



言葉の玉手箱

キーワード解説

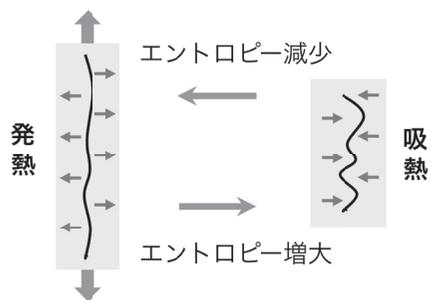
内部エネルギー U とエンタルピー H 物質が熱 q を貰った結果として、その体積が dV だけ膨張することを考える。加えた熱がすべて内部エネルギー U の増加になるわけではない。膨張にともない外圧 p に抗してなした仕事 pdV の分だけ少ないのである。そこで、加えられた熱量を記録しておく量が欲しい。それがエンタルピー $H = U + pV$ である。逆に、外圧をわずかに高めると、外部から仕事をされて、熱量は戻ってくる。たとえば言う、一定圧力のもとで、内部エネルギー U は手元の現金、 pV 項は銀行預金、エンタルピーは全財産である。 pV は手元にないが、いつでも戻せる当座預金である。

エントロピーの絶対値と熱力学第3法則 熱力学第2法則（エントロピー増大則）ではエントロピーの変化分だけが定義される。ネルンストはいろんな熱平衡状態の間のエントロピー変化を測定して、低温になるとエントロピー変化がどんどん小さくなることを発見した。それで絶対温度ゼロ度ではエントロピーは一定値になると考えた（1906）。その一定値をゼロとすれば、各化学物質のエントロピーの絶対値が決まる。これを熱力学第3法則と呼ぶ。 $T = 0\text{K}$ において、ボルツマンの式 $S = k_B \ln W$ の状態の数 W は最小の1となる。これを理解するには量子力学が必要となる。原子分子の位置や運動量が連続変数であるならば、どのようにして W を数えるのかという問いに答えるのが不確定性原理だからだ。これらの結果として、例えば水の 25°C 常圧（1000 hPa）下のエントロピーは、1グラムあたり 3.882 J/gK という明確な数値として与えられる。

水素結合 酸素原子と水素原子が結合して水分子を作ると、電子雲の偏りによって、酸素は少しマイナスに、水素はプラスに電荷をもつことになる。

水素原子は1個しか電子をもたないので、水素原子核は少しばかり露出気味になる。そこに別の水分子が近づくと、分子間で正負の電荷が引き合って、分子間化学結合ができる。これを水素結合という。静電気力ではあるが、もともとの酸素-水素化学結合があるので、水素結合は強い方向性をもつ。そのため、2つの水分子の間に水素結合ができると、第3の水分子がやってこれる場所が決まってしまう、密に充填できない。液体の水の体積が 4°C 以下で大きくなってゆくこと、氷が水に浮き、さらに疎水性相互作用などの性質にも水素結合が関与している。

力学熱量効果と磁気熱量効果 ゴムに張力を掛けると温度が上がる。これはエントロピーを伸介にして変形と温度が結びつくことから起こる。磁気エントロピーを伸介にして磁場が温度と結びつくこともあり、その結果、磁気熱量効果が生じる。これは断熱消磁法で極低温を作り出す原理である。電気分極を担う分子の動きに関連するエントロピーは電気熱量効果を生む。異方性のある結晶では電場によって結晶を歪ませ、外力によって電気分極を生じさせることができる。磁気系では磁歪がこれに当たる。このように固体の熱力学では外場に直接に結びつかない性質が応答する場合があります。エントロピーを通して考えると理解しやすいこともある。



（松尾隆祐：物理化学）