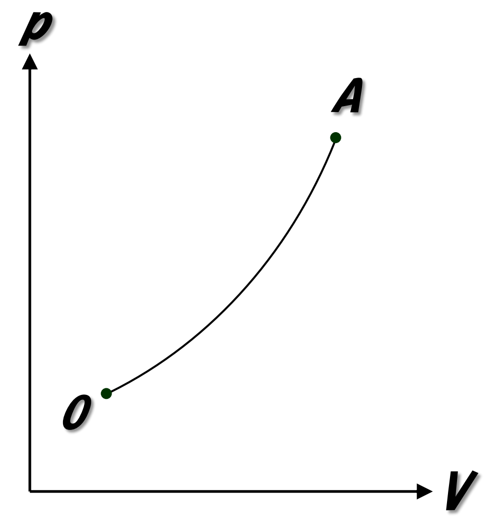
第Ⅷ章　エントロピー定数



30. ネルンストの定理（熱力学第三法則）

$$S(A)=\int_O^A \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = S(A)-S(O)$$

任意性

熱力学第三法則はこの任意性を排除する

【熱力学第三法則】－経験則－

●絶対零度における系のエントロピーは，つねにゼロにとることができる

●絶対零度では系の可能な全ての状態は同一のエントロピーをもつ

●いかなる方法でも絶対零度に到達することはできない

$$S(A)=\int_{T=0}^A \frac{\mathrm{d}'Q}{T} \qquad (192)$$

$$S = k \log \pi = k \log g$$

π：系の取りうる確率
g：系の多重度，状態の数

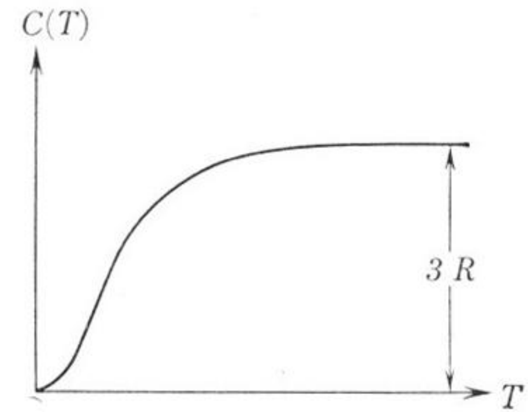
$$S(T=0) = 0 = k \log g \quad \rightarrow \quad g = 1$$

●絶対零度における系の熱力学的状態には，ただ一つの力学的状態，すなわち（系の与えられた結晶構造，あるいは集合状態と両立する範囲で）最低のエネルギーをもつ力学的状態が対応する

31. ネルンストの定理の固体への適用

●圧力一定で，固体を加熱するとき，その熱容量(比熱)を $C(T)$ とすると

$$\mathrm{d}'Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V = C(T)\mathrm{d}T$$



$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}'Q}{T} = \frac{C(T)}{T}\mathrm{d}T$$

$$S = \int_0^T \frac{C(T)}{T}\mathrm{d}T \qquad (193)$$

もし，絶対零度で熱容量 $C(0)$ がゼロでなければ，積分(193)は下限で発散する

$$C(0) = 0 \qquad (194)$$

この結果は固体の比熱の実験結果と一致する

●熱力学第三法則によれば，絶対零度に近づくとき，熱容量はゼロに近づく

$$C_x = \left(\frac{\mathrm{d}'Q}{\mathrm{d}T} \right)_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x$$

$$S(T) = S(0) + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x T + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_x T^2 + \cdots$$

$$= S(0) + C_x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_x T^2 + \cdots$$

$$\lim_{T \to 0} S(T) = \lim_{T \to 0} \left\{ S(0) + C_x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_x T^2 + \cdots \right\}$$

$$S(0) = S(0) + C_x$$

$$\Downarrow$$

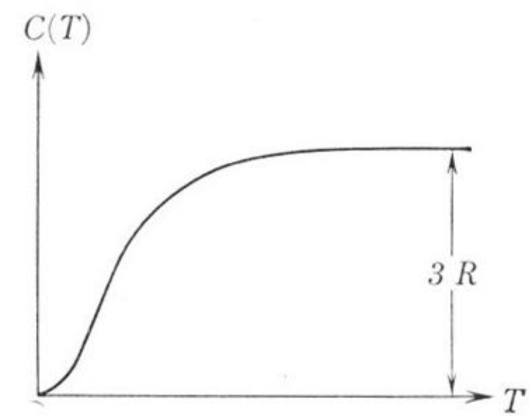
$C_x = 0$ → **理想気体の比熱が一定であることが絶対零度では成り立たない**

●デュロン＝プティの法則(1819年)

すべての固体元素は室温において(デバイ温度より十分大きければ)
同一のモル比熱をもち，その値は3Rに等しい

デバイは量子論に基づいて次の式を導いた （固体内の原子は平衡点の
付近で微小振動を行い，この振動の解析から比熱をもとめた）

$$C(T) = 3RD\left(\frac{T}{\Theta}\right) \qquad (195)$$



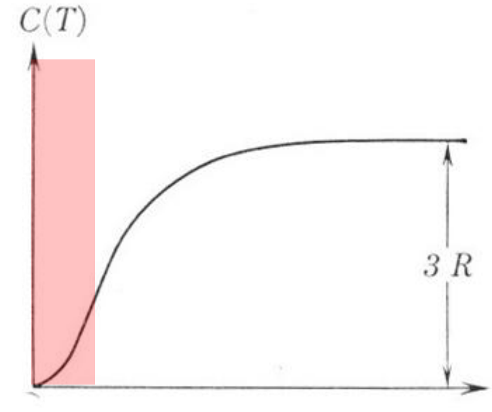
Θ： デバイ温度(物質固有)

$$D(\xi) = 12\xi^3 \int_0^{1/\xi} \frac{x^3}{e^x - 1}\,\mathrm{d}x - \frac{3/\xi}{e^{1/\xi} - 1} \qquad (196)$$

↓

$$\xi = \frac{T}{\Theta} \to 0 \qquad D(\xi) \to 12\xi^3 \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1}\,\mathrm{d}x = \frac{4\pi^4}{5}\xi^3 \qquad (197)$$

$$C(T)=\frac{12\pi^4}{5}\frac{R}{\Theta^3}T^3+\cdots \qquad (198)$$



固体の比熱は低温では T^3 に比例する

● 1モルの固体のエントロピー

$$S=\int_0^T\frac{C(T)}{T}\mathrm{d}T=3R\int_0^T D\left(\frac{T}{\Theta}\right)\frac{\mathrm{d}T}{T}=3R\int_0^{T/\Theta}D(\xi)\frac{\mathrm{d}\xi}{\xi} \qquad (199)$$

$$S=3R\left\{12\int_0^{T/\Theta}\xi^2 d\xi\int_0^{1/\xi}\frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x-1}-3\int_0^{T/\Theta}\frac{1/\xi^2\mathrm{d}\xi}{e^{1/\xi}-1}\right\}$$

$$12\int_0^{T/\Theta}\xi^2\mathrm{d}\xi\int_0^{1/\xi}\frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x-1}=12\int_0^{T/\Theta}\xi^2F(\xi)\mathrm{d}\xi \qquad F(\xi)=\int_0^{1/\xi}\frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x-1}$$

$$=\frac{12}{3}\left[\xi^3F(\xi)\right]_0^{T/\Theta}+\frac{12}{3}\int_0^{T/\Theta}\frac{\xi^3\xi^{-3}}{e^{1/\xi}-1}\frac{\mathrm{d}\xi}{\xi^2}\quad=4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x-1}+4\int_0^{T/\Theta}\frac{\mathrm{d}\xi/\xi^2}{e^{1/\xi}-1}$$

$$S=3R\left\{4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3\mathrm{d}x}{e^x-1}+\int_0^{T/\Theta}\frac{\mathrm{d}\xi/\xi^2}{e^{1/\xi}-1}\right\}$$

$$S = 3R\left\{4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{e^x - 1} + \int_0^{T/\Theta} \frac{\mathrm{d}\xi/\xi^2}{e^{1/\xi} - 1}\right\}$$

$$\int_0^{T/\Theta} \frac{\mathrm{d}\xi/\xi^2}{e^{1/\xi} - 1} = \left[-\log(1 - e^{-1/\xi})\right]_0^{T/\Theta} = -\log(1 - e^{-\Theta/T})$$

$$S = 3R\left\{4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{e^x - 1} - \log(1 - e^{-\Theta/T})\right\}$$

$T >> \Theta$

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{e^x - 1} = \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{\left(1 + x + x^2/2! + \cdots\right) - 1} \approx \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3 \mathrm{d}x}{x} = \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3$$

$$\log(1 - e^{-\Theta/T}) = \log\left[1 - \left\{1 - \left(\frac{\Theta}{T}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - \cdots\right\}\right] = \log\left\{\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - \cdots\right\} \approx \log\left(\frac{\Theta}{T}\right)$$

$$S = 3R\left\{4\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 - \log\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right\} + \cdots = 4R - 3R\log\left(\frac{\Theta}{T}\right) + \cdots$$

$$= 3R\log T + 4R - 3R\log\Theta + \cdots \qquad \textbf{(200)}$$

$$C(T) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = T\left(3R\frac{1}{T}\right) = 3R \qquad T >> \Theta$$

(197)式の積分の求め方

$$G=\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}\mathrm{d}x$$

$$=\int_0^\infty \sum_{r=1}^\infty x^3 e^{-rx}\mathrm{d}x=\sum_{r=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-rx}\mathrm{d}x$$

$$\frac{x^3}{e^x-1}=\frac{x^3}{e^x}\frac{1}{1-e^{-x}}=\frac{x^3}{e^x}\left(1+e^{-x}+e^{-2x}+\cdots\right)$$

$$=x^3\left(e^{-x}+e^{-2x}+e^{-3x}+\cdots\right)$$

$$=\sum_{r=1}^\infty x^3 e^{-rx}$$

$$\int_0^\infty x^3 e^{-rx}\mathrm{d}x=\left[\frac{x^3 e^{-rx}}{-r}\right]_0^\infty+\frac{3}{r}\int_0^\infty x^2 e^{-rx}\mathrm{d}x$$

$$=\frac{3}{r}\left\{\left[\frac{x^2 e^{-rx}}{-r}\right]_0^\infty+\frac{2}{r}\int_0^\infty x e^{-rx}\mathrm{d}x\right\}=\frac{3!}{r^3}\int_0^\infty e^{-rx}\mathrm{d}x=\frac{3!}{r^3}\left[\frac{e^{-rx}}{-r}\right]_0^\infty=\frac{3!}{r^4}$$

$$G=\sum_{r=1}^\infty \frac{3!}{r^4}=3!\frac{\pi^4}{90}=\frac{\pi^4}{15}$$

●固体の結晶系の変換－灰色スズ→白色スズ－

転移温度 T_0:292 K

$T < T_0$ ： 灰色スズ（斜方晶, 半導体）

$T > T_0$ ： 白色スズ（正方晶, 金属）

固体の結晶系の変換は固体の融解に類似

・灰色スズ→白色スズ：熱を吸収 532 cal/モル

・転移温度以下でも白色スズが不安定な形で存在可能

・ $T < T_0$：白色スズ→灰色スズへの変換は不可逆過程

・ $T = T_0$：白色スズ⇔灰色スズへの変換は可逆過程

$S_1(T_0)$: 灰色スズ1モルのエントロピー

$S_2(T_0)$: 白色スズ1モルのエントロピー

・$T = T_0$での灰色スズ→白色スズへの可逆等温過程

$$S_2(T_0) - S_1(T_0) = \int_{\text{灰}}^{\text{白}} \frac{\mathrm{d}'Q}{T_0} = \frac{Q}{T_0} \qquad (201)$$

(193)より

$$S_1(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} \mathrm{d}T \qquad S_2(T_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} \mathrm{d}T \qquad (202)$$

(201)より

$$Q = T_0 \left\{ \int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} \mathrm{d}T - \int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} \mathrm{d}T \right\} \qquad (203)$$

この式は転移熱Qを転移温度T_0と比熱で表す式

$$\int_0^{T_0} \frac{C_2(T)}{T} \mathrm{d}T = 12.30\ cal/\deg$$

$$\int_0^{T_0} \frac{C_1(T)}{T} \mathrm{d}T = 10.53\ cal/\deg$$

実験値より数値的に計算

$$T_0 = 292\ K$$

$$Q = 292 \times (12.30 - 10.53) = 517\, cal$$

実験値535 calとよく一致 ➡ ネルンストの定理を支持する強い根拠

32. 気体のエントロピー定数

理想気体1モルのエントロピー(86)式より

$$S = C_V \log T + R \log V + a$$

$a:$ エントロピー定数

$$\lim_{T \to 0} S(T) \to -\infty$$

→ $a:$ 無限大？

↓

C_V が定数であることが原因

●サッカー=テトロードの式(サックール=テトロードの式)－単原子気体のエントロピー

$$S = R\left\{\frac{3}{2}\log T + \log V + \log\frac{(2\pi MR)^{3/2}\omega e^{5/2}}{h^3 A^4}\right\} \qquad (204)$$

M：分子量
h：プランク定数
A：アボガドロ定数
ω：小さい整数(原子の基底状態の統計的ウェイト)

(86)式より

$$a = R\log\frac{(2\pi MR)^{3/2}\omega e^{5/2}}{h^3 A^4}$$

$$= R\left(\frac{3}{2}\log(2\pi R) + \frac{5}{2}\log e - \log h - 4\log A + \frac{3}{2}\log M + \log\omega\right)$$

$$= R\left(-5.65 + \frac{3}{2}\log M + \log\omega\right) \qquad (205)$$

(87)に対応する形は $S = C_p \log T - R\log p + a + R\log R$

$$S = R\left\{\frac{5}{2}\log T - \log p + \log\frac{(2\pi M)^{3/2} R^{5/2}\omega e^{5/2}}{h^3 A^4}\right\} \qquad (206)$$

●単原子物質の蒸気圧－固体→蒸気－

$$S_{蒸気} - S_{固体} = \frac{\Lambda}{T}$$

Λ： **1モル当たりの外界から吸収する熱量，気化熱**

固体と気体のエントロピーの近似式(200)式，(206)式より，

$$S = 3R\log T + 4R - 3R\log\Theta + \cdots$$

$$S = R\left\{\frac{5}{2}\log T - \log p + \log\frac{(2\pi M)^{3/2}R^{5/2}\omega e^{5/2}}{h^3A^4}\right\}$$

$$R\left\{\frac{5}{2}\log T - \log p + \log\frac{(2\pi M)^{3/2}R^{5/2}\omega e^{5/2}}{h^3A^4}\right\} - 3R\log T - 4R + 3R\log\Theta = \frac{\Lambda}{T}$$

$$p = \frac{(2\pi M)^{3/2}R^{5/2}\omega}{e^{3/2}h^3A^4}\frac{1}{\sqrt{T}}e^{-\frac{\Lambda}{RT}} \qquad \textbf{(207)}$$

$$p = const\cdot e^{-\frac{\lambda M}{RT}} \qquad \textbf{(98)}$$

●単原子物質の蒸気圧－Hg：液体→蒸気－

Hgの沸点：630 K（飽和蒸気圧：1気圧@630 K）

630 K, 1気圧でのHgが蒸発するときのエントロピー

■サッカー＝テトロードの式より

$$S = 191 \times 10^{7}$$ **(206)式より**

■絶対零度における固体水銀から出発してエントロピーを計算　（193）式より

$$S_{固体}(243.2K) = \int_{0}^{243.2} \frac{C(T)}{T}\,\mathrm{d}T$$ **融点** $:243.2K$

$$= 59.9 \times 10^{7}$$ **0～融点**

$$S_{液体}(243.2K) = 59.9 \times 10^{7} + 9.9 \times 10^{7}(融解熱) = 69.8 \times 10^{7}$$ **0～融点（液体）**

$$S_{液体}(630K) - S_{液体}(243.2K) = \int_{243.2}^{630} \frac{C_{液}(T)}{T}\,\mathrm{d}T$$ **融点→沸点**

$$S_{液体}(630\,K) = 69.8 \times 10^{7} + 26.2 \times 10^{7} = 96.0 \times 10^{7}$$ **0～沸点（液体）**

$$S_{液体\to蒸気}(630K) = \frac{59300 \times 10^{7}(気化熱)}{630} = 94 \times 10^{7}$$ **沸点（液体→蒸気）**

$$S = 96\times10^{7} + 94\times10^{7} = 190\times10^{7}$$

サッカー＝テトロードの式より計算した値 $S = 191\times10^{7}$ とほぼ等しい

↓

・単原子気体のエントロピーの式に対する実験的証明とみることができる

・同様の計算がアルゴンと炭素に対しても行われ，
満足できる一致が見出されている