

3.7 Tieftemperaturverhalten

Tiefe Temp. \rightarrow Quanteneffekte:

- abzählbare Mikrozustände, endliche Energiedifferenzen zwischen Grund- und 1. angeregtem Zustand
- Ununterscheidbarkeit qm. Teilchen
- Quantendynamik (Tunneleffekt)

3. Hauptsatz (Nernst-Theorem, 1906; Planck):

$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ für einfache, kondensierte Systeme

Beweis in der statist. Thermodynamik:

Wahrscheinl. für Mikrozustand:

$$P_n = \exp(\gamma - \beta \bar{E}_n) \quad \text{kanon.}$$

Wahsch. für Energie E_n (g_n -fach entartet)
↑ diskrete qm. Energieniveaus

$$P_n(E_n) = g_n \exp(\gamma - \beta E_n)$$

Sei E_0 Grundzust. ($E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n$)

$$\frac{P(E_n)}{P(E_0)} = \frac{g_n}{g_0} \exp[-\beta(E_n - E_0)]$$

Tieftemp.: $E_1 - E_0 \gg kT$

$$\Rightarrow \frac{P(E_n)}{P(E_0)} \approx 0$$

Entropie im Grundzustand:

$$S = -k \sum_{n=0}^{\infty} g_n P_n \ln P_n \approx -k g_0 \frac{1}{g_0} \ln \frac{1}{g_0} = k \ln g_0$$

Annahme: $g_0 \ll f$ (Zahl der mikroskop. Freiheitsgrade $f = \nu N_A$, ν Zahl der Freiheitsgrade pro Molekül
 $N_A \sim 10^{23}$ Moleküle / Mol)

$$\Rightarrow S = k \ln g_0 \ll k (\ln \nu + \ln N_A) \approx k \ln N_A \ll k N_A$$

auf makroskop. Skala: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

makroskop. Entropie-skala

$S = 0$ exakt für einfache Systeme ($g_0 = 1$)

Gegenbeispiele (nicht kondensiert):



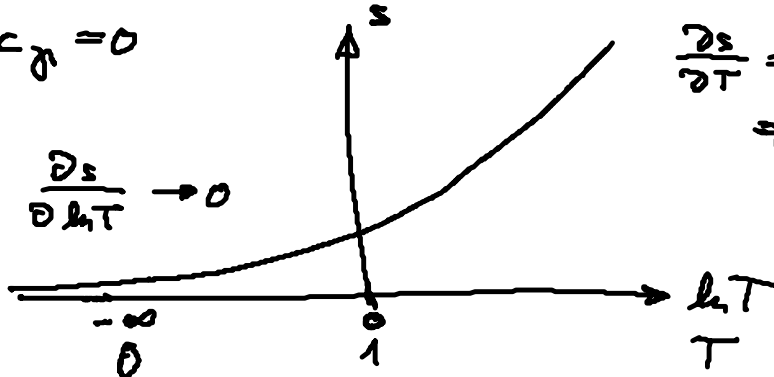
Konsequenzen des 3. HS

a) polytrope spezif. Wärme $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial \ln T} \right)_p$

$$\begin{aligned} s \rightarrow 0 \\ \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0 \end{aligned}$$

bel. p

$$\frac{\partial s}{\partial \ln T} \rightarrow 0$$



$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial T} &= \frac{\partial s}{\partial \ln T} \frac{\partial \ln T}{\partial T} \\ &= \frac{\partial s}{\partial \ln T} \frac{1}{T} \end{aligned}$$

b) therm. Zustandsgl.

$$\text{Maxwell-Rel. } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \text{mit } \lim_{T \rightarrow 0} S(T, p) = 0$$

$$\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (\text{fluides System})$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = 0 \quad (\text{magn. System})$$

Widerspruch zur. idealen Gasgl. $v = \frac{RT}{p}$:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \neq 0 \quad \swarrow \text{nicht gültig für } T \rightarrow 0$$

c) Berechnung der Entropie

$$s(T, p) = \int_0^T \frac{dT'}{T'} c_p(T') + a(p)$$

Integrationskonst.
so bestimmen,
dass $s(T=0, p) = 0$

d) Thermodyn. Pot.

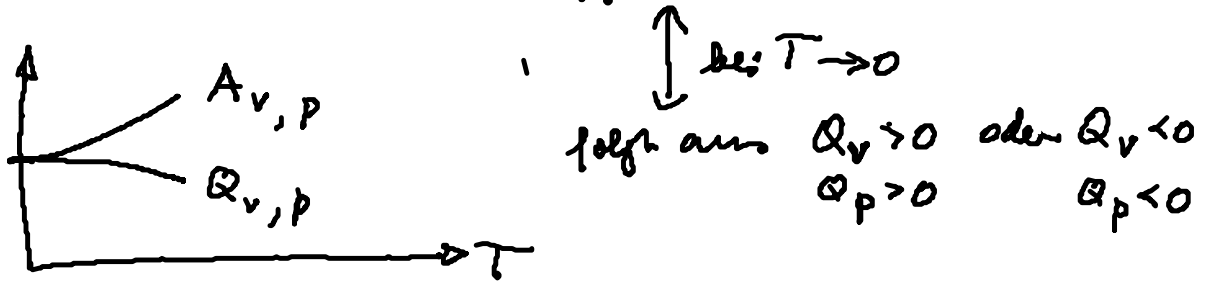
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

$$\left. \begin{array}{l} F = U - TS \rightarrow U \\ G = H - TS \rightarrow H \end{array} \right\} T \rightarrow 0$$

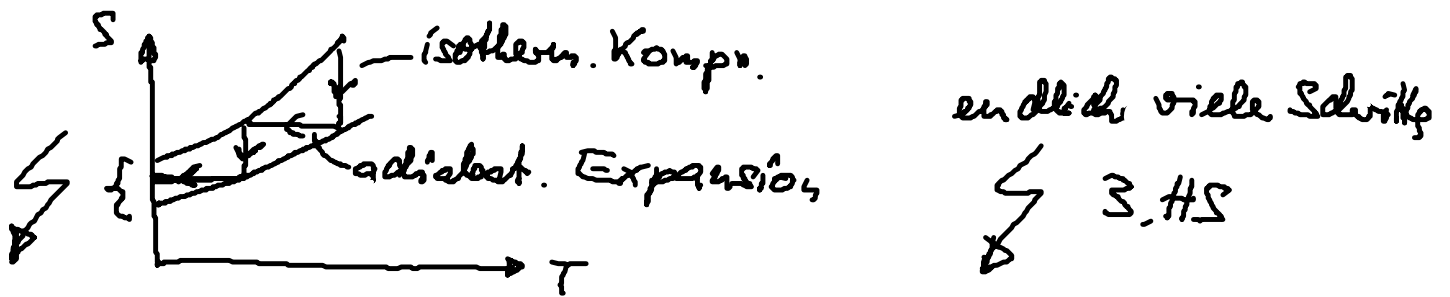
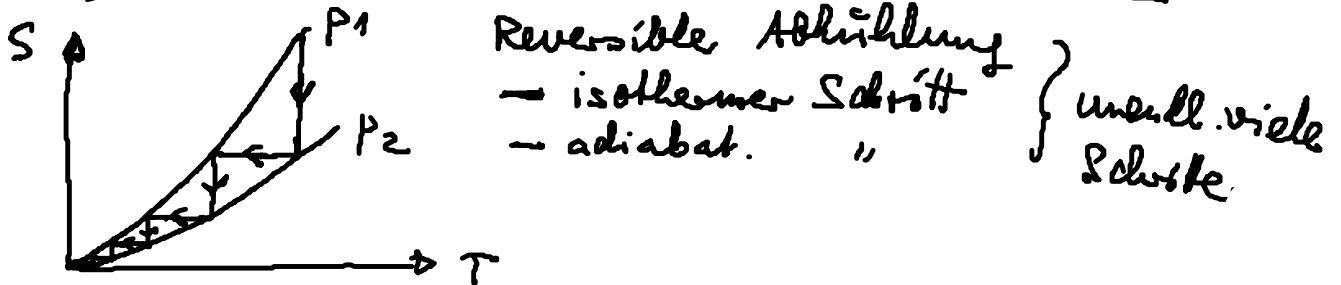
e) Affinität und Reaktionswärme

$$Q_V = -\Delta U, \quad A_V = -\Delta F \quad \text{isochor}$$

$Q_p = -\Delta H$, $A_p = -\Delta G$ isobar
 Reaktionswärme Affinität (Reaktionsaktivität)



‡) Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes



$T = 0$ kann nicht in endlich vielen Schritten erreicht werden.

(2. Formulierung des 3. HS. (Fowler, Guggenheim))

notwendig, nicht hinreichend für $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$!
 ($\lim_{T \rightarrow 0} S = \text{const} \neq 0$ wäre zulässig)