

LÖSUNGEN ZU EINIGEN FRAGESTELLUNGEN

Zum dritten Hauptsatz der Thermodynamik

Zuerst sollte man noch einmal die Begriffe „reversibel“ und „irreversibel“ klären. Eine Zustandsänderung zwischen zwei thermodynamischen Systemen verläuft reversibel, wenn in jedem infinitesimal kleinen Zeitschritt ein Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen besteht. Eine solche Zustandsänderung ist nur in der Theorie möglich, denn sie benötigt unendlich lange. Da jedoch Vorgänge in der Natur immer nur einen bestimmten Zeitraum benötigen, laufen diese alle irreversibel ab, also besteht zu jedem Zeitschritt nicht notwendigerweise ein Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen. Solche Vorgänge werden eben durch den Nichtgleichgewichtszustand getrieben.

Nun zum dritten Hauptsatz. Eine mir bekannte Formulierung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik lautet:

Alle thermodynamischen Systeme besitzen am absoluten Nullpunkt der Temperatur dieselbe Entropie; man setzt diese auf Null.

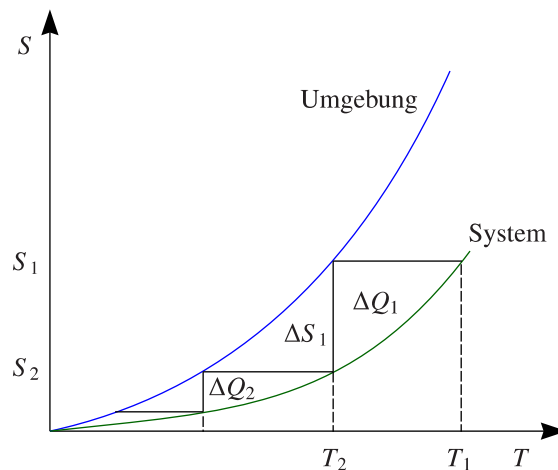
Im Tutorium wurde eine abweichende Formulierung vorgebracht, nämlich:

Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist nicht erreichbar.

Diese beiden Formulierungen sind in der Tat äquivalent. Benutzt man nämlich die Definition der Entropie

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (1)$$

wobei δQ_{rev} die reversibel übertragene Wärmemenge ist. Möchte man also beispielsweise ein Gas bei einer Temperatur T_1 abkühlen, so muss man diesem eine Wärmemenge ΔQ_1 entnehmen und der Umgebung (einem Wärmereservoir) zuführen. Infolgedessen sinkt die Entropie des Gases und auch die Temperatur auf den Wert T_2 . Der nächste Schritt besteht darin, erneut eine Wärmemenge ΔQ_2 abzuführen, was die Entropie und Temperatur weiter senkt:



Im Prinzip entsprechen die abgegrenzten Flächen zwischen den beiden Kurven den abzuführenden Wärmemengen ΔQ_1 , ΔQ_2 usw. Man erkennt, dass diese immer kleiner werden, womit eine unendliche Anzahl von Schritten notwendig wäre, um den absoluten Nullpunkt der Temperatur zu erreichen. Man kann auch noch anders argumentieren: Befindet sich das Gas schon bei einer sehr niedrigen Temperatur (beispielsweise 1 Kelvin), so muss wegen (1) dem Gas eine große Wärmemenge entzogen werden, um die Entropie nur ein bisschen weiter zu senken. Die notwendige Wärmemenge steigt umgekehrt proportional zur Temperatur an, man muss also immer mehr Wärme entziehen, je näher man dem absoluten Nullpunkt kommt und dieser bleibt somit unerreichbar. Man kann übrigens einen magnetisierbaren Stoff durch die sogenannte adiabatische Magnetisierung sehr stark abkühlen; darauf kann jedoch aus Zeitgründen nicht weiter eingegangen werden können. Eine gute Darstellung findet sich im Atkins.

Bisher waren unsere Überlegungen rein thermodynamischer Natur. Bezieht man jedoch zusätzlich die Quantenmechanik mit ein, so ist klar, dass der absolute Nullpunkt nicht erreicht werden kann und zwar aufgrund der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation. Beim absoluten Nullpunkt (mit verschwindender Entropie) würde alle Teilchen eines Stoffes fest an einem Platz sitzen und einen perfekten Kristall bilden. Dann wäre jedoch die quantenmechanische Ortsunschärfe Δx sehr klein (wenn sogar gleich Null), da ja der Ort aller Teilchen genau festgelegt ist. Dies führt nach

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2)$$

zu einer sehr großen Unschärfe des Impulses Δp , was physikalisch bedeutet, dass sie Teilchen nicht stillstehen, sondern Nullpunktsschwingungen ausführen. Damit kann weder die Entropie noch die Temperatur gleich Null sein.

Zum Gleichverteilungssatz der Thermodynamik

Der Gleichverteilungssatz besagt folgendes:

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Gesamtentropie auf alle Freiheitsgrade gleichmäßig verteilt. Jeder Translations- und Rotationsfreiheitsgrad bekommt eine Energie $1/2k_B T$ ab. Jedem Schwingungsfreiheitsgrad wird die Energie $k_B T$ zugeordnet. Das kommt daher, weil sich eine Schwingung aus zwei Beiträgen, nämlich der kinetischen und der potentiellen Energie zusammensetzt.