

### 3.7. Tieftemperaturverhalten

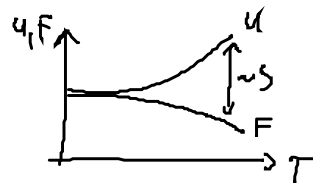
Bei tiefen Temperaturen werden Quanteneffekte wichtiger

- abzählbare Mikrozustände, endliche Energie differenzen zwischen Grund- und 1. angeregten Zustand
- Ununterscheidbare Teilchen
- Quantendynamik (Tunneleffekte)

### 3. Hauptsatz

$$F = U - TS$$

Nernst 1905 :  $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dF}{dT}$



Planck 1911 :  $S = \text{konst}$  bei  $T=0$  und  
zudem auf  $S=0$  festgelegt werden.

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

für einfache, kondensierte Systeme.

Beweis aus der statistischen Thermodynamik

Grund: diskrete qm. Energieniveaus  $E_n$

Wahrscheinlichkeit für Mikrozustand:

(kan. Verteilung)  $P_n = \frac{1}{\Psi} e^{-\beta E_n}$   
 falls  $g_n$ -fach entartet  $P_n = \frac{g_n}{\Psi} e^{-\beta E_n}$

Sei  $E_0$  Grundzustand ( $E_0 < E_1 < \dots < E_n$ )

$$\frac{P(E_n)}{P(E_0)} = \frac{g_n}{g_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

Tiefemperaturbereich

$$E_1 - E_0 \gg kT$$

→ nur Grundzustand besetzt

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

Entropie des Systems im Grundzustand:

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

↑  
Summe über  
alle Zustände

↑  
Gleichverteilung im  
Grundzustand

Annahme:  $g_0 < f^\alpha$   
( $\alpha$  geeignet)

$$f = v N_A$$

( $f$  Zahl aller mikroskop.  
Freiheitsgrade pro Mol  
↳ Freiheitsgrade pro Molekül

$$N_A \sim 10^{23} \text{ Moleküle/Mol}$$

↑  
Avogadro Konstante

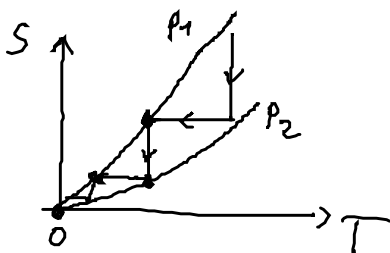
$$\rightarrow S = k \ln g_0 < k \alpha (\ln v + \ln N_A) \approx k \alpha \ln N_A \ll k N_A$$

d.h.  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$  auf makroskop. Skala ( $\approx 50$  exakt für  $g_0 = 1$ )

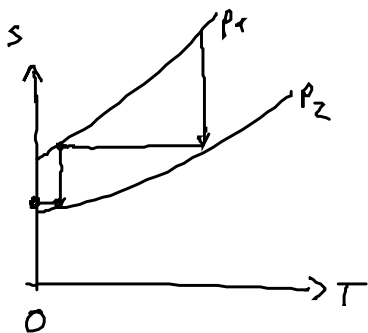
NB: Voraussetzung für den 3.HS ist, dass das System im Grundzustand, d.h. Fermionenwert ist.  
Nicht erfüllt z.B. für Gläser ("eingefrorenes GG")

Konsequenzen des 3.HS:

a) Un erreichbar des absoluten Nullpunktes



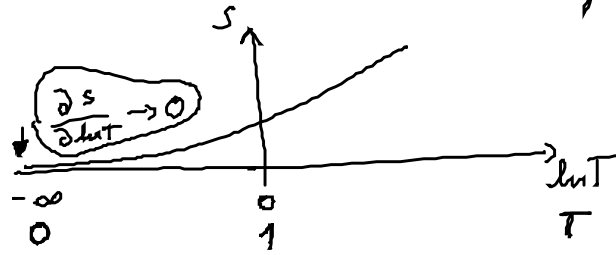
- Reversible Abkühlung ohne Entropieübertrag
  - Isotherme Druckänderung (\*)
- $T=0$  kann nur in unendlich vielen Schritten erreicht werden.  
≡ Alternative Formulierung



↳ zum 3.HS  
Abkühlung in endlich vielen Schritten

- aber: Formulierung (\*) ist notwendig aber nicht hinreichend  $\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow 0$  da  $\lim_{T \rightarrow 0} S \rightarrow \text{const}$  zulässig ist.

b) polytrope spezifische Wärme  $c_H = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_H = \left( \frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_H$



c) Therm. Zustandsgleichung

mit  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, p) = 0$

Maxwell-Relationen

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

$$\lim \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

Widerspruch zur idealen Gasgleichung

$$v = \frac{RT}{P}$$

$$\lim \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \neq 0$$

→ ideale Gasgleichung nicht gültig für  $T \rightarrow 0$ !

d) Thermodyn. Potentiale

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

$$F = U - TS \rightarrow U$$

$$G = H - TS \rightarrow H$$

für  $T \rightarrow 0$

## 4. Klassische Modellsysteme

## 4.1. Das ideale Gas

mikroskop. Definition eines idealen Gases:

$N$  gleichartige Mikroteilchen ohne gegenseitige WW

( $\Rightarrow$  gilt für verdünnte Gase

mittlerer Abstand  $\gg$  Reichweite des WW Potentials)

$\Rightarrow$  großkanonische Verteilung

klassisch: 
$$g(\xi) = e^{\Psi - \beta H - \alpha N}$$

Phasenraum: 
$$\Gamma = \bigcup_{N=0}^{\infty} \mathbb{R}^{6N}$$

$$\xi \in \Gamma$$

$$\xi_N = (\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \xi^{(3)}, \dots, \xi^{(N)}) \in \mathbb{R}^{6N}$$

$i$ -te Teilchen

$$\xi^{(i)} = (p, q) \in \mathbb{R}^6$$

### Unterscheidbare Teilchen

$\rightarrow$  alle  $N!$  Permutationen des Mikrozustandes  $\xi_N$  sind äquivalent.

$\rightarrow$  ein Elementarereignis ist durch eine Äquivalenzklasse von  $N!$  Phasenraumpunkten  $\xi_N \in \mathbb{R}^{6N}$  gegeben.

$$\text{Normierung: } 1 = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\mathbb{R}_+^{6N}} d\xi_N g(\xi_N) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\xi_N g(\xi_N)$$

$\uparrow$   
pro Äquivalenzklasse  
wird nur ein Punkt gezählt

Problem:  $\int d\Omega$  hat die Dimension (Länge (Impuls))<sup>3N</sup>  
(Wirkung)<sup>3N</sup>

- quantenmechanisch:  $\Delta x \Delta p \geq \hbar$  endliche Zustandsdichte
- Korrespondenzprinzip (Übergang zum klassischen Grenzfall)

→ Normierung  $\frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p$

großkan. Zustandssumme

$$e^{-\Psi} = \underline{\underline{Z}} = e^{\frac{pV}{kT}} = e^{-\frac{\Phi(T, V, \mu)}{kT}}$$

(siehe stat. Kapitel)

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{6N}} d\Omega e^{-\beta H - \alpha N}$$

mit der Hamiltonfunktion:  $H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$