

3.7. Tieftemperaturverhalten

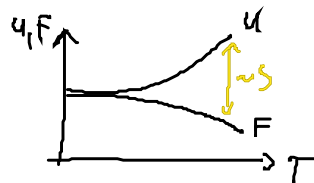
Bei tiefen Temperaturen werden Quanteneffekte wichtiger

- abzählbare Mikrozustände, endliche Energiedifferenzen 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) $P_n = e^{-\beta E_n}$
 falls g_n -fach entartet $P_n = g_n e^{-\beta E_n}$

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: $g_0 < f^\alpha$
(α geeignet)

$$f = v N_A$$

(f Zahl aller mikroskop. Freiheitsgrade pro Mol
 ν Freiheitsgrade pro Molekül)

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

↑
Avogadro Konstante

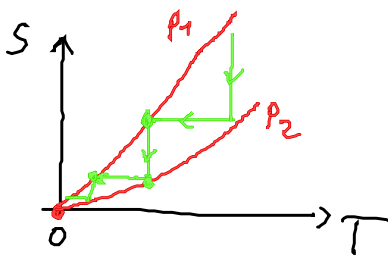
$$\rightarrow S = k \ln g_0 < k \alpha (\ln v + \ln N_A) \approx k \alpha \ln N_A \ll k N_A$$

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

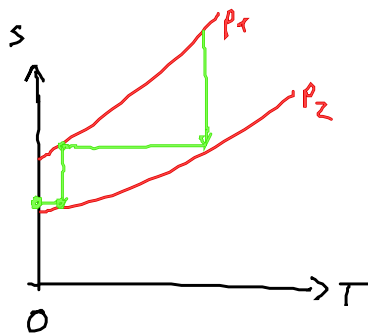
NB: Voraussetzung für den 3.HS ist, dass das System im Grundzustand, d.h. Fermionenfert ist.
Nicht erfüllt z.B. für Gläser ("eingefrorenes GG")

Konsequenzen des 3.HS:

a) Unreichbar des absoluten Nullpunktes



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

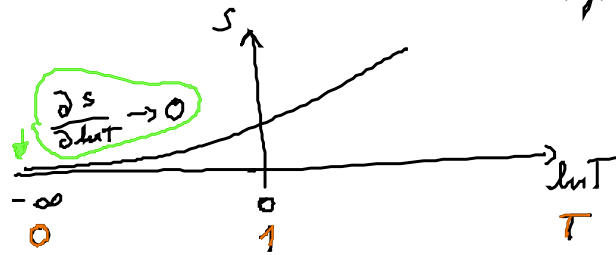


↳ zum 3.HS
Abkühlung in endlich vielen Schritten

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

b) polytrope spezifische Wärme

$$c_{\mu} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_{\mu}$$



c) therm. Zustandsgleichung

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

Maxwell-Relationen

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

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

Widerspruch zur idealen Gasgleichung

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

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

→ 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 ξ_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))^{3N}
(Wirkung)^{3N}

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