

3.7 Tieftemperaturverhalten

Tiefe Temp. \rightarrow Quanteneffekte:

- abzählbare Mikrozustände, endliche Energiedifferenzen zwischen Grund- und 1. angeregten 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:

Wahrsch. für Mikrozustand:

$$P_n = \exp(\psi - \beta E_n) \quad \text{kanon.}$$

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

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

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:

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

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)

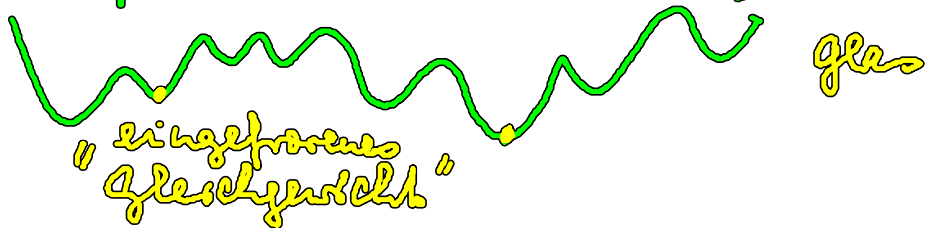
$$\Rightarrow S = k \ln g_0 \ll k (\ln \nu + \ln N_A) \approx k \ln N_A \ll k N_A$$

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

makroskop. Entropie-skala

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

Gegenbeispiel (nicht kondensiert):



Konsequenzen des 3. HS

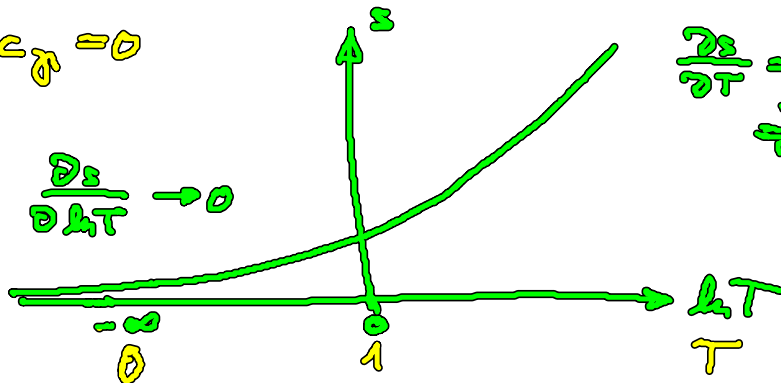
a) polytrope spezif. Wärme $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial \ln T} \right)_p$

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

bei p

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

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\partial s}{\partial \ln T} \frac{\partial \ln T}{\partial T}$$



b) therm. Zustandsgl.

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

$\rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$ (fluides System)

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

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

$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{p} \neq 0$

⚡ 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.

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

$F = U - TS \rightarrow U$
 $G = H - TS \rightarrow H$ } $T \rightarrow 0$

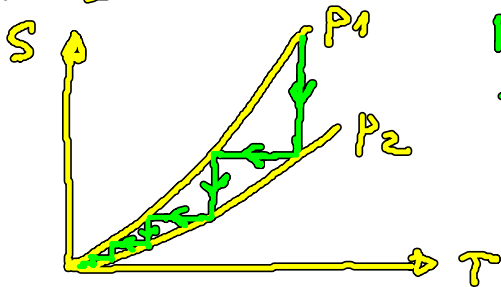
e) Affinität und Reaktionswärme

$Q_V = -\Delta U$, $A_V = -\Delta F$ isochor

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

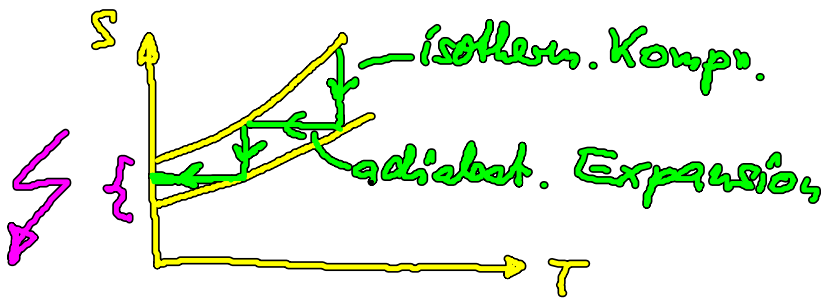


4) Un erreichbarkeit des absoluten Nullpunktes



Reversible Abkühlung
 - isothermer Schritt
 - adiab. "

} unendl. viele Schritte



endlich viele Schritte

⚡ 3. HS

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

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

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