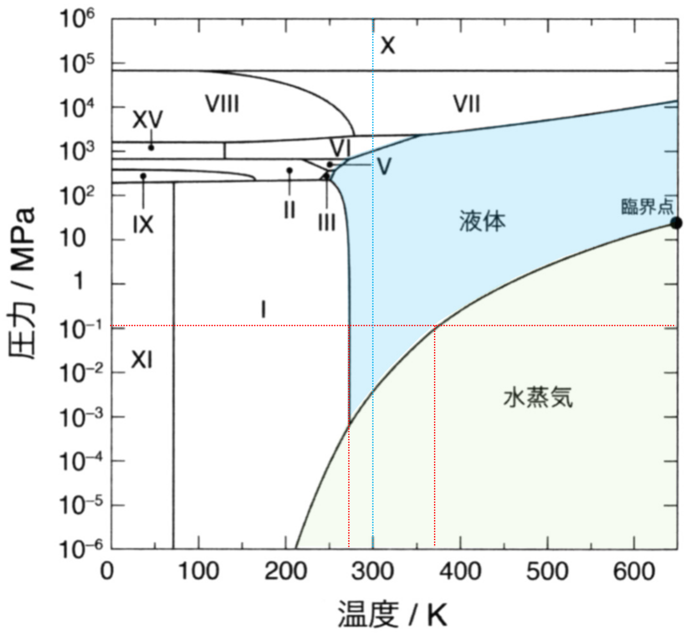
§　**相の平衡**　　　1 成分系の 2 相（α相 と β相 ）の平衡について考える．

以後　α相 が低温相，β相 が高温相　とすることにする．







水の状態図

常圧はおよそ 100kPa 程度である．圧力 10^{-1}MPa に描いた点線はおよそ 0 ℃（=271.15K）より低温側の氷 I と液体の水が切り替わる．境界は固液共存線（融解曲線）である．さらに 100 K 高いところでは気液共存線横切り，液体の水から水蒸気へと切り替わりが起きる．

問題：　温度を 300 K に固定して十分低い圧力からゆっくり高圧にしていったときに何が起きるか？

解：

系が粒子を交換してエネルギーをやり取りできる（$dN \neq 0$）とすると

$$G = G[T, P, N]$$

全微分を取ると

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} dN$$

$$\downarrow \leftarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = -S, \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T} = V$$

$$\therefore \boxed{dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} dN} \qquad \text{(i)}$$

一方, $G = N\mu(P, T)$

$$\therefore \boxed{dG = Nd\mu + \mu dN} \qquad \text{(ii)}$$

(ii)を(i)を比較して次式を得る.

$$\begin{cases} \mu = \left(\dfrac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} \\ Nd\mu = -SdT + VdP \end{cases} \qquad \text{(iii)}$$

i.e., $$\boxed{d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP} \qquad \text{(iv)}$$

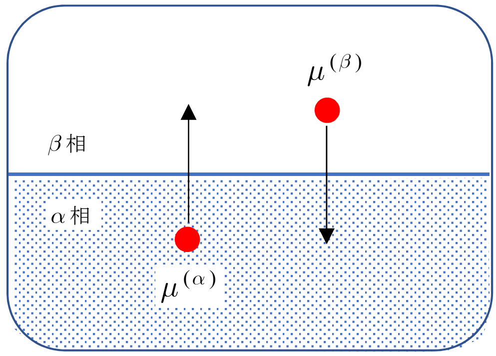
さて，$P-T$ の座標系でのα相 と β相 の相境界線を導出する．

２相が平衡である条件は

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \qquad \leftarrow \text{この意味は？} \tag{1}$$

言い換えると，平衡状態とは，温度$=T$，圧力$=P$ の時に

$$\boxed{\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}} \tag{2}$$



平衡状態から仮想変位させた状態を考える．

$(T,P)\rightarrow(T+dT,P+dP)$ と仮想変位すると

$$\mu^{(\alpha)} + d\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} + d\mu^{(\beta)} \quad \text{の変化が生じるとする．} \tag{3}$$

$\downarrow\leftarrow$ 式(2)

$\therefore \quad d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)}$

$\downarrow$ 前頁式(iv)より $Nd\mu = -SdT + VdP$ なので

$\downarrow\leftarrow \quad N^{(\alpha)}d\mu^{(\alpha)} = -S^{(\alpha)}dT + V^{(\alpha)}dP$

$\downarrow\leftarrow \quad N^{(\beta)}d\mu^{(\beta)} = -S^{(\beta)}dT + V^{(\beta)}dP$

$$\therefore \quad -\frac{S^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}dT + \frac{V^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}dP = -\frac{S^{(\beta)}}{N^{(\beta)}}dT + \frac{V^{(\beta)}}{N^{(\beta)}}dP$$

整理して $\left(\dfrac{V^{(\beta)}}{N^{(\beta)}} - \dfrac{V^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}\right)dP = \left(\dfrac{S^{(\beta)}}{N^{(\beta)}} - \dfrac{S^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}\right)dT$

$\downarrow\leftarrow \quad \dfrac{S}{N} \equiv s,\ \dfrac{V}{N} \equiv v$ として

$$\left(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}\right)dP = \left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)dT$$

$$\therefore \quad \Delta v\, dP = \Delta s\, dT$$

よって

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}} = \frac{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}{V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}} = \frac{\text{相転移時のエントロピー変化}}{\text{相転移時の体積変化}} \tag{4}$$

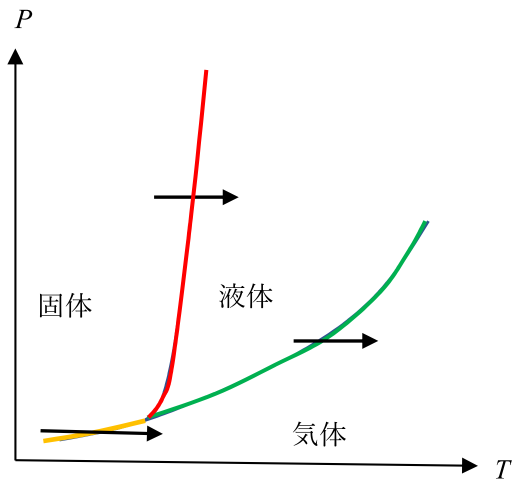
クラペイロン（Clapeyron）の式　　（← 式(2)を書き直したものである）

符号の向き

温度を上げる i.e., $dT > 0$ で，α相→β相 へ相転移するとする

$$\Delta_{trs}S = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}$$

$$\Delta_{trs}V = V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}$$



例　α相→β相

液体 → 気体

固体 → 液体

固体 → 気体

クラペイロン(Clapeyron)の式 $\boxed{\dfrac{dP}{dT}=\dfrac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V}}$ を測定可能量に書き換える（エントロピーを消去する）

Q

系

α相 $\rightarrow$ β相

$S^{(\alpha)} \rightarrow S^{(\beta)}$ $\quad \Delta_{trs}S = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}$

$V^{(\alpha)} \rightarrow V^{(\beta)}$ $\quad \Delta_{trs}V = V^{(\beta)} - V^{(\alpha)}$

$H^{(\alpha)} \rightarrow H^{(\beta)}$ $\quad \Delta_{trs}H = H^{(\beta)} - H^{(\alpha)}$

$dT>0$ で$\alpha \rightarrow \beta$ の相転移を考える.

$Q = H^{(\beta)} - H^{(\alpha)} \equiv \Delta_{trs}H$

$\downarrow \leftarrow$

$$\boxed{\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= dU + PdV + VdP \\ &\downarrow\leftarrow \ TdS = dU + PdV \quad (dP=0) \\ &= TdS + VdP \\ &\downarrow\leftarrow \quad dP = 0 \\ &= TdS \end{aligned}}$$

$$\therefore \quad \Delta_{trs}S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta_{trs}H}{T}$$

$$\therefore \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\mu^{(\alpha)}=\mu^{(\beta)}} = \frac{\Delta_{trs}S}{\Delta_{trs}V} = \frac{1}{T}\frac{\Delta_{trs}H}{\Delta_{trs}V} \tag{5}$$

$\alpha \rightarrow \beta$ の相転移でα 相は熱エネルギーを吸収してβ相へ転移する

$\Delta_{trs}H$ は潜熱(Latent heat)に相当する.

例　氷＋80cal/g → 水　　at 0℃

　　水＋539cal/g→ 水蒸気　at 100℃

§ 融解　fusion　固体(α) → 液体(β)

クラペイロン　　　変数分離　　S を消去　　　積分

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V} \rightarrow dP=\frac{\Delta_{fus}S}{\Delta_{fus}V}dT=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\cdot\frac{dT}{T} \rightarrow \int dP=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\int\frac{dT}{T}$$

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta_{fus}H}{T}\cdot\frac{1}{\Delta_{fus}V}$$

↓← $\Delta_{fus}H$ 及び $\Delta_{fus}V$ の T, P 依存性は一般に小さいので積分の外に出せる

$$\int dP=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\int\frac{dT}{T}$$

↓← 積分範囲の基準として，T^* の時 P^* とする．

$$\int_{P^*}^{P} dP=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\int_{T^*}^{T}\frac{dT}{T}$$　積分して

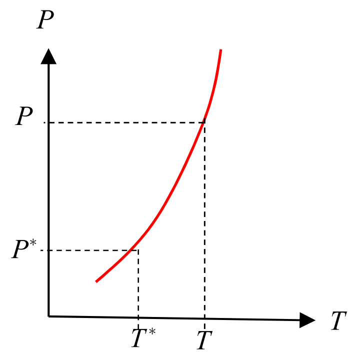
$$P-P^*=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\frac{T}{T^*}$$

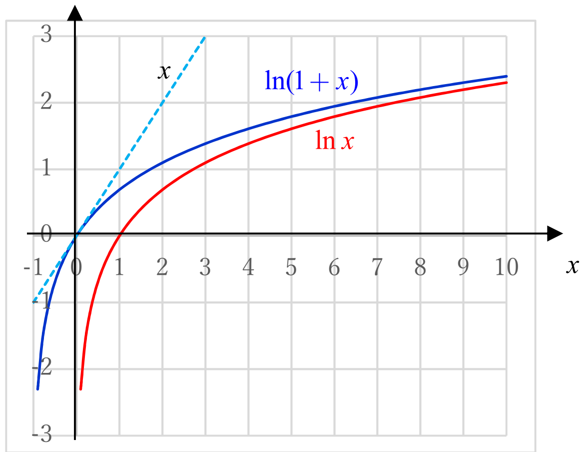
$$=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\frac{T^*+T-T^*}{T^*}$$

$$=\frac{\Delta_{fus}H}{\Delta_{fus}V}\ln\left(1-\frac{T-T^*}{T^*}\right)$$

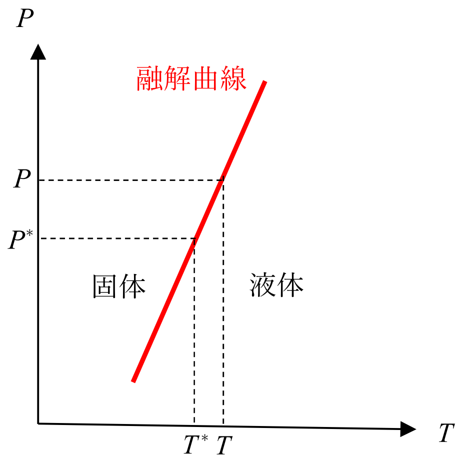
↓← $\frac{T-T^*}{T^*}\ll 1$ の場合は，$\ln(1+x)\approx x$　for　$x\ll 1$ なので

$$P-P^*=\frac{\Delta_{fus}H}{T^*\cdot\Delta_{fus}V}\cdot\left(T-T^*\right)\text{：　融解曲線} \qquad (6)$$

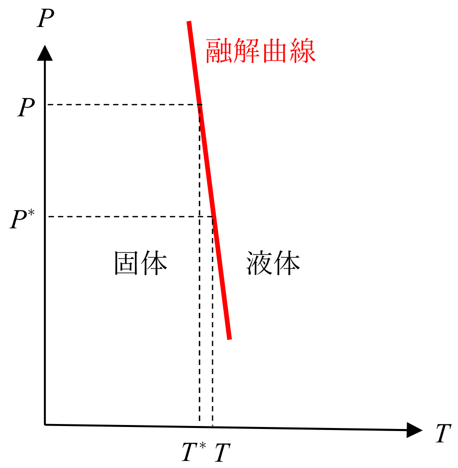




i.e.,　$P\propto T$　　$\Delta_{fus}V$ は一般に小さく，$\Delta_{fus}H$ は結構大きい



普通の物質　$\Delta_{fus}V>0$



水の場合　$\Delta_{fus}V<0$

§ 気化 vaporization 液体(α) → 気体(β)

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H}{T}\frac{1}{\Delta_{vap}V}$$

↓ ← $\Delta_{vap}H$ の T，P 依存性は小さいと仮定できて，積分の外に出せる

↓ ← $\Delta_{vap}V=V_{vap}-V_{liq}\simeq V_{vap}=\dfrac{RT}{P}$ $\quad\because\ V_{vap}\gg V_{liq}$

（水 1mol=18cm^3 水蒸気 1mol=22400cm^3 1244 倍）

↓

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta_{vap}H}{T}\frac{P}{RT} \qquad \text{Clausius - Clapeyron の式} \tag{7}$$

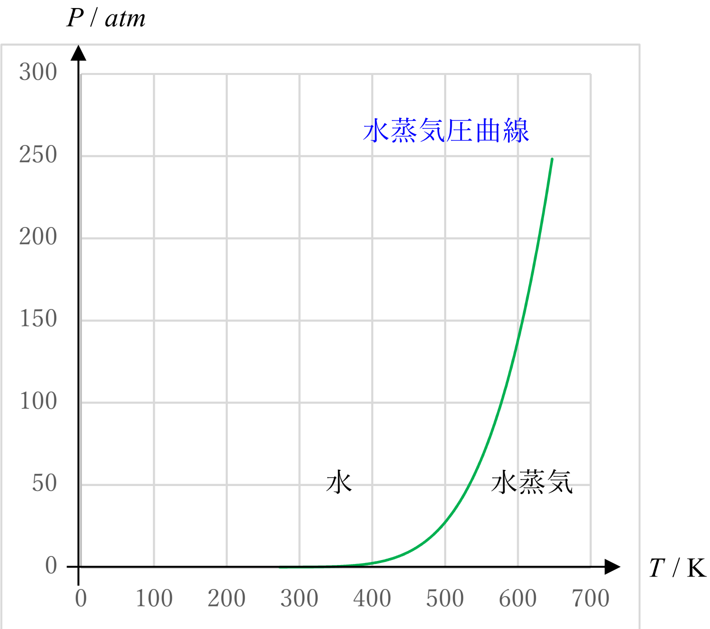
↓ ← 変数分離

$$\therefore\quad \frac{dP}{P}=\frac{\Delta_{vap}H}{R}\frac{dT}{T^2}$$

↓ ← $\int_{P^*}^{P}$ と $\int_{T^*}^{T}$ の積分を実行して

$$[\ln P]_{P^*}^{P}=\frac{\Delta_{vap}H}{R}\left[\frac{-1}{T}\right]_{T^*}^{T} \quad\Leftrightarrow\quad \ln\frac{P}{P^*}=\frac{\Delta_{vap}H}{T^*\cdot R}\left(1-\frac{T}{T^*}\right)$$

$$\therefore\quad P=P^*\exp\left(\frac{\Delta_{vap}H}{T^*\cdot R}\left(1-\frac{T}{T^*}\right)\right) \qquad \text{：蒸気圧曲線} \tag{8}$$



$\Delta_{vap}H\to\Delta_{sub}H$ と置き換えると昇華（sublimation） 曲線の式となる．

§ Ehrenfest による相転移の分類 （相転移の次数）

$\Delta T > 0$ で $\alpha \to \beta$ の相転移における化学ポテンシャルの傾きの差は，

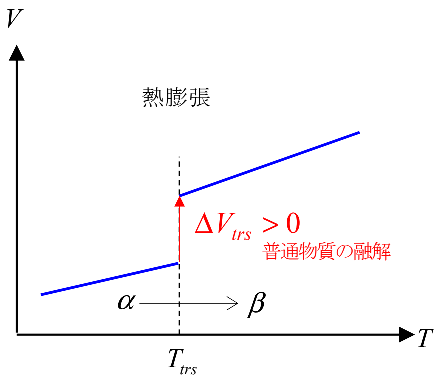
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ なので，} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T = V_\beta - V_\alpha \equiv \Delta_{trs} V \quad \text{圧力変化} \quad (9)$$

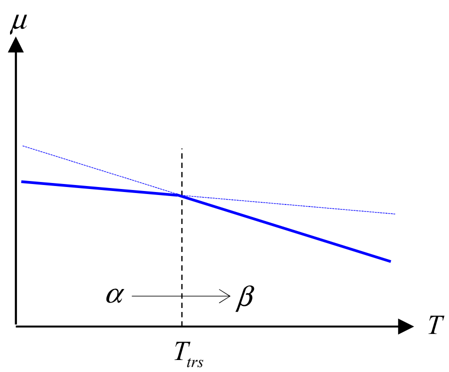
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \text{ なので，} \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = -(S_\beta - S_\alpha) \equiv -\Delta_{trs} S = -\frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}} \quad \text{温度変化} \quad (10)$$

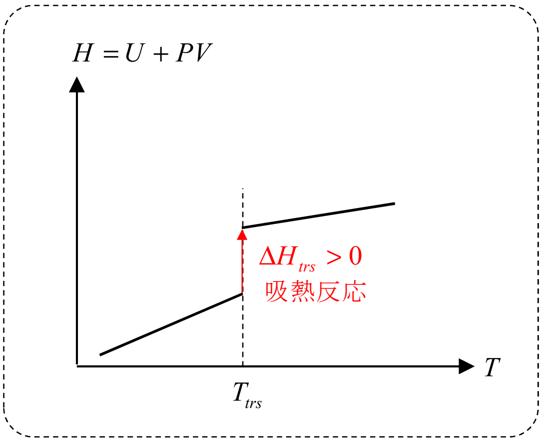
$$\text{i.e.,} \quad \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

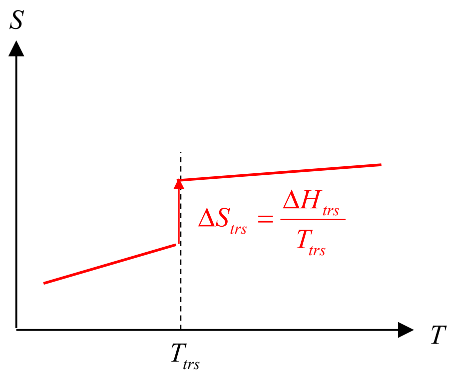
熱力学的諸量の温度変化

1 次相転移 （吸熱反応で相転移に伴い体積膨張する場合の例）

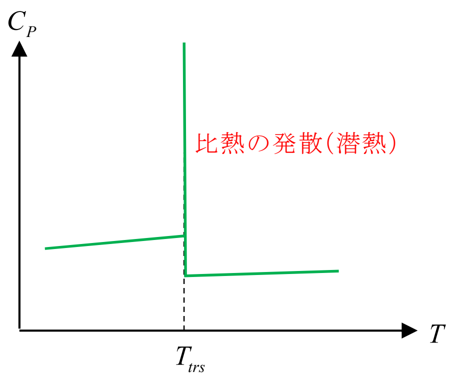








$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$



1 次相転移の μ の温度変化

式(10): $$\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = -(S_\beta - S_\alpha) \equiv -\Delta_{trs} S = -\frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P - \frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

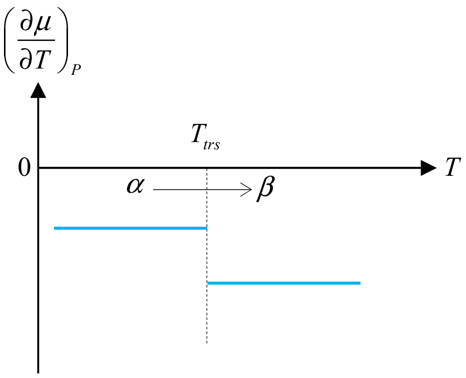
$\downarrow \quad \leftarrow \quad \Delta_{trs} H > 0$ 吸熱反応

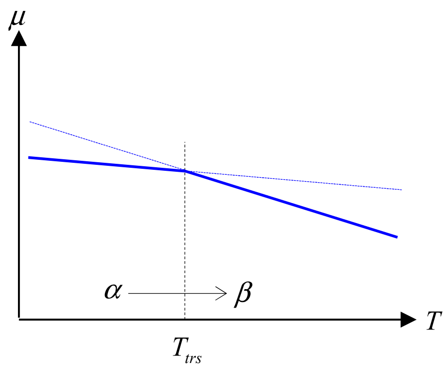
$$\therefore \quad \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P < \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P$$

$G = U + PV - TS$ なので G は温度とともに減少するので,

μ_α, μ_β の温度に対する傾きはともに負であり,

且つ, $\left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P < \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P$

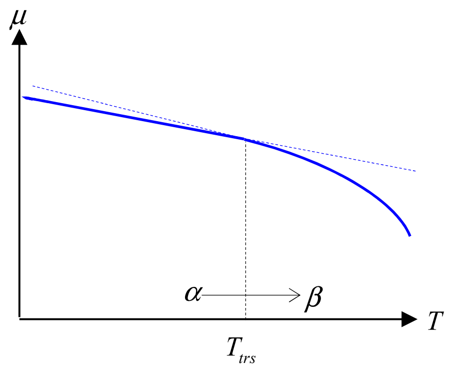




μ の T による一階導関数が不連続

↓

一次相転移



T_{trs} で $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ は連続だが, $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$ が不連続

↓

二次相転移

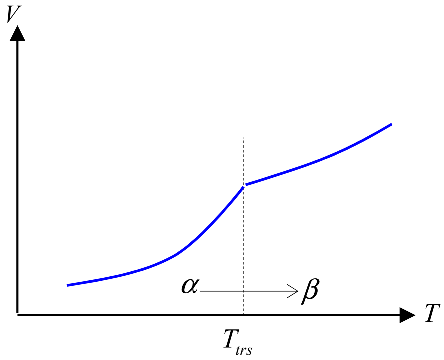
2 次相転移の体積，エントロピー，エンタルピー変化　　T_{trs} で $\dfrac{\partial \mu}{\partial T}$ は連続だが，$\dfrac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$ が不連続

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad \text{なので} \quad \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P}\right)_T = V_\beta - V_\alpha \equiv \Delta_{trs} V \qquad \rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V \cdot \kappa_T$$

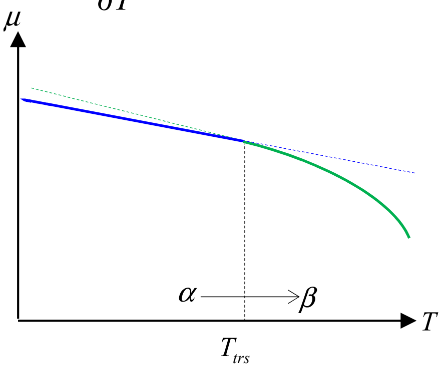
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{なので} \quad \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = -(S_\beta - S_\alpha) \equiv -\Delta_{trs} S = -\frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}}$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

2 次相転移では体積は連続的に変化する　$\Delta_{trs} V = 0$

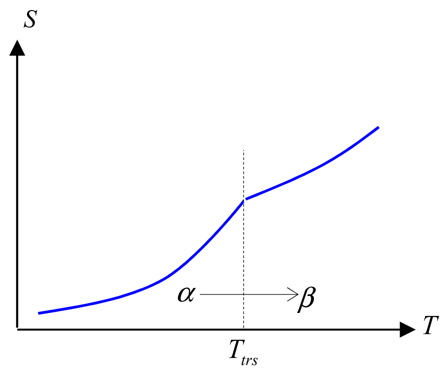


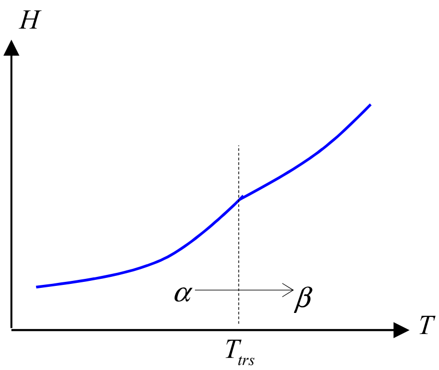
T_{trs} で $\dfrac{\partial \mu}{\partial T}$ は連続なので



$$\text{式(10)} \rightarrow \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T}\right)_P = -(S_\beta - S_\alpha) \equiv -\Delta_{trs} S = -\frac{\Delta_{trs} H}{T_{trs}} = 0 \quad \leftarrow \quad \because \frac{\partial \mu}{\partial T} \text{ は } T_{trs} \text{ で連続}$$

$\therefore$　$\Delta_{trs} S = 0$，$\Delta_{trs} H = 0$　即ちエントロピーもエンタルピーも連続





2 次相転移の比熱

$\dfrac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$ が不連続

$\downarrow \leftarrow \quad S = -\left(\dfrac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \leftarrow \quad \mu = \dfrac{G}{N}$

$\dfrac{\partial S}{\partial T}$ が不連続

$\downarrow \leftarrow \quad dS = \dfrac{dH}{T}$ at $dP = 0$

$$\boxed{\begin{aligned} &H = U + PV \\ &\therefore\ dH = dU + PdV + VdP \\ &\qquad \downarrow \leftarrow\ TdS = dU + PdV \\ &\quad dH = TdS + VdP \\ &\qquad \downarrow \leftarrow\ dP = 0 \\ &\therefore\ dH = TdS \end{aligned}}$$

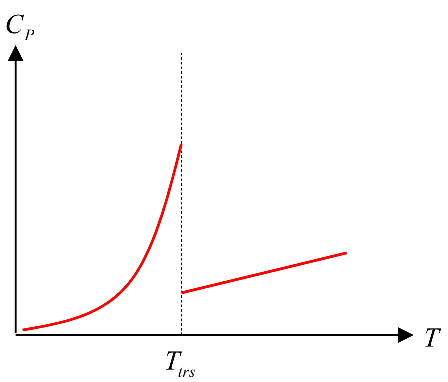
$\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{H}{T}\right)_{T=T_{trs}}$ が不連続

$\downarrow \leftarrow \quad T = T_{trs}$ は一定なので

$\dfrac{1}{T_{trs}}\dfrac{\partial H}{\partial T}$ が不連続

$\downarrow$

$\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$ が不連続



金属の超電導→常伝導転移
He の超流動転移　　など

例　金属の超伝導→常伝導転移

　　He の超流動転移

He4 の超流動相転移　（2.172 K）

（He3 フェルミオンなので，例えば（34 気圧，2.6mK），（1 気圧，1mK）で超流動を示す）

Superfluid helium

https://www.youtube.com/watch?v=2Z6UJbwxBZI&list=PLaBRx5rmXQpEf5fPt2qyLD4sAUcYOl-fV

λ 転移　　　　　　　　　　　　2 次相転移

1 次相転移ではないが比熱が発散する相転移

潜熱を伴わない 2 次相転移

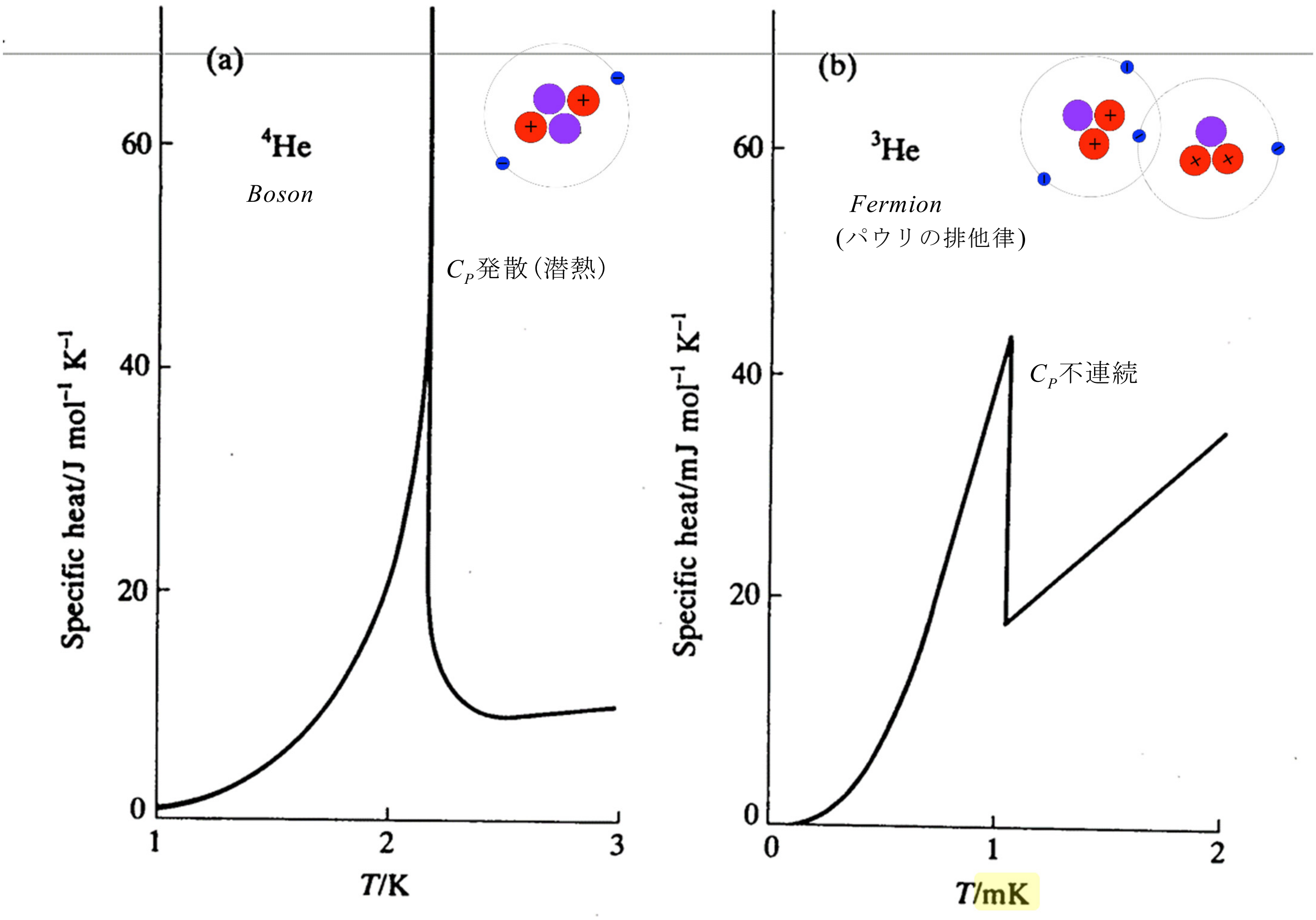


Fig. 1.3. The specific heats of (a) ^{4}He and (b) ^{3}He showing the anomalies associated with their respective phase transitions. Note that the scales in (a) and (b) are quite different, being a factor of 10^3 lower for ^{3}He. ^{4}He data is from Atkins [3]; ^{3}He data is from Alvesalo *et al.* [4].　(Wilks-Betts より)

K.R. Atkins, "Liquid Herium" (Cambridge, 1959) ; T.A. Alvesalo et al., J. Low Temp. Phys. 45 (1981) 373

参考　【超流動と超伝導】マクロな世界で量子力学　13:13

https://www.youtube.com/watch?v=ff0VtACz6wM&t=12s