Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik (NERNST 1906; PLANCK)

Literatur:
SCHWABL, Statistische Physik
FALK/RUPPEL, Energie und Entropie, S. 369ff.
REIF, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics
CALLEN, Thermodynamics, p. 182ff.

Der 3. Hauptsatz ist eine Ergänzung zum 2. Hauptsatz. Er sagt etwas über den Absolutwert der Entropie S aus (also nicht nur über ΔS).

S ist nicht negativ. (plausibel in der Mengenvorstellung)
Analog könnte man als Ergänzung zum 1. Hauptsatz formulieren:
Die Gesamtenergie E eines Systems ist $\mathbf{E \geq 0}$ (wegen $E = mc^2$).

In stabilen Zuständen eines Systems mit $\mathbf{T = 0}$ ist $\mathbf{S = 0}$.

Wenn das System nur *einen* Grundzustand hat („nichtentartet"), ist $K = 1$ und damit $S = k_B \ln K = 0$.
Beispiel:
idealer Kristall

Problem:
Oft werden für $T \to 0$ metastabile Zustände eingefroren. Der Übergang in den stabilen Grundzustand kann dann extrem lange dauern. Man misst $S \to S_0$ (positive Konstante).

Beispiele:
Kristall mit Defekten
Gläser
H_2O-Eis. Hier hat jeder Wasserstoff zwischen zwei Sauerstoff-Atomen zwei energetisch gleichwertige Lagen („Entartung"): „Nullpunktsentropie" (PAULING).
Die Vermutung ist aber, dass alle Systeme *einen* (nichtentarteten) Grundzustand haben.

Folgerungen aus dem 3. Hauptsatz:
Viele Größen gehen für $T \to 0$ ebenfalls gegen 0.

Beispiel: $C_V \to 0$ für $T \to 0$.
Beweis (CALLEN; SCHWABL): Man berechne die Entropiezunahme eines Systems bei konstantem Volumen von $T_0 = 0$ bis T_1:

$$S_1 = S_0 + \int_{T_0=0}^{T_1} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = S_0 + \int_{T_0=0}^{T_1} \frac{C_V}{T} dT \quad \text{wegen} \quad C_V := \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Nun ist $S_0 = 0$ oder konst. und S_1 endlich. Also muss auch das Integral einen endlichen Wert haben. Das geht nur, wenn $C_V \to 0$ für $T \to 0$.

Entsprechend gilt für $T \to 0$: $\quad \alpha := \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \to 0 \quad$ und $\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \to 0.$

Hinweis:
Annäherung an den absoluten Nullpunkt durch „adiabatische Entmagnetisierung“ (s. z.B. Ashcroft/Mermin, p. 661).
$T = 0$ ist nicht erreichbar. Der Rekord (ca. 2002) steht bei 0.5nK.

Peter C. Hägele
Version: 13.07.2005