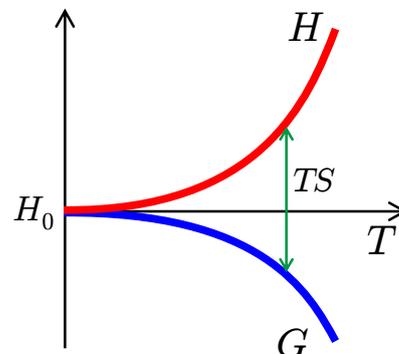


(参考13) 熱力学第3法則について

A. ネルンストの熱定理

エンタルピー H とギブズ自由エネルギー G の絶対零度近くでの(等圧下の)温度依存性は、第3法則から得られる以下の関係により、図のように表される。

$$\begin{cases} \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} C_p = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (-S) = 0 \\ \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} G = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} (H - TS) = H_0 \end{cases}$$



これらの振る舞いは以下の測定結果でも認められている。

- 1) 低温での比熱の値が $\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} C = 0$ となることについては、多くの物質で確認されている。
- 2) 純物質の1次相転移(第10章)について、 $\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S = 0$ であるとして、固相S, 液相L, 気相Gの比熱 $C_{S,L,G}$, 相転移温度 $T_{S-L,L-G}$, 潜熱 $L_{S-L,L-G}$ の実測値から次式により求めたエントロピーの値と、

$$S = \int_0^{T_{S-L}} \frac{C_S}{T} dT + \frac{L_{S-L}}{T_{S-L}} + \int_{T_{S-L}}^{T_{L-G}} \frac{C_L}{T} dT + \frac{L_{L-G}}{T_{L-G}} + \int_{T_{L-G}}^T \frac{C_G}{T} dT$$

気体分子運動論(量子統計力学, 単原子理想気体の場合には Sackur-Tetrode の式)から直接求めた気相のエントロピーの値が、よく一致する。

歴史的には、化学反応や1次相転移に伴う H や G の変化量に関する測定結果から、ネルンストの熱定理と呼ばれる以下の関係が推定され、第3法則の原型となった。

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0 \quad \text{すなわち,} \quad \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta C_p = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta S = 0$$

- a) 化学反応(第11章)では、 ΔH は反応熱に相当し、 ΔG は反応の平衡定数を決める。

ギブズ-ヘルムホルツの式(熱力学まとめ P.36) $\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ から、例えば、

$$\Delta H = \sum_{i=0} a_i T^i, \quad \Delta G = \sum_{i=0} b_i T^i \quad \text{と展開できたとすると,} \quad a_i = (1-i)b_i \quad \text{の関係が成り立ち,}$$

$$1) i=0 \text{ で, } b_0 = a_0 \therefore \Delta G_0 = \Delta H_0 \quad 2) i=1 \text{ で, } a_1 = 0 \quad 3) i \geq 2 \text{ で, } b_i = -a_i / (i-1)$$

$$4) \text{ さらに } \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0 \text{ であれば, } b_1 = a_1 = 0$$

として、 ΔG の全ての係数 b_i が ΔH の係数 a_i から求められる。

反応熱 ΔH から決められた ΔG は、平衡定数(化学電池の場合には起電力に相当)の実測値から見積もられた値とよく一致することがネルンストにより確認されていた。

(参考書) 山本義隆「熱学思想の史的展開」筑摩書房

- b) 条件により異なる結晶構造をとる物質がある。これらを多形という。多形間のエントロピー差について、 $\Delta S_0 = 0$ の前提の下で比熱の測定値から求めた差 $\Delta S = \int_0^{T_{tr}} (C_1/T - C_2/T) dT$ と、多形間の相転移温度 T_{tr} と潜熱 L から求めた差 $\Delta S = L/T_{tr}$ とが、よく一致することが、多形の低温比熱測定が可能な物質で確認されている。

c) 絶対零度近くでも低圧下では液体状態を保つヘリウムについて、 $p-T$ 相図上の固-液共存線が絶対零度近くで温度軸と平行になる。これは、共存線の傾きを表す式 $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ (クラペイロン-クラウジウスの式)により、 $\Delta S_0 = 0$ を意味する。

第3法則の最終形はプランクにより $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$ とされ、統計力学と量子力学により根拠づけられた。

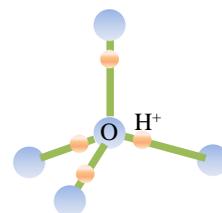
B. $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$ と残余エントロピー

分子・原子論に基づく統計力学では、エントロピー S はボルツマンの関係式 $S = k_B \ln W$ (参考12)により全系の状態数 W と結びつくことで値が直接求められ、また $W \geq 1$ から $S \geq 0$ となる。そこで改めて $\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$ を法則として前提とする必要性は生じない。一方、絶対零度では $-TS = 0$ なので、等積下にある系の熱力学的最安定状態は内部エネルギー U のみで決まり、 U 最小の状態が平衡状態となる(本文8章)。エネルギー最小の状態は量子力学では基底状態と呼ばれ、分子・原子間相互作用のある通常物質の系全体の基底状態の状態数は $W = 1$ あるいは高々小さな自然数程度に留まることが知られている。そこで絶対零度のエントロピーは、例えば $S = k_B \ln 2 \cong 10^{-23} \text{ J/K}$ 程度となり、巨視的系では下記の残余エントロピーと比較してもゼロと見なせる。

(参考書)「統計物理学」岩波講座 現代物理学の基礎 第2版第5巻第2章

ただし、絶対零度で本当に真の最安定状態(基底状態)にあるのかどうかについては、ガラスを典型例として議論がある。絶対零度に漸近したときにゼロにならないエントロピー分を、残余エントロピーあるいはゼロ点エントロピーとよぶ。

残余エントロピーの代表的な例として、氷結晶中の水素原子核(陽子)の配置に関する不定性から生じるものも、よく知られている。右図のように、氷結晶中の1つの酸素原子の周りには H_2O 分子をつくる水素原子2つ(近くにある)と、水素結合をつくる隣の H_2O 分子の水素原子2つ(遠くにある)の計4つの水素原子がある。近くに2つ、遠くに2つ置く配置の仕方は ${}_4C_2 = 6$ 通りある一方で、この4つの水素原子について、ランダムな配置の仕方は $2^4 = 16$ 通りある。すなわち、各酸素原子周りで許される配位は $6/16$ の確率で生じる。1モルの H_2O 分子からなる氷結晶では、水素原子のランダムな配置の総数は 2^{2N_A} 通りなので、全体で可能な配置の総数の大まかな見積りとして $W \approx 2^{2N_A} (6/16)^{N_A} = (3/2)^{N_A}$ が得られる。そこでボルツマンの関係式より、エントロピーは $S = k_B \ln W = k_B N_A \ln(3/2) = R \ln(3/2) \approx 3.37 \text{ J/mol K}$ となる(Paulingによる)。この S の値は氷結晶中の水素原子の配置に秩序がないときに相当し、摂氏零度以下の氷の構造に当てはまる。



水蒸気のエントロピーについて、絶対零度では $S = 0$ として比熱や潜熱の実測値を用いて求めた値と、気体分子運動論(量子統計力学)から直接求めた値は、上記2)のように本来一致すべきである。実際には、標準状態(25°C, 1気圧)での比較で、上の値 $S \approx 3.37 \text{ J/mol K}$ に概ね一致する差 $\Delta S \approx 3.44 \text{ J/mol K}$ が生じ、残余エントロピーとされていた(GiauqueとStoutによる)。ただし実際の氷結晶は、低温($\sim 70 \text{ K}$)で水素原子も規則正しく配置された氷XI相と呼ばれる最安定な結晶構造へと相転移する。XI相の氷結晶には上記の残余エントロピーはない。XI相への相転移が起こりにくく、氷結晶の高温相が強く過冷却して低温でも準安定に存在できることが、Giauqueらによる見積りの差の原因と考えられる。

Y Tajima, T Matsuo, H Suga, *Nature* **299** (1982) 810.

水素分子結晶も水素原子核スピンの状態数が関与することで同様な残余エントロピーを示す。