

熱力学の第三法則とエントロピーの値について

Departamento de Ciencia de Materiales 石崎 幸三
Universidad Simon Bolivar

(1984年3月15日 受理)

§ アブストラクト

熱力学は、一般に分りにくい学問の一つとされている。特にエントロピーの概念は、学生諸君には難解である様だ。エントロピーの最も根本的な性質の一つとして、エントロピーがはたして、ポテンシャルな量なのか、あるいは絶対値を定義できる非ポテンシャルな量のかを論じた。そして、エントロピーが、絶対値を持つ、ポテンシャルではないことを本論で示した。又、他の基本的な定理と、第二法則から、熱力学の第三法則が導びかれることも明らかにした。

§ 1 はじめに

熱力学の自然科学への重要性は論ずるまでもなく、物理、化学、工学、そして又生物学等に及ぶ。しかし熱力学の抽象性は、しばしば、自然科学の研究者に混同を招いている様である。エントロピーの概念にさえ矛盾が、しばしばある様で、その問題点の一つをここに明らかにしたい。

今世紀の初めネルンストが熱定理を出し¹⁾、絶対零度での、いかなる平衡系のエントロピー変化はゼロであるとした。これが元になり、熱力学の第三法則へと発展した。その後量子統計学では絶対零度での平衡系のエントロピーはゼロに近づくと一般に論じられている²⁾。統計力学で言えることと、同等なことが古典熱力学でも論ぜられるはずである。しかし古典熱力学の立場ではまだ、エントロピーの値そのものではなく、エントロピー変化が、絶対零度ではゼロであり、エントロピー自身の値としては、任意で都合の良い値としてゼロを割り当てられるとしている場合が多くある^{3,4)}。任意で都合の良い値としてのゼロと、本質的に導びかれたゼロとではエントロピーの概念として、全く矛盾している。この違いは、低温でのエントロピーの値ばかりでなく、高温の系のエントロピーを論ずる場合も、任意で都合の良い値の

*) ISHIZAKI, Kozo

石崎幸三

選び方により、古典熱力学の立場から求められるエントロピーの値と、統計学的に求められるエントロピーの値に全々、相関性がなくともいいことになってしまう。もっと極端に、エントロピーは差(ΔS)だけ測れ、絶対エントロピーそのものの値は存在しないとしている本すらある。⁵⁻⁷⁾これは明らかな矛盾であり、又、多くの著名な本が、だいたい同様の論調を述べている。⁵⁻¹⁶⁾著者の知る範囲では、古典的にエントロピーそのものの値が、絶対零度での値を、統計力学の場合と同様に定められなければならない、という論調の本はない。

古典熱力学の立場からエントロピーが絶対零度でゼロになるべきなのか、ゼロに都合上しているのか、この点はエントロピーという概念を把握する上で非常に重要である。このエントロピーの値、及び熱力学の第三法則について本論で明らかにしたい。

§2. ポテンシャルと非ポテンシャルな量

もしエントロピーが差だけ測定でき、絶対値が測定できないとすると、エントロピーはポテンシャルであるとの同じである。

ここで、ポテンシャルについて明らかにしておこう。ポテンシャルとして一番簡単な例は、重力場における重力エネルギーであろう。重力エネルギーは、重力場にさからって仕事をし(例えば物を持ち上げる)、それにより蓄えられたエネルギーを言う。したがって、どこから持ち上げたかという基準(ないしは標準)を決定しなければ、重力エネルギーの値は求められない。この標準は、場合場合により、都合の良い標準を選ぶことができる。一方、見方を変えれば、重力エネルギーは差だけ測定できるとの同じである。これはポテンシャルという量が力の積分で定義されていることによる。すなわち、積分の上限と下限を決定しなければ、積分の値は求められない。

ここで一方、ポテンシャルでない量を考えてみよう。例えば、ある物体の体積について考察してみよう。この物体の体積を、日本で測定しようが、アメリカで測定しようが、標準について同意がなくとも測ることが可能である。もちろんこの場合、標準を決め、体積変化量を標準からの差として求めると、あたかもポテンシャルであるかのごとく、扱うことも可能である。温度も体積と同じくポテンシャルではない。摂氏のスケールで測定した場合、あたかもポテンシャルのように振舞うが、絶対温度という目盛りは、たとえランキンスケールにしろケルビンスケールにしろ、絶対的な標準がある。したがって、温度は体積と同様にポテンシャルではない。ここで注意しなければならないのは、ポテンシャルはたとえ絶対的な標準を求めようにも、それがない量であり、一方非ポテンシャルな量は標準が物理的な意味を持って存在することである。

熱力学の第三法則とエントロピーの値について

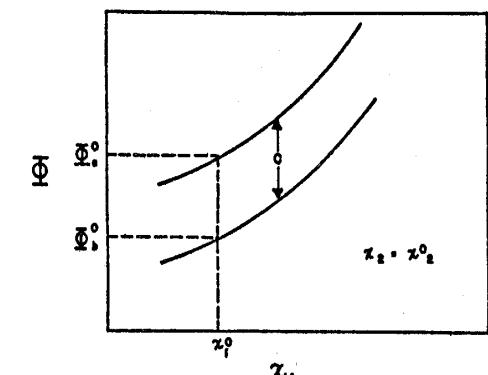
以上のポテンシャルの性質をグラフで示すと次のようになる。第1図において、関数のは標準 a で ϕ_a という値を持つが、 b という標準を使うと ϕ_b という値を持ち、その差が定数 c であることを示している。そして、 ϕ_a も ϕ_b も同じ物理的な意味を持っている。

以上の考察を熱力学に応用してみよう。単純な系で、圧力 P と温度 T だけで系の平衡状態を記述できる場合、ギップスの自由エネルギー G は、その系の体積 V とエントロピー S を用いて、次式の様になるのは、どの熱力学の教科書にも出てくることである。

$$dG = -S dT + V dP \quad (1)$$

この系を、温度一定の場合($dT=0$)を考えると、第1図中の x_1 が P 、 x_2 が T 、 ϕ が G に各々相当する。ある温度 T^0 (第1図中の x_2^0)、圧力 P^0 (第1図中の x_1^0)で、その系のギップスの自由エネルギーは G_a^0 ないし G_b^0 を持ちうることを示している。ここでギップスの自由エネルギーが状態関数であることを考えると、一つの系の与えられた状態に対し、 G が G_a^0 ないし G_b^0 になることは一見矛盾があるように思われる。しかし、ここでギップスの自由エネルギーがどのように、その系を記述しているのかを考察することによってこの矛盾は解ける。第1図中の2つの曲線 ϕ_a 、 ϕ_b は平行移動しただけであり、2つの標準 a と b による ϕ (つまり G)の差は常に定数 c だけである。したがって、ある与えられた x_1 (つまり P)に対してのは常に同じ傾きを持っている。この傾きが自由エネルギーの、この系への関与である。この例の場合には傾きは $(\partial\phi/\partial x_1)_{x_2}$ 、すなわち $(\partial G/\partial P)_T$ で、これは系の体積に等しい。この値は、標準によらず、一定の値を常に持つ。つまり、温度一定の場合、圧力の変化に対し、ギップスの自由エネルギーがいかに、変化するかが問題であり、ギップスの自由エネルギーの絶対値は、系の記述に全々意味がないことを示している。

熱力学には、同様なエネルギーが4つあり、その各々が前記のような式を持っている。この四つのエネルギーとは、内部エネルギー E 、エンタルピー H 、ヘルムホルツの自由エネルギー A 、と前記のギップスの自由エネルギーである。これらの4つのエネルギーとすべての変数の組み合わせにより得られる傾きの関数は、第1表の通りである。熱力学中のこの4つ



第1図 ポテンシャルのは x_1 の関数として表わされる。標準 a 及び標準 b により、2つの値を持ち得る。 x_1 のいかなる値に対して、 ϕ の標準の違いは、定数 c である。

石崎幸三

のエネルギーはポテンシャルである。一方エネルギーを偏微分して得られる(つまりエネルギーの傾き)関数はポテンシャルではない。エネルギーがポテンシャルであるというのは、別々な標準によって得られる、エネルギーの値が、グラフ上では、第1図のように平行移動した関係にある。これらのエネルギーの傾きは標準によらず、一義的に決められねばならない。エントロピーは、体積、圧力、温度と同様に、エネルギーの傾きであるので、一義的に値を決定しうる関数であり、ポテンシャルではない。したがって、前述の著名な本に、エントロピーがあたかも、ポテンシャルであるかのごとく書いているのは誤解を招くおそれがある。

以上述べた事柄の証明は以下の通りである。

§ 3. エネルギーから得られる傾きの関数はポテンシャルではない

ポテンシャルであるエネルギーの関数 ϕ (例えば E, H, A, G)は他の状態関数 x_1 及び x_2 (例えば P, V, T, S)と、別な状態関数 M 及び N (第1表の組み合わせにより決まり、 M, N も P, V, T, S のいずれかになる)を使い、一般に

$$d\phi = M dx_1 + N dx_2 \quad (2)$$

と書ける(この一つの例が第1式であり、これは偏微分方程式の成帯条件による)。ここで ϕ

表1. ポテンシャル ϕ と変数 x_1, x_2 のすべての可能な組み合わせを示す。その結果として各々1つの傾き: $(\partial\phi/\partial x_1)_{x_2}$ の関数がある事を表示している。

ϕ	x_1	x_2	$(\partial\phi/\partial x_1)_{x_2}$
E	S	V	T
E	V	S	$-P$
H	S	P	T
H	P	S	V
A	T	V	$-S$
A	V	T	$-P$
G	T	P	$-S$
G	P	T	V

熱力学の第三法則とエントロピーの値についてがポテンシャルであるのは、 ϕ を $(\phi + \text{定数})$ に変えても $d\phi$ が $d(\phi + \text{定数})$ と同値であることにより、一目瞭然である。一方もしも M がポテンシャルとするならば次式が成立する。

$$d\phi = (M+c) dx_1 + N dx_2 \quad (3)$$

ここで c は定数である。ある状態1から出発して、ある状態2に変化する場合を考え、第(2), (3)式を積分すると、次式が各々得られる。

$$\int_1^2 d\phi = \int_1^2 M dx_1 + \int_1^2 N dx_2 \quad (4)$$

$$\int_1^2 d\phi = \int_1^2 M dx_1 + \int_1^2 c dx_1 + \int_1^2 N dx_2 \quad (5)$$

ここで ϕ が状態関数であることも考慮しながら、第5式から第4式を引くと

$$\int_1^2 c dx_1 = 0 \quad (6)$$

が得られる。これが一般に成り立つためには、 c が常にゼロでなければならない。したがって M はポテンシャルではない。同様に N もポテンシャルではない。ここで M 又は N は P, V, T, S のいずれかであるので、 P, V, T, S はすべてポテンシャルではない。 E, H, A, G がポテンシャルであるというのは、色々な本に出ているが¹⁷⁾、統計力学を使わずに、古典熱力学だけでエントロピーがポテンシャルでないと言っている本は見かけない。むしろ前述のようにエントロピーがポテンシャルであると書いている本がたくさんある、熱力学を理解する上で、エントロピーがポテンシャルでないという概念は非常に重要である。

§ 4. 第三法則とエントロピーの値

熱力学の第三法則は、一般には他の法則からは導びかれないと¹⁸⁾信じられている。まず第三法則を他の熱力学の定理から導びき、つづいて、エントロピーの値について考えてみよう。

ここで少し熱力学の不等式について考えてみよう¹⁹⁾。最初に体積と圧力の関係について考えてみると、定温体積圧縮率がある。この係数 $-(\partial V / \partial P)_T / V$ は熱力学の不等式により、絶対に負にはなれない。もしも体積圧縮率が負である物体が存在すると、少し減圧することにより、その物体が小さくなる。その物体を含む全系としては、物体が系中に占る体積が減り、増々その物体への圧力が減り、それにより増々、その物体の体積が小さくなり、物体の体積がゼロになり、結果として、その物体は存在しないことになる。したがって、体積は圧力の単調減少関数であり、体積は負になりえないでの、圧力が無限に大きくなるにともない、体積はゼロに近づく。

石崎幸三

これとよく似た関係が温度とエントロピーの間にある。この関係を考える前に、温度について少し考えてみよう。自然界を表現する場合、温度(T)よりも、その逆数($\tau = 1/T$)の方がうまく自然を表現している様である。熱力学の第二法則をカラセオドーリの方法で表現するとき、パッフの形(Pfaffian)の解を求めるために必然的に現われる積分因子は τ の形だし、又ボルツマンの公式も τ の形である。ただし本質的には、温度を T で表現しようがその逆数の τ で表現しようが同等である。体積圧縮率の場合と平行して考えを進めるため、 τ の方が解りやすいだけである。ここで等圧比熱 C を考えると、以下の通りに書ける。

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\tau \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right)_P \quad (7)$$

体積圧縮率と同様に、熱力学の不等式により C は負にはなれない¹⁹⁾。もしもその物体があるとすれば、その物体から熱を取ることにより温度が上ることになり、これは、第二法則に反する。したがってエントロピーは τ の単調減少関数(T の単調増加関数)である。又第二法則により、エントロピーも τ も常に負にはなれないので、「 τ が無限に大きくなるにつれ、エントロピーは常にゼロに近づく」ということが言える。すなわちこれが熱力学の第三法則である。ここで、第三法則を導びくのに、他の基本法則から完全に導びき得ることが明らかになった。

したがって「圧力が無限に大きくなるとき、すべての系の体積がゼロになる。」というのと、同様に「 τ が無限に大きくなるにつれ(すなわち T が無限にゼロに近づく)、すべての系のエントロピーがゼロになる。」ということが成立する。ここで非常に重要なのは、体積を測定するのに、体積がゼロの状態を定義しなくても、値を求められるのと同様に、エントロピーも、エントロピーがゼロの状態を定義しなくても、エントロピーの値を求められる可能性を示している。温度が低くなるにつれ、平衡に達する時間が長くなり、低温での熱力学の係数の測定は難かしくなるので、エントロピーの値が、エントロピーのゼロの状態を定義しなくとも測定でき得る(つまり第三法則がなくても測定でき得る)ということは非常に重要なことである。

ここで具体的にエントロピーを求める方法については、1901年に、すでにリューイス^{20), 21)}がエントロピーを $-(\partial RT \ln \phi / \partial T)_P$, ϕ はフィガシティーとして別な観点から求めている。ただ残念なことに、エントロピーの値がポテンシャルであると誤解して、「このエントロピーの値は一般には正しくない」と彼自身が結論している。しかし、彼の例はすべて正しく求められているし、エントロピーがポテンシャルではないことが、ここで証明された以上、この式についてもっと考慮すべきであろう。

熱力学の第三法則とエントロピーの値について

§5. 結論

エントロピーがポテンシャルでないことを示すと同時に、第三法則がなくても、エントロピーの値を求めることが出来ることを示した。又、第三法則は他の基本的定理から、第二法則を使って導びくことが出来ることを示した。

文獻

- 1) W. Nernst: Nachr. Kgl. Ges. Wiss., Göttingen Math.-physik. kl., 1 (1906).
- 2) 例えれば以下の本を見よ、菅原忠「低温物理」岩波書店(1965) pp. 5—6, 又は、菅原忠, 他編「低温の物理」第一章, 碓井恒丸, 朝倉書店(1969) pp. 11—12.
- 3) P. W. ブリッジマン, 村田良夫訳「熱とエントロピー」東京図書(1973) p. 112.
- 4) 久保亮五「統計力学」共立全書(1952) p. 149.
- 5) J. Keistin: *A Course in Thermodynamics*, Vol. II, Blaisdell Pub. Co. (1968) P. 149.
- 6) T. L. Hill: *Introduction to Stat. Thermodynamics*, Addison-Wesley (1960) pp. 50—51.
- 7) R. H. Fowler: *Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press (1966) p. 229, p. 231.
- 8) M. Plank: *Treatment on Thermodynamics*, Dover (1945) pp. 272—273.
- 9) A. B. Pippard: *The Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press (1966) p. 50.
- 10) E. Fermi: *Thermodynamics*, Prentice-Hall (1937) p. 139.
- 11) R. A. Swalin: *Thermodynamics for Solids*, John Wiley (1972) p. 54.
- 12) K. Denbigh: *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge Univ. Press (1971) 3rd. ed. p. 417.
- 13) W. F. Sheehan: *Physical Chemistry*, Prentice-Hall (1961) p. 202.
- 14) J. Kwsttin & J. R. Dorfman: *A Course in Statistical Thermo.*, Academic Press (1971) p. 15.
- 15) J. G. Aston & J. J. Fritz: *Thermodynamics and Stat. Thermo.*, John Wiley (1959) p. 332.
- 16) G. Weinreich: *Fundamental Thermodynamics*, Addison-Wesley (1968) p. 210.
- 17) 例ええばエリ・ランダウ, イエーリッシュ, 小林秋男他訳, 「統計物理学」第2版, 上, 岩波書店(1966) pp. 59—62.
- 18) 例えば, J. Wilks: *The Third Law of Thermo.*, in 'Physical Chemistry, An Advanoed Treatise', W. Jost ed., Academic Press (1971) Vol. 1, Chap. 6.
- 19) 例えば, 前記 17) の pp. 77—81.
- 20) G. N. Lewis, Proc. Am. Acad., 37, 47—69 (1901).

石崎幸三

- 21) G. N. Lewis, Z. Physik-Chem., 38, 205–226 (1901).