

熱力学第三法則

★ ボルツマンの式

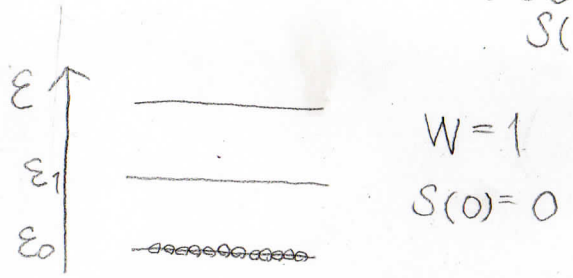
$$dS = k_B d(\ln W)$$

S : エントロピー
 k_B : ボルツマン定数
 W : 与える微視的状態の数

OKからTまで定積分

$$S = k_B \ln[W(T)] - k_B \ln[W(0)]$$

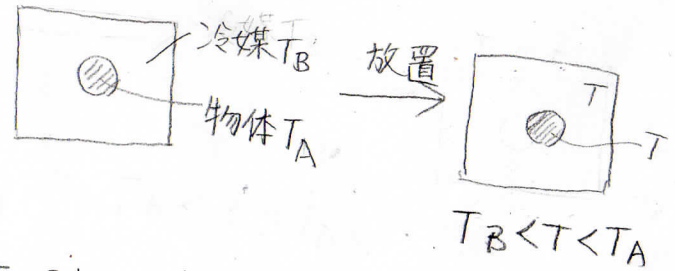
$S(0) = ?$



★ ネルンストの熱定理

絶対零度までの冷却
代表的な冷媒

- 氷 (0°C), ドライアイス (-78.5°C)
- 液体窒素 (-196°C)

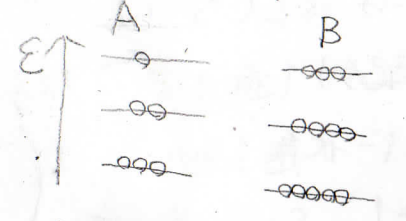


$T = 0K$ を代入すると $T_B < 0K$
ありえないため、絶対零度に到達することもできない

ある化学反応

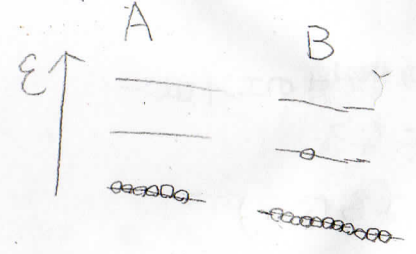


・ 十分高い温度



・ W 増加
・ S 増大

・ 0K 近傍



・ S はほとんど変化なし

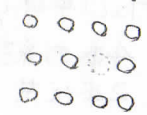
$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

ネルンストの熱定理
関与する物質がすべて秩序化している場合、
いかなる物理的、化学的変化に伴う
エントロピー変化も $T \rightarrow 0$ で 0 に近づく。

秩序化していない例
・ 気体、液体



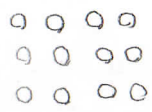
・ 不完全結晶 (欠損のある結晶)



☆ 熱力学第三法則

秩序化している例

完全結晶 (実際には存在しない)



分子配列 1通り

エネルギー状態 1通り

$$W=1, S=0$$

← 格子欠損は必ずある

(物体としての表面)
点欠損

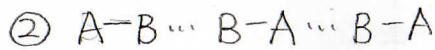
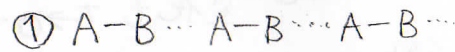
熱力学第三法則

完全結晶となるすべての物質のエントロピーは、 $T=0$ において0になる。

($\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$)。物質によらない

☆ $W(0) > 1$ となる例

• 並び方にエネルギー差がない結晶

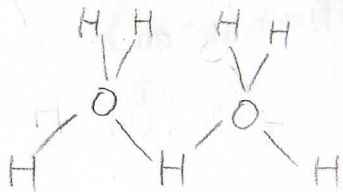


縮退



$$\Delta E_{12} = E_{BB} - E_{AB} \sim 0$$

• 水素結合と共有結合が共存する結晶



H_2O 中の O 原子について

4本の結合のうち

2本は共有結合

2本は水素結合

温度を上げては決まらない

$$S(0) = 3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

残余エントロピー