Dritter HS: Absoluter Temperaturnullpunkt.

Nernst: isotherme Prozesse (chem. Reaktionen, Phasenübergänge, Druckänderung etc.) bedingen ein ΔS. Es gilt: $\underline{\Delta S \longrightarrow 0 \text{ für } T \to 0}$ (Nernstsches Theorem)

Plancksche Form: $\lim\limits_{T\to 0} \frac{S(T)}{N} \longrightarrow 0$

Betrachte Dichteoperator: $\hat{\varrho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta \hat{H}}} = \frac{\sum_n e^{-\beta E_n} |n\rangle\langle n|}{\sum_n e^{-\beta E_n}}$.

$$= \frac{\hat{P}_0 + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)} |n\rangle\langle n|}{\bar{g} + \sum_{E_n > E_0} e^{-\beta(E_n - E_0)}}$$

wobei $\hat{P}_0$ der Projektionsoperator auf den Grundzustand ist. Im Limes $T \to 0$ ergibt sich:

$$\hat{\varrho}(T=0) = \frac{\hat{P}_0}{\bar{g}} \quad \Rightarrow \quad S(T=0) = -k_B \langle \log \hat{\varrho} \rangle = k_B \log \bar{g}$$

Selbst wenn $\bar{g} = \mathcal{O}(N)$ wird $\lim\limits_{N\to\infty} \frac{S(T=0)}{N} = 0$.

<u>Thermodynamische Konsequenzen:</u>

Wärmekapazität $(x = p, V)$: $C_x = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \rightsquigarrow S(T) - S(0) = \int_0^T \frac{C_x(T')}{T'} dT'$

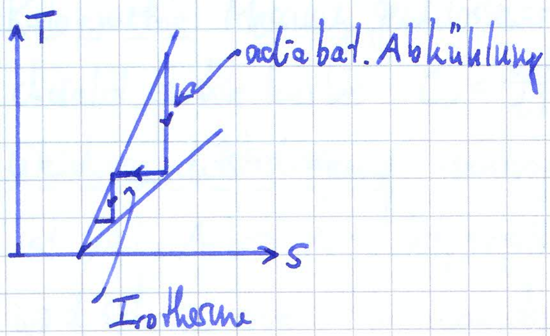
$\Rightarrow C_x(T) \longrightarrow 0$ für $T \to 0$ denn sonst wäre $S(T) = S(0) + \infty = \infty$.

D.h., dass wir schreiben können, dass $C_x(T) = T^\alpha (a + b T^\beta + \ldots)$ mit $\alpha, \beta > 0$

$\Rightarrow S(T) = S(0) + T^\alpha \left(\frac{a}{\alpha} + \frac{b T^\beta}{\alpha + \beta} + \ldots\right)$

Ebenfalls verschwinden andere Ableitungen, z.Bsp. $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \to 0,\ T \to 0$

$\Rightarrow$ "Handhabe" am System geht gegen null, und $T=0$ könnte experimentell nur in ∞ vielen Schritten erreicht werden:



Restentropie: (i.) ungekoppelte Spins: N Kerne mit Spin s haben $(2s+1)^N$ Spineinstellungen

$\Rightarrow S(T=0) = N \log(2s+1)$. Bei $s = 1/2$ also $S(T=0) = N \log 2$. Hier also $\bar{g} = c^N, c > 1$

$\Rightarrow S(T=0)/N = S_0 > 0$.