

Die Kapitulation der Entropie

100 Jahre III. Hauptsatz der Thermodynamik

Peter Strehlow

Obwohl der im Jahre 1905 entdeckte Nernstsche Wärmesatz in Zusammenhang mit der thermodynamischen Berechnung chemischer Gleichgewichte entstanden war, erwies er sich bald als notwendige Konsequenz der Quantentheorie. Mit dem aus dem Wärmetheorem hervorgegangenen dritten Hauptsatz der Thermodynamik hat die Physik der tiefen Temperaturen ihren eigentlichen Sinn erhalten. Er besteht in der Untersuchung von Quantenphänomenen, bei denen sich die Energiequantelung in der makroskopischen Welt eindrucksvoll offenbart. Das Verschwinden der Entropie und das Überwiegen der Nullpunktenergie sind die besonderen Kennzeichen der Physik tiefer Temperaturen.

Ende des 19. Jahrhunderts konnte die Physik auf glänzende Erfolge zurückblicken. Die Mechanik bot eine vollständige Beschreibung der in der Natur vorkommenden Bewegungsvorgänge, von den Atomen bis hin zu den Himmelskörpern, Maxwells Feldtheorie erbrachte die Vereinheitlichung von Elektrizität, Magnetismus und Optik, und die Thermodynamik, die ursprünglich im Zusammenhang mit Wärmekraftmaschinen entwickelt worden war, erwies sich bald als zuverlässiges Werkzeug bei der Lösung eines jeden Problems, bei dem Temperaturänderungen auftreten. Mit der Anwendung der Thermodynamik auf chemische Prozesse vollzog sich die Verwissenschaftlichung der Chemie, die eng mit dem Aufstieg der chemischen Industrie zur Großindustrie verbunden war. Ein grundlegender Ansatz zur wissenschaftlichen Durchdringung der Chemie lag in der Tatsache, dass beim Ablauf einer chemischen Reaktion nicht nur Veränderungen im stofflichen Bereich stattfinden, sondern auch Energie mit der Umgebung ausgetauscht wird. Untersuchungen dieses Energieaustausches erlauben dann, aus seiner Größe vorherzusagen, ob eine bestimmte Reaktion überhaupt möglich ist, und unter welchen äußeren Bedingungen wie Temperatur oder Druck sie sich eventuell realisieren lässt. Insbesondere sahen sich die Chemiker vor dem Problem, einen Weg zur



Walther Nernst (ganz rechts) 1906 im Berliner Hörsaal, in dem er im August 1905 den III. Hauptsatz erstmals verkündet hatte. (Quelle: G. Bugge, Reclams Universum 30 (1914) 38, 257)

chemischen Vereinigung von atmosphärischem Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak zu finden, einem wichtigen Ausgangsstoff für die Produktion von Düngemitteln und Sprengstoff. Welch vielversprechender wissenschaftlicher wie technisch-praktischer Fortschritt wäre dann damit verbunden, wenn es gelänge, die chemische Affinität, d. h. die Ablauf tendenz einer chemischen Reaktion, zahlenmäßig ausdrücken und messen zu können! Das war eine Herausforderung für die physikalische Chemie, einer neuen Forschungsrichtung, zu deren Begründern auch Walther Nernst zählte.

Zur Vorgeschichte

Wenn in einem System eine chemische Reaktion abläuft, die mit einer Volumenänderung ΔV verbunden ist, so leistet das System gegen den äußeren Druck p Arbeit. Die mit einer solchen Reaktion verbundene Änderung der inneren Energie ΔU unterscheidet sich um diese Arbeit von der Wärme, die vom System aufgenommen oder an die Umgebung abgegeben wird. Diese Reaktionswärme entspricht in einem druckkonstanten Prozess der Änderung der Enthalpie $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Den beiden Chemikern Julius Thomsen und Marcelin Berthelot schien es naheliegend, die Wärmeentwicklung $-\Delta H$ in einer Reaktion selbst als einen unmittelbaren quantitativen Ausdruck für die chemische Affinität zu betrachten. Dieses Thomsen-Berthelotsche

KOMPAKT

- ▶ Mit Hilfe des 1905 entdeckten Nernstschen Wärmetheorems ließen sich erstmals chemische Gleichgewichte aus thermischen Messungen berechnen.
- ▶ Das Nernstsche Wärmetheorem war bald als III. Hauptsatz der Thermodynamik anerkannt und besagt, dass für reine kondensierte Materie die Entropie bei $T = 0$ den Wert Null annimmt (Planck) und der absolute Nullpunkt nicht erreichbar ist.
- ▶ Der III. Hauptsatz manifestiert sich insbesondere in einer Fülle von makroskopischen Quantenphänomenen wie z. B. der Supraleitung oder der Suprafluidität.

Prof. Dr. Peter Strehlow, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abbestr. 2-12, 10587 Berlin

Prinzip vom Enthalpieminimum chemischer Systeme erwies sich jedoch als nur begrenzt anwendbar. Indessen ergab sich aus den systematischen Arbeiten von Hermann von Helmholtz und Josiah Willard Gibbs zur Thermodynamik, dass sich ein System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck dann im Gleichgewicht befindet, wenn seine Gibbssche Freie Energie $G=H-TS$ in einem Minimum ist. Das Bestreben des Systems einen Gleichgewichtszustand anzunehmen, besteht damit im Kampf von zwei konkurrierenden Tendenzen, nämlich dem Streben der Enthalpie H nach einem minimalen Wert und dem Streben der Entropie S nach einem maximalen Wert. Eine chemische Reaktion wird thermodynamisch um so mehr begünstigt, je negativer die Änderung der Gibbsschen Freien Energie ist. Die chemische Affinität in einer isothermen und isobaren Reaktion ist somit durch $-\Delta G$ gegeben. Sie wird um so größer, je exothermer die Reaktion ($\Delta H < 0$) und je größer die Entropiezunahme ΔS dabei ist.

Das für Physikochemiker wesentlichste Problem war nun, einen möglichst einfachen Weg zur Bestimmung von ΔG ausfindig zu machen. Die Änderung der Gibbsschen Freien Energie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ mit der Entropiezunahme $\Delta S = -(\partial\Delta G/\partial T)_p$ ist bestimmt durch

$$\Delta G - T \left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T} \right)_p = \Delta H. \quad (1)$$

Kennt man die Reaktionswärme ΔH in Abhängigkeit von der Temperatur, so läuft die Berechnung der Affinität $-\Delta G$ auf die Integration der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung (1) hinaus, wonach

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I(p)T. \quad (2)$$

Es stellte sich sofort die Frage, ob die zunächst unbestimmte Integrationskonstante $I(p)$ auf Grund eines allgemeinen Gesetzes festgelegt werden kann. Bei der Lösung dieses Problems ließ sich Nernst von dem Gedanken leiten, dass entsprechend Gl. (1) das Thom-

$= -6 \text{ mol} \times R$ mit den Molwärmern $c_p = (z + 1)R$, wobei z die Werte $3/2$, $5/2$ und 3 für ein-, zwei- und mehratomige Gase annimmt und $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ die allgemeine Gaskonstante bezeichnet. Die Annahme $\Delta C_p = 0$ für $T \rightarrow 0$ traf damit zumindest für reagierende Mischungen idealer Gase im Allgemeinen nicht zu. Nernst untersuchte daher zunächst Festkörperreaktionen. Bis zu diesem Zeitpunkt war kaum jemand an der Thermodynamik von Festkörpern interessiert, und die systematischen Untersuchungen von Nernst können durchaus als der Beginn der modernen Festkörperphysik bezeichnet werden.

Da nach der Koppischen Regel die Molwärme einer festen Verbindung gleich der Summe ihrer Atomwärmern ist, kann die Bedingung $\Delta C_p = 0$ für $T \rightarrow 0$ für Festkörperreaktionen erfüllt werden. In diesem Fall bleibt $(\partial\Delta G/\partial T)_p$ am absoluten Nullpunkt endlich. Aus Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Funktionen $\Delta H(T)$ und $\Delta G(T)$ für mehrere Festkörperreaktionen gelangte Nernst zu der Überzeugung, dass für $T \rightarrow 0$ nicht nur $\Delta G = \Delta H$ gilt, sondern darüber hinaus beide Größen dieselbe horizontale Tangente besitzen. Bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt besteht also der folgende Zusammenhang:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial\Delta H}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (3)$$

Das war die Lösung des Problems, wonach $I(p) = 0$ und das Thomsen-Berthelotsche Prinzip eine Tieftemperaturapproximation darstellt.

Das Nernstsche Wärmetheorem

Nernst sprach sein Wärmetheorem Gl. (3) erstmals im August 1905 während einer Vorlesung über eine „Einführung in die thermodynamische Behandlung chemischer Prozesse“ am Physikalisch-Chemischen Institut der Berliner Universität aus. Wegen $\Delta S = -(\partial\Delta G/\partial T)_p$ folgt aus Gl. (3)

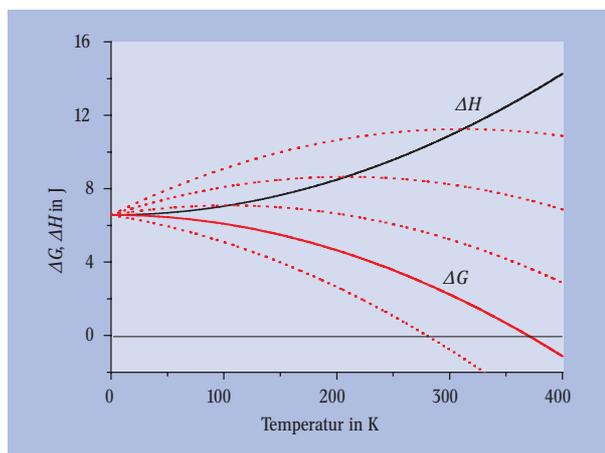
$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_0^T \frac{\Delta C_p(T') dT'}{T'}. \quad (4)$$

Betrachten wir die Umwandlung zweier allotroper Modifikationen eines Festkörpers, so liegen beide Modifikationen bei der Umwandlungstemperatur nebeneinander im Gleichgewicht vor, wenn $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. Sind die Umwandlungswärme ΔH und die Differenz der Wärmekapazitäten ΔC_p in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt, lässt sich hieraus die Umwandlungstemperatur berechnen. Im Rahmen der klassischen Thermodynamik allein ist dies nicht möglich, da die untere Grenze des Integrals in Gl.(4) unbestimmt bleibt.

Für die Umwandlung von einem Gramm rhombischen (α) in monoklinen (β) Schwefel ergibt sich nach Nernst [1] für die Umwandlungswärme $\Delta H(T) = \Delta H(0) + \beta T^2$ und für die Differenz der Wärmekapazitäten $\Delta C_p(T) = 2\beta T$ mit $\Delta H(0) = 6,57 \text{ J}$ und $\beta = 4,81 \times 10^{-5} \text{ JK}^{-2}$. Abbildung 1 zeigt die Umwandlungswärme $\Delta H(T)$ und die daraus mit Gl. (4) berechnete Funktion $\Delta G(T)$. Die Temperatur für die Umwandlung in β -Schwefel, die sich im Bild bei $\Delta G = 0$ ablesen lässt, beträgt $T = \sqrt{\Delta H(0)/\beta} = 369,6 \text{ K}$, während die direkte Messung $368,4 \text{ K}$ ergab.

Die Richtigkeit des Nernstschen Wärmetheorems wurde schnell durch eine große Zahl experimenteller Ergebnisse an Festkörperreaktionen, Lösungen, Gasreaktionen sowie elektrochemischen und photochemischen Reaktionen bestätigt und schon ein Jahrzehnt

Abb. 1: Reaktionswärme ΔH und Differenz der Gibbsschen Freien Energie ΔG für die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ von 1 g Schwefel als Funktion der Temperatur. Die punktiert dargestellten Kurven sind ebenfalls Lösungen der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung entsprechend Gl. (2), genügen jedoch nicht dem Nernstschen Wärmetheorem.



sen-Berthelotsche Prinzip ($\Delta G = \Delta H$) zumindest am absoluten Nullpunkt der Temperatur gilt. Durch Differentiation von Gl. (1) nach T folgt, dass die Differenz der Wärmekapazitäten $\Delta C_p = (\partial\Delta H/\partial T)_p$ für $T \rightarrow 0$ verschwindet, vorausgesetzt $(\partial^2\Delta G/\partial T^2)_p$ bleibt endlich.

An dieser Stelle trat nun ein weiteres Problem auf, wenn man ΔC_p für eine Gasreaktion mit Hilfe der statistischen Mechanik berechnete. So ergibt sich z. B. für den Umsatz von 3 mol Wasserstoff und 1 mol Stickstoff zu 2 mol Ammoniak in einer Mischung idealer Gase $\Delta C_p = 2 \text{ mol} \times 4 \cdot R - 3 \text{ mol} \times 7/2 \cdot R - 1 \text{ mol} \times 7/2 \cdot R$

nach Nernsts erster Veröffentlichung [2] als III. Hauptsatz der Thermodynamik anerkannt. Nernst konnte schließlich sein Wärmetheorem auch erfolgreich auf das Ammoniakgleichgewicht anwenden und der späteren Realisierung der technischen Ammoniaksynthese im Jahre 1913 wesentliche Impulse verleihen.

Die Plancksche Erweiterung

Die Entropie eines reinen kondensierten, d. h. festen oder flüssigen Stoffes enthält eine unbestimmte Konstante. Ist der Stoff aber an einer chemischen Reaktion beteiligt oder ändert sich seine Modifikation, so muss die Konstante so festgelegt werden, dass sich kein Widerspruch zu Gl. (4) ergibt. Außerdem gilt Gl. (4) auch für jeden beliebigen Druck. Max Planck [3] verallgemeinerte daher die Aussage des Nernstschen Wärmetheorems, indem er fordert: *Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nähert sich die Entropie eines reinen kondensierten Stoffes einem von Druck, vom Aggregatzustand und von seiner Modifikation unabhängigen Wert S_0 .* Dem Grenzwert S_0 der Entropie kommt in der phänomenologischen Thermodynamik keinerlei Bedeutung zu, da er nicht von den thermodynamischen Variablen des Systems abhängt. Er kann daher Null gesetzt werden [4]. Die Aussage, dass für reine kondensierte Stoffe die Entropie bei $T=0$ den Wert Null annimmt, stellt die prägnanteste, von Planck formulierte Fassung des Nernstschen Wärmetheorems dar.

Die Lösung des Problems der Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, um die sich eine ganze Generation von Forschern zuvor vergeblich bemüht hatte, war mit dem Nernstschen Wärmetheorem gefunden. Doch seine Aussage vom Verschwinden der Entropie am absoluten Nullpunkt war von so fundamentaler Bedeutung, dass die sich daraus ergebenden Folgerungen weitreichende Konsequenzen hatten und schließlich zum Bruch mit dem System der klassischen Physik führten. Zunächst aber erhielt die Thermodynamik mit dem Wärmetheorem ihren III. Hauptsatz.

Vollendung der klassischen Thermodynamik

Die Thermodynamik ist ein Gebiet der Physik, das sich als Feldtheorie axiomatisch formulieren lässt. Darin gleicht sie der Kontinuumsmechanik und Elektrodynamik, erweitert jedoch die phänomenologische Zustandsbeschreibung von Systemen durch Einführung einer zusätzlichen messbaren Größe, der Temperatur T .

Nach dem *nullten Hauptsatz der Thermodynamik* ist die Temperatur an der Berührungsfläche zwischen zwei Körpern stetig. Diese Eigenschaft definiert die Temperatur, und sie ist Grundlage jeder Temperaturmessung.

Die Feldgleichungen der Thermodynamik basieren auf den uns bekannten Erhaltungssätzen für Masse, Impuls, Energie, elektrische Ladung und magnetischen Fluss. Von besonderer Bedeutung für die Thermodynamik ist das Gesetz von der Erhaltung der Energie, das in der Form einer Bilanzgleichung

$$\frac{d(U + K)}{dt} = \dot{A} + \dot{Q} \tag{5}$$

auch als *erster Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet wird. Die zeitliche Änderung der Summe aus innerer Energie U und kinetischer Energie K eines Körpers wird durch die Arbeitsleistung \dot{A} und die Wärmeleistung \dot{Q} bestimmt. Der erste Hauptsatz sagt nichts über die Richtung aus, in der ein Prozess verlaufen wird. Im Allgemeinen zeigt die Erfahrung jedoch, dass alle bei

gleichbleibenden äußeren Bedingungen auftretenden Prozesse einem bestimmten Endzustand zustreben, und niemals wieder von selbst in einen ihrer früheren Zustände zurückkehren. So kann Wärme nicht von selbst von einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen. Diese Aussage bezeichnet man nach Rudolf Clausius als den *zweiten Hauptsatz der Thermodynamik*. Die mathematische Formulierung dieses Satzes wird dadurch ermöglicht, dass für jedes System eine durch den jeweiligen Zustand des Systems bestimmte Größe, die Entropie S , angegeben werden kann, deren zeitliche Änderung eine Ungleichung erfüllt, nämlich

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{\dot{Q}}{T} \tag{6}$$

wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse gilt. In einem adiabatischen System ($\dot{Q}=0$) nimmt die Entropie somit zu und erreicht im Gleichgewicht ihren Maximalwert. Thermodynamische Stabilitätsaussagen unter anderen, nicht-adiabatischen Randbedingungen ergeben sich aus dem Energiesatz Gl. (5) und der Entropieungleichung Gl. (6) durch Eliminieren der Wärmeleistung. So folgt die von uns schon benutzte Stabilitätsaussage $d(U + pV - TS)/dt = dG/dt \leq 0$ für ein System, das in einem Medium mit konstanter Temperatur und konstantem Druck eingeschlossen ist, wenn $\dot{A} = p dV/dt$ und die kinetische Energie K vernachlässigbar ist.

Offensichtlich wird der Einfluss der Entropie gegenüber der Enthalpie $H = U + pV$ bei der Minimierung der Größe $G = H - TS$ mit fallender Temperatur immer geringer, da die Entropie mit $-TS$ zur Gibbschen Freien Energie beiträgt. Der *dritte Hauptsatz der Thermodynamik* impliziert jedoch mehr und besagt in der Planckschen Formulierung des Nernstschen Wärmetheorems, dass die Entropie eines chemisch einheitlichen Stoffes beim Nullpunkt der absoluten Temperatur aufhört von irgendwelchen Zustandsvariablen X abzuhängen,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = 0, \tag{7}$$

und einen konstanten Wert annimmt, der Null gesetzt werden kann. Dann gilt z. B.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, p) = 0 \text{ oder } \lim_{T \rightarrow 0} S(T, V) = 0. \tag{8}$$

Am absoluten Nullpunkt hat die Entropie im Kampf mit der Energie (Enthalpie) schließlich kapituliert.

Materie bei tiefen Temperaturen

Der III. Hauptsatz impliziert eine Reihe allgemeiner Folgerungen, die nicht nur für chemische Systeme gültig sind. Von diesen sollen einige näher betrachtet werden.

Der III. Hauptsatz ermöglicht die *Berechnung der Entropie* allein mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität entsprechend

$$S = \int_0^T C_p d \ln T' \text{ oder } S = \int_0^T C_v d \ln T', \tag{9}$$

wobei die untere Grenze des Integrals durch Gl. (8) festgelegt ist. Phasenumwandlungen im Temperaturintervall $[0, T]$ sind dabei entsprechend ihrer Umwandlungswärme Q durch Q/T_u bei der Umwandlungstemperatur T_u zu berücksichtigen.

Aus Gl. (9) ergibt sich, dass die Wärmekapazitäten $C_{p/V} = T(\partial S/\partial T)_{p/V}$ mit abnehmender Temperatur gegen den Wert Null konvergieren. Diese Aussage widerspricht dem Äquipartitionsprinzip der klassischen Me-

chanik, wonach die molare Wärme eines Festkörpers, d. h. die Wärmekapazität einer Stoffmenge von 1 mol, den konstanten Wert von $3R$ annimmt. Ein Jahr nach Veröffentlichung des Nernstschen Wärmethorems gelang es Albert Einstein, das Absinken der molaren Wärmen bei tiefen Temperaturen unter den Wert von $3R$ und ihr völliges Verschwinden am absoluten Nullpunkt aufgrund der von Planck eingeführten Energiequantelung zu erklären [5]. Die experimentellen Befunde der von Nernst und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der Wärmekapazität kondensierter Körper bei tiefen Temperaturen erbrachten die triumphale Bestätigung für Nernsts Wärmethorem, Plancks Quantenhypothese und Einsteins Theorie. In konsequenter Weiterführung des Einsteinschen Ansatzes gelang es Debye, Born und Karman, für dielektrische Festkörper eine bis heute gültige Formel abzuleiten, wonach $C_{p/V} \propto T^3$ für $T \rightarrow 0$.

Der *thermische Ausdehnungskoeffizient* $\alpha = 1/V \times (\partial V/\partial T)_p$ sowie der *thermische Spannungskoeffizient* $\beta = 1/p \times (\partial p/\partial T)_V$ müssen aufgrund des III. Hauptsatzes Gl. (7) für $T \rightarrow 0$ verschwinden, denn es gilt $(\partial V/\partial T)_p = -(\partial S/\partial p)_V$ und $(\partial p/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_p$. Letztere Integritätsbedingungen folgen für reversible Zustandsänderungen aus dem I. und II. Hauptsatz in Form der Gibbsschen Gleichung $TdS = dU + pdV$.

Auch für Systeme mit anderen Arbeitskoordinaten als p und V ergeben sich entsprechende Aussagen für die thermischen Koeffizienten. So folgt für polarisierbare und magnetisierbare Stoffe, dass die Temperaturkoeffizienten der Polarisation $(\partial P/\partial T)_E$ und der Magnetisierung $(\partial M/\partial T)_B$ für $T \rightarrow 0$ unabhängig vom Wert der elektrischen Feldstärke E und der magnetischen Flussdichte B gegen Null gehen. Alle diese Schlussfolgerungen aus dem dritten Hauptsatz wurden experimentell bestätigt.

Es ist offensichtlich, dass die thermische Zustandsgleichung $pV = nRT$ und die kalorische Zustandsgleichung $U = C_V T + U_0$ für ein ideales Gas nicht dem III. Hauptsatz genügen. Die Integration der Gibbsschen Gleichung ergibt für die Entropie den Ausdruck $S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0$, der für $T \rightarrow 0$ divergiert. Aber auch wenn man die Konstanz von C_V aufgibt, widerspricht dieser Ausdruck Gl. (7), da S für $T \rightarrow 0$ noch vom Volumen abhängt. Nernst sagte daher bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von den idealen Gasgesetzen voraus, die er *Gasentartung* nannte.

Man kann an dieser Stelle einwenden, dass alle Substanzen bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt in den kondensierten Zustand übergehen und dann das Modell des idealen Gases nicht mehr relevant ist. Nernst betrachtete diesen Einwand als seines Theorems unwürdig und war der Meinung, dass ein Grundgesetz der Thermodynamik keinen Beschränkungen unterworfen sein könne. Tatsächlich wurde die Gasentartung durch die Ergebnisse der Quantenstatistik bestätigt.

Schließlich folgt aus dem III. Hauptsatz unmittelbar, dass der absolute Nullpunkt unerreichbar ist und man sich ihm höchstens asymptotisch nähern kann. Mit der Gibbsschen Gleichung in der Form $TdS = C_p dT - \alpha TV dp$ ergibt sich für die Temperaturänderung bei reversibler adiabatischer Expansion $dT = (\alpha V/C_p) T dp$. Da man mit Hilfe des III. Hauptsatzes zeigen kann, dass für $T \rightarrow 0$ die Größe $\alpha V/C_p$ einen endlichen Wert annimmt, ist bei endlicher Druckänderung die Temperaturänderung immer gleich Null und der absolute Nullpunkt unerreichbar. Aus diesem Grund bezeichnet man den III. Hauptsatz der Thermodynamik oft auch als das Prinzip von der *Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunkts*.

Die statistische Grundlage

Die atomistische Bedeutung des III. Hauptsatzes, der den absoluten Wert der Entropie festlegt, ist nur im Zusammenhang mit der statistischen Berechnung der Entropie zu verstehen, die auf Ludwig Boltzmann zurückgeht. Bei der statistischen Behandlung eines Gases teilt man das vom Gas erfüllte Volumen in kleine Raumbereiche $d^3x = dx dy dz$ auf. Dasselbe geschieht für den Impulsraum, $d^3p = dp_x dp_y dp_z$. Der Zustand eines Gases wird dann durch die Zahl von Atomen $f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) d^3x d^3p$ in einem sechsdimensionalen Phasenraumelement zur Zeit t beschrieben. Die Funktion f heißt Phasendichte und ihre zeitliche Änderung wird durch eine Bilanzgleichung – die Boltzmann-Gleichung – bestimmt. Aus dieser lassen sich die uns bekannten Erhaltungssätze für Masse, Impuls und Energie Gl. (5) ableiten. Boltzmann konnte nun zeigen, dass es neben den drei Erhaltungsgrößen, bei denen ihre Produktion aufgrund von Stößen zwischen den Atomen verschwindet, noch eine Größe gibt, für die die Stoßproduktion in jedem Fall nicht negativ werden kann. Diese Größe,

$$S = -k \int \int f \ln(f/b) d^3x d^3p, \quad (10)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k geht im Gleichgewicht in die Entropie $S(T, V) = Nk(\ln T^{3/2} + \ln V) + S_0$ eines einatomigen idealen Gases über und genügt zumindest für eine homogene Temperaturverteilung der Clausius-Ungleichung (6).

Die Interpretation der Entropie Gl. (10) als Mittelwert des Logarithmus der Phasendichte $k \ln(f/b)$ ist augenscheinlich wenig instruktiv. Es ist jedoch möglich, die Entropie in die bekannte Form $S = k \ln W$ umzuformen, worin W die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines makroskopischen Zustandes des Systems bezeichnet. Damit ergibt sich die statistische Interpretation der Entropie als Maß für die Unordnung des Systems, und die Konstante b in Gl. (10) ist durch das kleinste Element des Phasenraums bestimmt. Bei der Aufteilung des Phasenraums in Elemente der endlichen Größe $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = h^3$ mit dem Planckschen Wirkungsquantum h passt in jedes dieser Elemente genau ein Quantenzustand. Eine noch feinere Aufteilung des Phasenraums ist physikalisch sinnlos. Der Zustand

Walther Hermann Nernst (1864 – 1941)



- 1864 geboren in Briesen/Westpreußen
- 1883 Studium der Naturwissenschaften in Zürich, Berlin und Graz
- 1887 Promotion über einen thermoelektrischen Effekt (Ettingshausen-Nernst-Effekt)
- 1889 Habilitation über „Die elektromotorische Wirksamkeit von Ionen“
- 1893 Herausgabe seines Lehrbuchs der Theoretischen Chemie
- 1894 Ordinarius und Leiter eines Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Göttingen
- 1905 Nachfolger von Hans Landolt an der Universität Berlin; Entdeckung des Nernstschen Wärmethorems
- 1920 Nobelpreis für Chemie
- 1922 Präsident der Physikalisch Technischen Reichsanstalt
- 1941 Walther Nernst stirbt auf seinem Landgut bei Muskau/Oberlausitz

der Entropie Null ist somit ein Zustand absoluter Ordnung, der dadurch charakterisiert ist, dass er nur auf eine Weise ($W=1$) realisiert werden kann. Von diesem Standpunkt aus ist es jetzt möglich, von absoluten Entropien zu sprechen.

Durch Maximierung der Entropie lassen sich die Phasendichten im Gleichgewicht nach der Hypothese berechnen, dass der Gleichgewichtszustand den Zustand des Systems darstellt, der durch die größte Zahl von Realisierungsmöglichkeiten bestimmt ist. In der Quantenstatistik ergeben sich auf diese Weise die unterschiedlichen Gleichgewichtsverteilungen für ununterscheidbare Teilchen, den Bosonen und den Fermionen. Klassische Teilchen hingegen, die sich nach den Gesetzen der Newtonschen Mechanik auf wohldefinierten Bahnen im Raum bewegen, sind in diesem Sinne unterscheidbar und werden durch die Maxwell-Boltzmann-Statistik beschrieben. Gilt für den Entartungsparameter

$$n \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} = n \lambda_{\text{dB}}^3 \ll 1, \quad (11)$$

stellt die Maxwell-Boltzmann-Statistik eine gute Näherung der Quantenstatistik dar. Die de-Broglie-Wellenlänge λ_{dB} eines Teilchens der Masse m ist dann klein gegen ihren mittleren Abstand $n^{-1/3}$ mit der Teilchenzahldichte n .

Die Nullpunktsenergie

Nach dem III. Hauptsatz geht die Entropie am absoluten Nullpunkt gegen Null, während mit der Nullpunktsenergie ein Teil der inneren Energie im Körper verbleibt. Abbildung 2 zeigt die innere Energie eines Festkörpers als Funktion der Temperatur. Sie nimmt von einem endlichen Wert bei $T = 0$, der Nullpunktsenergie U_0 , mit steigender Temperatur entsprechend einer kleinen Wärmekapazität zunächst langsam zu. Steigt die Wärmekapazität im Bereich $kT \approx h\nu_0$ stark an, wobei ν_0 die für eine Substanz charakteristische Schwingungsfrequenz der Atome darstellt, wächst der Anstieg der inneren Energie weiter, bis er schließlich den konstanten Wert $3R$ pro mol erreicht. In diesem Bereich entspricht die innere Energie der klassischen Energie, die eine homogene und lineare Funktion der Temperatur darstellt. Die Differenz von innerer Energie und Nullpunktsenergie, die als thermische Energie bezeichnet wird, entspricht der Wärme, die man tatsächlich aufzuwenden hat, um die Temperatur einer Substanz zu erhöhen.

In einem Temperaturbereich, in dem die thermische Energie auf den Wert der Nullpunktsenergie oder darunter abgesunken ist, wird eine grundlegende Änderung des Verhaltens der Materie beobachtet, die ihre Ursache in der Auswirkung der Energiequantelung auf makroskopische Erscheinungen hat. Abweichungen bei Wasserstoff und Helium von der Troutonschen Regel, wonach die Verdampfungsentropie im Mittel 88 J/K mol beträgt, und die Tatsache, dass Helium unter atmosphärischem Druck bis zum absoluten Nullpunkt flüssig bleibt, sind eine direkte Folge der Nullpunktsenergie.

Noch höher als bei Helium ist die Nullpunktsenergie in einem Elektronengas, dem Modell der Leitungselektronen in einem Metall. Durch die kleine Masse m des Elektrons ist der Entartungsparameter Gl. (11) schon bei Raumtemperatur extrem groß. Die Elektronen, die der Fermi-Statistik genügen, besetzen dann nahezu alle

tiefstmöglichen Energiezustände, wobei jeder Zustand zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin enthält. Die Folge ist eine hohe Nullpunktsenergie und eine verschwindend kleine molare Wärme, die erst bei Temperaturen, bei denen alle Metalle bereits verdampft wären, den klassischen Wert von $3/2 R$ annehmen würde. Damit war auch der experimentelle Beweis der von Nernst vorhergesagten Gasentartung erbracht, der wegen des Einflusses der interatomaren Kräfte bei realen Gasen gescheitert war.

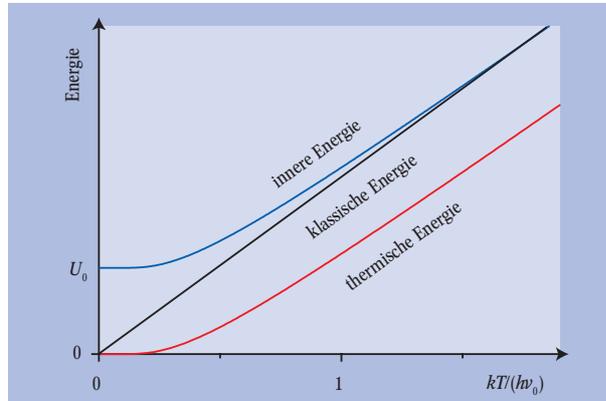


Abb. 2: Innere Energie und thermische Energie eines Festkörpers als Funktion der Temperatur.

Suprafluidität und Supraleitung

Zu den zweifellos spektakulärsten Manifestationen des dritten Hauptsatzes zählen solche makroskopischen Quantenphänomene wie die Supraleitung und die Suprafluidität. Sie sind gekennzeichnet durch elektrische Dauerströme und reibungslosen Fluss, die sich beide durch verschwindende Entropie auszeichnen. Der dritte Hauptsatz verlangt, dass die Entropie bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwindet, d. h. die Substanz in einen geordneten Zustand übergeht. Dieser geordnete Zustand bezieht sich bei den Suprafluidigkeiten auf eine „Kondensation“ im Raum der Impulse (oder Geschwindigkeiten).

Die Quantenflüssigkeiten ^4He und ^3He sind wegen ihrer gleichen elektronischen Struktur chemisch nicht unterscheidbar. Während ^4He -Atome mit Spin Null jedoch Bosonen sind, gehören ^3He -Atome mit Spin $1/2$ zu den Fermionen. Das führt dazu, dass beide Quantenflüssigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen T_c in den suprafluiden Zustand übergehen: $T_c(^4\text{He}) = 2,2 \text{ K}$ und $T_c(^3\text{He}) = 2,7 \text{ mK}$. Die stark unterschiedlichen kritischen Temperaturen sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Übergang für Bosonen in den suprafluiden Zustand ein natürlicher Prozess ist. Diese Bose-Kondensation stellt einen kohärenten Zustand des Systems dar, bei dem alle Atome im gleichen Quantenzustand eine korrelierte Bewegung ohne Dissipation ausführen. Suprafluidität von einer Fermi-Flüssigkeit wie ^3He setzt dagegen zuerst die Bildung von Bosonen voraus. In Metallen bilden die Elektronen Cooper-Paare, die nach Bose-Kondensation für die Suprafluidität der elektrischen Ladung – die Supraleitung – verantwortlich sind. In konventionellen Supraleitern ist der Spin der Cooper-Paare Null. Der Grundzustand der Bosonen in konventionellen Supraleitern sowie in suprafluidem ^4He lässt sich durch einen komplexen Ordnungsparameter, eine makroskopische Wellenfunktion, beschreiben. In suprafluidem ^3He haben die das Bose-Kondensat bildenden Teilchen jedoch eine nichttriviale innere Struktur, was zur Bildung von magnetischen und den Flüssigkristallen ähnlichen Ordnungsstrukturen führt.

Abb. 3: ► Verdünnungskryostat und Kupfer-Kernkühlstufe der Berliner Mikrokkelvin-Anlage der PTB, an der das Verhalten ultrakalter Materie bei Temperaturen von weniger als 20 μK über dem absoluten Nullpunkt in Magnetfeldern bis zu 9 Tesla untersucht wird.

Phasenstabilität von Mischphasen

Kühlt man eine Mischung aus ^4He und ^3He bis zu sehr tiefen Temperaturen ab, dann muss aufgrund des III. Hauptsatzes die Mischungsentropie verschwinden. Experimentell findet man, dass beide Heliumisotope oberhalb 0,87 K mischbar sind und sich unterhalb dieser Temperatur in zwei flüssige Phasen entmischen. Mit fallender Temperatur werden diese beiden Phasen allmählich zu reinem ^4He und ^3He , sodass auf diese Weise die Mischungsentropie gegen Null geht. Dieses Verhalten ist die Grundlage für die Arbeitsweise der $^4\text{He}/^3\text{He}$ -Verdünnungskryostate.

Der dritte Hauptsatz fordert lediglich das Verschwinden der Mischungsentropie für $T \rightarrow 0$ und nicht notwendigerweise die Entmischung. In Anbetracht des komplexen Tieftemperaturverhaltens der Heliumisotope wären auch andere völlig geordnete Zustände mit verschwindender Entropie denkbar.

Auch in festen Mischphasen wie Legierungen werden bei tiefen Temperaturen Ordnungsvorgänge beobachtet. Diese Umwandlungen erfordern mitunter lange Zeiten. Da die Ermüdung von Legierungen von großem praktischen Interesse ist, stehen gegenwärtig Untersuchungen der Phasenstabilität im Zusammenhang mit dem dritten Hauptsatz wieder im Mittelpunkt des Interesses [6].

Gläser und dritter Hauptsatz

In einem Glas ist die einer Flüssigkeit eigene räumliche Unordnung der Moleküle eingefroren, sodass strukturelle Änderungen innerhalb der Messzeit vernachlässigt werden können. Die in üblichen Zeiträumen vergleichsweise schnell ausgeführten kalorimetrischen Messungen führen dann nicht zu den Gleichgewichtswerten der Wärmekapazität. Der Zustand des Glases ist kein Gleichgewichtszustand und erfordert für seine thermodynamische Beschreibung die Einführung von zusätzlichen Zustandsvariablen. Der mit diesen Zustandsvariablen verbundene Anteil der Entropie führt zu einer gegenüber dem Kristall erhöhten Wärmekapazität, die als Anomalie bezeichnet wird und bei tiefen Temperaturen beobachtet werden kann. Die der Anomalie der Wärmekapazität entsprechende Entropieabnahme zu tiefen Temperaturen ist als Manifestation des dritten Hauptsatzes auf eine Ordnung von Anregungszuständen zurückzuführen. Der Mechanismus der Tieftemperaturanomalien der Gläser ist Gegenstand aktueller Tieftemperaturforschung.

Kernmagnetismus

Besitzen Atomkerne einen Spin mit der Quantenzahl I und damit ein magnetisches Moment, so können diese Momente bei hinreichend hohen Temperaturen $2I+1$ mögliche Orientierungen einnehmen. Das entspricht einem Beitrag von $R \ln(2I+1)$ zur molaren Entropie. Nach dem III. Hauptsatz muss dieser Beitrag bei genügend tiefen Temperaturen verschwinden. Als Manifestationen des III. Hauptsatzes lassen sich so unterschiedlichste Ordnungsvorgängen an Kernspinsystemen beobachten [7]. Bei diesen Experimenten befindet sich das Kernspinsystem oft nicht mehr im Gleichgewicht mit den Leitungselektronen und den Gitterschwingungen. Es ist dann auch möglich, das Kernspinsystem in



einen Zustand zu überführen, in dem es sich so verhält, als hätte es eine negative Temperatur. Diese lassen sich erreichen, indem man durch Energiezufuhr die oberen Energieniveaus besetzt. Wenn ein negativer absoluter Nullpunkt einem Zustand entspricht, bei dem sich alle Teilchen im obersten Energieniveau befinden, so ist dieser genau so unerreichbar wie der positive absolute Nullpunkt. Da der absolute Nullpunkt beim Übergang von positiven zu negativen Temperaturen nicht durchlaufen werden kann, ist der dritte Hauptsatz auch in Systemen mit negativer Temperatur erfüllt.

Der Weg zum absoluten Nullpunkt

Mit dem dritten Hauptsatz der Thermodynamik hat die Physik der tiefen Temperaturen ihren eigentlichen Sinn bekommen. Er besteht in der Untersuchung von makroskopischen Quantenphänomenen. Bei der Suche nach solchen Phänomenen ist die Entropie ein Maß für das noch verbleibende Interesse des Tieftemperaturphysikers an einem System.

Für eine Kühlung in den Bereich tiefster Temperaturen kommen nur Systeme in Betracht, die in diesem Temperaturbereich noch eine nennenswerte Entropie besitzen. Die für diesen Zweck wichtigsten Systeme sind Kernspinsysteme. Da die Entropie eines solchen Systems von einem angelegten Magnetfeld abhängt, lässt sich dieses Feld als Kühlparameter nutzen. Um die schwachen Kernmomente auszurichten, benötigt man starke Magnetfelder und tiefe Starttemperaturen von etwa 0,01 K.

Erst durch die Entwicklung supraleitender Magnete sowie der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verdünnungskryostate gelang es, die adiabatische Kernentmagnetisierung als geeignete Kühlmethode einzusetzen, mit der man kondensierte Materie bis etwa 0,000001 K abkühlen kann.

Temperaturen im Nanokelvinbereich, die bei der Laserkühlung von Atomen oder in Kernspinsystemen, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befinden, erreicht werden, sind keine Festkörpertemperaturen im Sinne des nullten Hauptsatzes.

Die Physik der tiefen Temperaturen verspricht die Entdeckung immer neuer überraschender makroskopischer Quantenphänomene, die nach dem dritten Hauptsatz das Streben eines Systems nach dem höchstgeordneten Zustand darstellen. Damit ergibt sich die Frage, ob bei weiterer Annäherung an den absoluten Nullpunkt alle Materie entweder kristallin oder suprafluid wird, d. h. im Orts- oder Impulsraum kondensiert. Wir wissen nicht, ob nicht alle Metalle bei hinreichend tiefen Temperaturen supraleitend werden. Die tiefste gemessene Temperatur für die Umwandlung in den supraleitenden Zustand wurde bei Rhodium gemessen und beträgt 320 μK . Es gibt jedoch begründete Zweifel, ob Metalle wie Eisen oder Kobalt, die durch starke innere Magnetfelder gekennzeichnet sind, jemals supraleitend werden. Es gibt auch keine Theorie, die in der Lage ist, entsprechende Voraussagen über die Supraleitung in Metallen zu machen. Darüber hinaus hat man experimentelle Probleme zu überwinden, wie die Realisierung der notwendigen Reinheit der Proben oder die Abschirmung gegen kleinste äußere Magnetfelder.

Auch der dritte Hauptsatz selbst verbirgt unvorhersagbare Konsequenzen. So bleiben die thermo-

dynamischen Fluktuationen der Temperatur $\langle \Delta T^2 \rangle / T^2 = k / C_V(T)$ für $T \rightarrow 0$ nicht mehr endlich, da nach dem dritten Hauptsatz die Wärmekapazität verschwindet. Es gibt dann eine untere Grenze T_0 der Temperatur entsprechend $C_V(T_0) \cong k$, unter der eine sinnvolle Definition der Temperatur nicht mehr möglich ist. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass sich die untersuchten Systeme bei ultratiefen Temperaturen nicht mehr im Gleichgewicht befinden. Ist der Entropiefluss ϕ mit dem Wärmefluss q durch die Beziehung $\phi = q/T$ verbunden, so ist auch im Nichtgleichgewicht die Temperatur nach dem nullten Hauptsatz an einer idealen Thermometerwand, an der kein Sprung der Normalkomponenten von Entropiefluss und Wärmefluss auftritt, stetig. Theoretische Berechnungen im Rahmen der Quantenthermodynamik zeigen jedoch, dass bei hinreichend tiefen Temperaturen die Proportionalität von Entropiefluss und Wärmefluss nicht mehr gegeben ist und kinetische und thermodynamische Temperatur nicht mehr übereinstimmen.

Die thermodynamische Ableitung von Messvorschriften für die Temperatur im Mikrokkelvinbereich ist ein fundamentales metrologisches Problem, dass nur im Zusammenhang mit dem thermodynamischen Prozess der Kernspinkühlung betrachtet werden kann. Der thermodynamische Prozess ergibt sich dabei als Lösung von Feldgleichungen. Diese Lösungen, welche die Grundlage zur Erzeugung und Messung tiefster Temperaturen darstellen, werden gegenwärtig an der Mikrokkelvinanlage der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (Abb. 3) experimentell verifiziert. Die Experimente haben u. a. auch das Ziel, makroskopische Quanteneffekte in metallischen Gläsern zu untersuchen.

Sollten sich die Probleme bei der Definition einer Temperatur im Mikrokkelvinbereich als grundlegend oder die Vorstellungen einer universellen Kondensation der Materie als zutreffend erweisen, so könnten sie eine neue Formulierung des dritten Hauptsatzes der Thermodynamik rechtfertigen.

Literatur

- [1] *W. Nernst*, Theoretische Chemie, F. Enke, Stuttgart (1913)
- [2] *W. Nernst*, Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen, Nachr. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen **6**, 1 (1906)
- [3] *M. Planck*, Thermodynamik, Veit & Comp., Leipzig (1917)
- [4] *E. Schrödinger*, Statistische Thermodynamik, J. A. Barth, Leipzig (1952)
- [5] *A. Einstein*, Annalen der Physik **22**, 180 (1907)
- [6] *J. Abriata* und *D. Laughlin*, Prog. Mat. Sci. **49**, 367 (2004)
- [7] *A. Oja* und *O. Lounasmaa*, Rev. Mod. Phys. **69**, 1 (1997)

Der Autor

Peter Strehlow hat nach dem Physikstudium an der TU Berlin 1984 promoviert und sich dort 1997 auch habilitiert. Nach drei Jahren Forschungstätigkeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg ist er 1988 an die Physikalisch-Technische Bundesanstalt nach Berlin gegangen, wo er die Arbeitsgruppe Tieftemperaturthermodynamik und Quantenphänomene leitet. Seit 2003 ist er außerplanmäßiger Professor an der TU Berlin.

