７．ネルンストの熱定理――熱力学の第３法則――

ここで、ネルンストの熱定理が導入されるに至った背景について触れておく。まず熱力学ポテンシャルの再検討から始めよう。

エントロピーS：　$dS \geqq \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \sum_j \frac{\mu_j}{T}dN_j$　（7－1）

内部エネルギーE：　$dE \leqq TdS - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$　（7－2）

エンタルピーH：　$dH \leqq TdS + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$　（7－3）

自由エネルギーF：　$dF \leqq -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$　（7－4）

自由エンタルピーG：　$dG \leqq -SdT + Vdp + \sum_j \mu_j dN_j$　（7－5）

グランドポテンシャルΩ：　$d\Omega \leqq -SdT - pdV - \sum_j N_j d\mu_j$　（7－6）

エントロピーSの絶対値について、これまで漠然とした形でしか述べてこなかった。実用上は殆どエントロピーの差が問題になるのだが、F, G, Ωについては微小変位を表す式中にSそのものが現れている。エントロピーの定義式は（7－1）だから、Sには任意の積分定数が含まれることになる。その結果$dF, dG, d\Omega$の値が不定になり、したがって温度の異なる状態や化学平衡の条件を立てたりする場合に不都合が生じる。

こうしてエントロピーの絶対値を求める問題がおきてくる。この問題を定理として最初に述べたのがネルンストで、後にプランクによって、以下に示す形で最終的な表現が与えられた。

> “温度が絶対零度に近づくと共にエントロピーは圧力にも、どんな相にあるか等にもよらない一定値$S_0 = 0$に近づく。”

この定理がいかにして導かれたのかを、次に見ていく。自由エネルギーの定義式より

$$F = E - TS \qquad (7-7)$$

であり、また（6－7）より

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

だから、この両式をあわせて

$$F = E + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\text{，あるいは}F - E = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{（7－8）}$$

を得る。マクロな視点でみれば$T = 0$において$\lim_{T\to 0} E = 0$だから、これより$\lim_{T\to 0} F = 0$となる。今の場合、絶対零度付近のことが問題になっているので、FおよびEの代わりに（値“ゼロ”からの微小な変位という意味で）ΔFおよびΔEを用いる。すると（7－8）は次のようになる。

$$\Delta F - \Delta E = T\left(\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F)\right)_V \qquad \text{（7－9）}$$

上式において、絶対零度付近ではTに対するΔFの変化率は、きわめて小さいと予想される。（ある一定の、極めて低いエネルギーレベルΔFに凝縮してしまう、という意味である。）もしこの予想が正しければ、ΔFとΔEはTに対して漸近的にも等しいと考えられる。つまり

$$\lim_{T\to 0}\frac{d}{dT}(\Delta F) = \lim_{T\to 0}\frac{d}{dT}(\Delta E) \qquad \text{（7－10）}$$

でなければならない。

ここで（7－7）より、今の想定した状況に合わせて

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

と書けるから、これを（7－10）に代入して

$$\lim_{T\to 0}\frac{d}{dT}(\Delta E - T\Delta S) = \lim_{T\to 0}\left\{\frac{d}{dT}(\Delta E) - \Delta S - T\frac{d}{dT}(\Delta S)\right\} = \lim_{T\to 0}\frac{d}{dT}(\Delta E)$$

$$\text{※}\quad \lim_{T\to 0}\{\Delta S\} = -\lim_{T\to 0}\left\{T\frac{d}{dT}(\Delta S)\right\}$$

を得る。この式が成立するためには、絶対零度付近（$T \to 0$）で

$$\Delta S \to 0\text{，すなわち}\quad S \to S_0 = 0$$

とならなければならない。こうしてネルンストの熱定理が導出される。

次にこの定理の適用例をいくつか調べる。ここでは単位モル当たりで考えるので、小文字のs, v等を用いる。

（1）マクスウェルの関係式（6－8）より

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p \qquad (7-11)$$

またネルンストの熱定理によれば、絶対零度付近で極限値$s_0 = 0$はpの変化に左右されない。したがって上式左辺はゼロになる。一方、定圧膨張率αは

$$\alpha = \frac{1}{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial \mathrm{v}}{\partial T}\right)_p$$

で表される。これと（7－11）より、$T \to 0$で定圧膨張率αは0になることが分かる。

（2）定積比熱および定圧比熱について考察する。

$$c_{\mathrm{v}} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} \text{ より } \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} = \frac{c_{\mathrm{v}}}{T} \quad , \quad c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \text{ より } \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}$$

この両式を積分して次式を得る。

$$\int_0^T \frac{c_{\mathrm{v}}}{T} dT = \int_0^T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{\mathrm{v}} dT = s(\mathrm{v}, T) \qquad (7-12)$$

$$\int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_0^T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT = s(p, T) \qquad (7-13)$$

c_{v}に関する積分（7－12）では、vおよびTからなる関数を得る。同じくc_pに関する積分（7－13）では、pおよびTからなる関数を得る。

（7－12）及び（7－13）の右辺について：

絶対零度付近において極限値s_0は、vおよびpによらない一定値をとる筈だが、この点両式はネルンストの定理に反するように見える。

（7－12）及び（7－13）の左辺について：

絶対零度付近においても$c_{\mathrm{v}} \neq 0$及び$c_p \neq 0$であれば、両積分は下限値$T = 0$で発散してしまう。ネルンストの定理によれば$T \to 0$で$s \to s_0 = 0$となる筈だから、この点でも両式は矛盾しているように見える。

これらの矛盾を起こすことなく（7－12），（7－13）が成立するためには、c_{v}とc_pがともに$T \to 0$でゼロになる必要がある。このことは後に、実験によってその正しさが証明された。

（３）断熱消磁法による気体の冷却

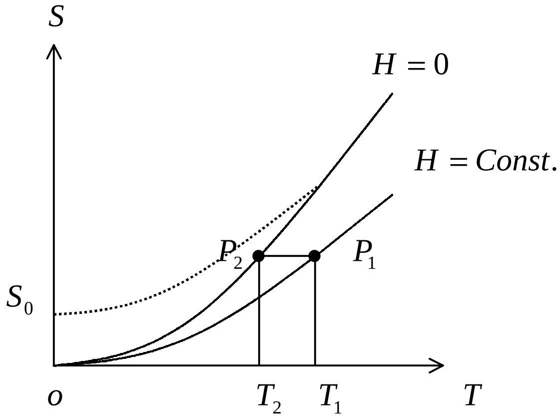

図７－１．断熱消磁法のＳ-Ｔ状態曲線

与えられた磁場 H によって磁化された物質の $S-T$ 状態曲線を図 ７－１ に示す。$H=const.$ の状態曲線について考えると、この曲線は原点 O から出発して T が増えるとともに、磁場により揃えられていた磁気双極子の配向が乱れていくため、曲線は上昇する。図には $H=0$ の状態曲線も示しているが、この場合は磁気的な配向秩序が全くないため、曲線は全体にわたり $H=const.$ のものより上にある。しかしネルンストの熱定理により $H=0$ の状態曲線も、$T=0$ では原点 O に入ることになる。

いま磁化された初期状態 P_1 から出発して断熱的に（すなわち $S=const.$ の水平線に沿って）消磁された状態 P_2 へ移るものとする。エントロピー S は一定だが、消磁されることにより磁気双極子の配向の乱れは増加する。この乱れの増加を補償する形で、温度は T_1 から T_2 へと低下する。このあと点 P_2 から出発して磁化・消磁をくり返せば、いくらでも漸近的に絶対零度へ近づけるが、決して絶対零度に到達することはできない。

仮に絶対零度付近においてネルンストの熱定理が成り立たず、$H=0$ の $S-T$ 状態曲線が、$T=0$ の極限で $S_0>0$ であったとしよう（図７－１の点線部分）。この時は初期状態を適当に選べば、たった１度の操作で温度 $T=0$ が得られてしまう。これが事実に反することは明らかである。

以上のことより、ネルンストの熱定理から次の帰結が導かれる。
「絶対零度は有限な過程によっては決して到達できず、ただ漸近的に近づけるだけである。」