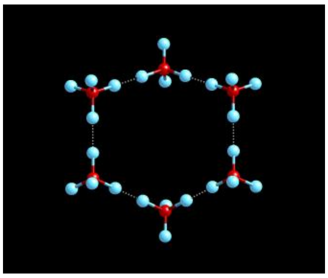
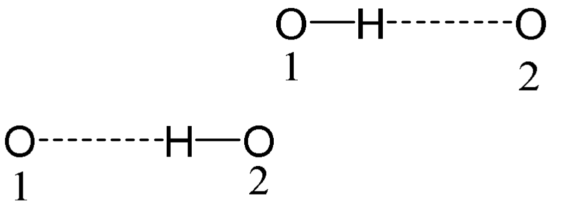
残余エントロピー

5.1 で見たように、エントロピーは考えている状態を実現できる場合の数 W を使って $S=k\ln W$ と表される。従って、完全に乱れのない結晶（完全結晶）ではエントロピーはゼロになる。このような状態は絶対零度でのみ実現され、温度の上昇につれて外部から加えられた熱は原子の運動に基づくエネルギーとなるため、個々の原子の運動状態が取り得る場合の数の上昇に応じてエントロピーも増大していく。逆に言うと、ガラスのように原子が規則正しく並んでいない非晶質固体や、格子欠陥のある結晶、例題 3 で見たような分子の配列の仕方が 2 通り以上可能な結晶の場合には、原子や分子の配列に乱雑さ（すなわち場合の数 W が 1 より大きくなること）が生まれ、絶対零度であってもエントロピーがゼロにならない。このように絶対零度でも存在するエントロピーを残余エントロピーと呼ぶ。



図(a) 常圧氷の結晶構造



図(b) 氷中の隣接する水分子間における可能な水素原子の配置

例えば、氷の結晶について考えてみよう。上の図(a)は常圧の氷の結晶の一部を抜き出した図である。図中の赤い球が酸素原子、水色の球が水素原子を表している。酸素原子の周りに 4 つの水素原子があるように見えるが、これは実際には図(b)のように酸素原子 1 と隣の酸素原子 2 との間に水素結合を作っており、どちらの酸素原子に直接結合しているかは 1/2 の確率で決まるので、それぞれの位置に水素原子 1/2 個ずつを示しているため、酸素原子 1 個の周りに 4 か所の水素原子が存在しているように見えているのである。この水素原子の位置の乱れは、通常の方法で冷却しただけでは絶対零度でも消えることなく残ったままである。以下では氷の結晶の残余エントロピーを求めてみよう。

1 mol の水 H_2O に含まれる水素原子の数は 2 mol = $2N_A$ 個（N_A はアボガドロ数）となる。1 個の水素原子につき 2 か所の配置が可能なので、すべての水素原子に対する可能な配置の数は 2^{2N_A} か所となる。ただし、各水素原子は完全に独立に 2 つの場所のうちのどちらの配置でも取れるわけではなく、H_2O という分子の形を保つためには必ず 1 個の酸素原子に、隣接する 4 個の水素原子のうち 2 個の水素原子だけが直接結合していないといけないという制約があるので、すべての場合の数は、

$$W = \left(\frac{{}_4\mathrm{C}_2}{2^4} \right)^{N_\mathrm{A}} \left(2^{2N_\mathrm{A}} \right) = \left(\frac{6}{16} \right)^{N_\mathrm{A}} \left(2^{2N_\mathrm{A}} \right) = \left(\frac{3}{2} \right)^{N_A}$$

となる。従って、氷の残余エントロピーは

$$S = k \ln W = k \ln \left(\frac{3}{2} \right)^{N_A} = N_\mathrm{A} k \ln \left(\frac{3}{2} \right) = R \ln \left(\frac{3}{2} \right) = 3.37\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

となる。