Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Über den Nernst'schen Wärmesatz und die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes

Von

Heinrich Mache

K. M. d. Akad. d. Wiss.

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1927)

Die ursprüngliche Fassung des Nernst'schen Wärmesatzes enthält nur die Forderung, daß beim absoluten Nullpunkt die Wärmekapazität bei jeder Umwandlung ungeändert bleibt. Etwas weiter geht Planck, der eine Fassung wählt, die schon beinhaltet, daß die Wärmekapazität beim absoluten Nullpunkt verschwindet, wie das gleichfalls durch Nernst experimentell sichergestellt worden war. Über die Ordnung, in welcher die spezifische Wärme dort verschwindet, ist hiebei nicht viel ausgesagt. Ein endlicher Nullpunktswert der Entropie setzt nur voraus, daß

$$\int_0^T \frac{c\,d\,T}{T} \text{ für } T = 0$$

gegen Null konvergiert.

Setzen wir etwa $c = aT^n$, so wird $\int_0^T \frac{c\,d\,T}{T} = \frac{a}{n} T^n$ und dieser Ausdruck verschwindet für alle positiven Werte von n, auch noch für n kleiner als Eins. Hingegen muß c von höherer Ordnung Null werden als der Ausdruck $\frac{a}{ln\,T}$, da $ln\,(ln\,T)$ für $T = 0$ nicht Null wird.

Es ist nun aber auf Grund des experimentellen Befundes und der Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme anzunehmen, daß in höherer Ordnung verschwindet als T und es soll zunächst die Erweiterung des Nernst'schen Satzes gegeben werden, die auch noch dieser Erkenntnis Rechnung trägt. Wir können sie in die folgende Aussage kleiden:

In unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes erfolgen alle Veränderungen eines bestimmten Stoffes ohne Änderung seiner Entropie. Es ist also für $T = 0$ und für jede dort verlaufende oder von dort ausgehende Veränderung

$$ds = 0,$$

wobei wir unter ds das totale Differential der Entropie verstehen. In der Tat folgt aus

$$ds = \frac{dq}{T} = \frac{c\,d\,T}{T} = 0 \quad \text{für } T = 0,$$

daß c in höherer Ordnung verschwindet als T. Nicht nur auf der Nullpunktsisotherme selbst bleibt die Entropie konstant. Auch eine kleine Temperaturerhöhung ändert ihren Wert nicht.

Nimmt man an, daß das Prinzip von Clausius für alle möglichen Zustände gilt, so folgt die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes aus dem zweiten Hauptsatz allein nicht nur falls die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt endlich bleibt, sondern auch noch, wenn sie Null wird, aber in niedrigerer Ordnung als T Das zeigt die folgende Überlegung:

Wir denken uns einen verkehrt laufenden Carnotprozeß. Er wirkt als Kältemaschine, indem er unter dem Arbeitsaufwand $q'-q$ dem unteren Wärmebehälter die Wärmemenge q entzieht. Wir können somit

$$\frac{q}{q'-q} = \frac{T}{T'-T}$$

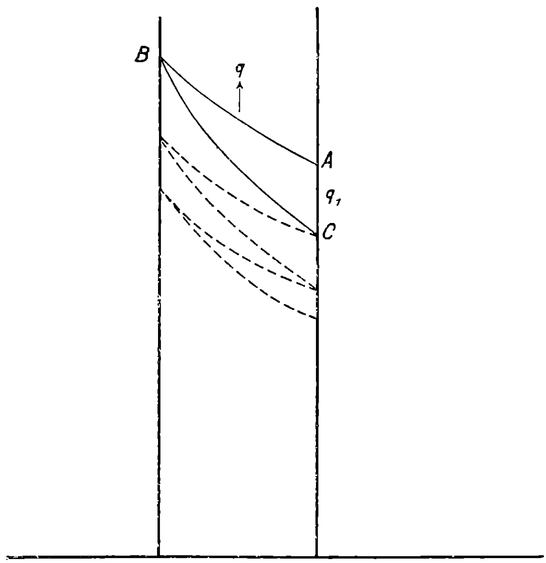
als Maß für die Leistung bei einem Umlauf betrachten.

Als unteren Wärmebehälter denken wir uns den zu kühlenden Körper. Auf der oberen Isotherme behalten wir hingegen die Temperatur T' unverändert bei. Der letzte Ausdruck zeigt dann, daß die Leistung eines Umlaufes mit T sinkt und bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen Null konvergiert.

Damit der Wärmeentzug in jedem Umlaufe bei ganz bestimmter Temperatur erfolge, der Kreisprozeß ein vollkommen Carnot'scher bleibe, machen wir die Annahme, daß der abzukühlende Körper während des Wärmeentzugs immer gleichzeitig isotherm komprimiert wird und hiebei die Wärmemenge q an den arbeitenden Körper abgibt, sich dann aber wieder adiabatisch auf das ursprüngliche Volumen ausdehnt. So sinkt seine Temperatur stufenweise von Umlauf zu Umlauf, ändert sich aber nicht, während er mit dem arbeitenden Körper in Verbindung steht.

Es läßt sich nun zunächst zeigen, daß die nach jedem Umlauf vorgenommene adiabatische Entspannung den Körper weniger kühlt als dem Betrag $\frac{q}{c_v}$ entspricht, daß er also weniger gekühlt wird, als wenn man ihm die Wärmemenge q bei konstantem Volumen entzogen hätte.

Drücken wir nämlich den zu kühlenden Körper längs der Isotherme AB zusammen, wobei er die Wärmemenge q abgibt und lassen wir ihn dann längs der Adiabate BC sich wieder auf das ursprüngliche Volumen v_1 ausdehnen, so entspricht seine Abkühlung der Temperaturerniedrigung, die erzielt worden wäre, wenn wir dem Körper längs der Isochore AC eine gewisse Wärmemenge q_1 entzogen hätten. Betrachten wir aber ABC als Kreisprozeß, so folgt aus ihm, daß q_1 um die Fläche dieses Kreisprozesses kleiner ist als q. Es ist also auch die durch die adiabatische Wiederausdehnung des Körpers erzielte Abkühlung $\frac{q_1}{c_v}$ kleiner als $\frac{q}{c_v}$.[1]



[1] Für differentiale Kompression und Wiederausdehnung sind, da die Fläche verschwindet, beide Beträge gleich.

Aus $dq = c_v\, dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$ und der Differentialgleichung der Adiabate $\frac{dT}{dv} = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ folgt, daß eine isotherm vorgenommene Kompression vom Betrage $dv = \frac{dq}{T\left(\frac{\partial p}{dT}\right)_v}$, die auf adiabatischem Wege rückgängig gemacht wird, eine Temperaturänderung $dT = -\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv = -\frac{dq}{}$ hervorruft.

Oben handelt es sich uns aber beliebig große, endliche Kompressionen und Ausdehnungen.

Verschwindet somit $\frac{q}{c_v}$ mit Annäherung an den absoluten Nullpunkt, so wird die nach jedem Umlauf des Carnot'schen Kreises durch adiabatische Entspannung auf das Ausgangsvolumen erreichbare Abkühlung um so mehr gegen Null abnehmen.

Da nun $q = q' \frac{T}{T'}$ in derselben Ordnung verschwindet wie T, so wird der Bruch $\frac{q}{c_v}$ verschwinden, wenn endlich ist oder langsamer gegen Null abnimmt als T. Solange bedarf es eines unendlichen Arbeitsaufwandes, um den Körper bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen; solange ist also dessen Unerreichbarkeit eine Folge des zweiten Hauptsatzes allein oder, genauer gesagt, eine Folge der Annahme, daß der zweite Hauptsatz auch noch gilt, wenn wir uns dem absoluten Nullpunkt beliebig nähern.

Dem Einwand, daß hiemit wohl die Unerreichbarkeit des Nullpunktes beim Volumen v_1 nachgewiesen wurde, daß es aber möglich bliebe, den Nullpunkt ohne Kältemaschine einfach durch Fortführung einer der Adiabaten, z. B. der Adiabate BC im Endlichen zu erreichen, begegnen wir mit dem Hinweis, daß dann auch beim Volumen v_1 eine Adiabate den absoluten Nullpunkt erreichen müßte. Wir hätten also nur den Volumenunterschied $v_1 - v_2$ genügend groß zu wählen, um auf dieser letzten adiabatischen Ausdehnung, die zum Nullpunkt führt, eine endliche Temperaturabnahme zu erzielen. Dann würden wir auch beim Volumen v_1 nach einer bestimmten Zahl von Kompressionen und adiabatischen Dilatationen zum absoluten Nullpunkt gelangen können; denn die endliche Temperatur am Anfang der letzten Adiabate ist erfahrungsgemäß unter endlichem Arbeitsaufwand zu erreichen.

Ist hiemit die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes als bloße Folge des zweiten Hauptsatzes auch noch für den Fall dargetan, daß die spezifische Wärme mit Annäherung an den absoluten Nullpunkt langsamer Null wird als die Temperatur selbst, so verliert dieser Beweis seine Gültigkeit, falls c_v in höherer als erster Potenz mit T gegen Null absinkt; denn jetzt könnte trotz des Kleinerwerdens von q mit T die bei der adiabatischen Entspannung erzielbare Abkühlung sogar ins Unendliche wachsen.

Trotzdem wird der absolute Nullpunkt auch dann nicht erreicht; denn aus dem Verschwinden der spezifischen Wärme in höherer als erster Ordnung folgt jetzt

$$ds = \frac{c\,dT}{T} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{ds}{dT} = \frac{c}{T} = 0 \quad \text{für } T = 0.$$

Das besagt, daß nicht nur jede auf der Nullpunktsisotherme vorgenommene Änderung von Druck und Dichte, sondern auch eine dort vorgenommene unendlich kleine Temperaturerhöhung den Wert der Entropie ungeändert läßt. Nicht nur die Nullpunktsisotherme selbst ist eine Adiabate, sondern auch alle von irgendeinem Punkte der Nullpunktsisotherme ausgehenden Zustandsänderungen verlaufen in unmittelbarer Nähe zunächst adiabatisch.

Hiedurch ist der Widerspruch klargelegt, in dem dieses der Nullpunktsisotherme unmittelbar anliegende Gebiet zum zweiten Hauptsatz steht; würden sich doch dort Adiabaten im Endlichen schneiden! Auch kann man das Prinzip von Caratheodory[1] heranziehen, wonach es im Gültigkeitsbereich des zweiten Hauptsatzes in beliebiger Nähe jedes Zustandes Nachbarzustände geben muß, die vom ersten Zustand aus auf adiabatischem Wege nicht erreichbar sind. Von der Nullpunktsisotherme aus wären hingegen Nachbarzustände einzig und allein auf adiabatischem Wege zu erreichen.

Gegenüber der Planck'schen Fassung des Nernst'schen Wärmesatzes hat die Aussage, daß in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes das totale Differential der Entropie gleich Null ist, vielleicht den Vorzug, daß sie die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes gerade für den Fall klarlegt, in dem diese Unerreichbarkeit nicht schon eine bloße Folge des zweiten Hauptsatzes ist. Erblickt man mit Nernst den physikalischen Inhalt seines Wärmesatzes in dem Postulat, daß es unmöglich ist »eine Vorrichtung zu ersinnen, durch die ein Körper völlig der Wärme beraubt, d. h. bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt werden kann«, so ist hierin nur jener Teil des Postulates neu, der diese Unerreichbarkeit auch dort fordert, wo sie nicht im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz wäre. Diese neue Erkenntnis findet somit in der hier gegebenen Formulierung ihren einfachsten mathematischen Ausdruck.

Es ist schließlich selbstverständlich, daß man aus dem Ansatz $ds = 0$ die bisher aus dem Nernst'schen Satze gezogenen Folgerungen aus den Gleichungen der Thermodynamik ebenso entwickeln kann wie aus dem Planck'schen Ansatz. Sie gelten nur a fortiori.

Aus

$$dq = c_v dT + (c_p - c_v)\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv$$

und

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

folgt

$$dq = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

[1] Vgl. M. Born, Phys. Zeitschr. *22*, 282 (1921).

und

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv.$$

Nach der Planck'schen Fassung muß nur auf der Nullpunktsisotherme selbst $ds = 0$ sein, und da dv einen beliebigen Wert hat, ist dort auch $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0$. Verschwindet hingegen c_v in höherer Ordnung als T, so sind ds und das erste Glied auf der rechten Seite der letzten Gleichung auch schon Null, wenn der Körper den Nullpunkt noch nicht ganz erreicht hat. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient verschwinden bei Temperaturen, die wenigstens grundsätzlich erreichbar sind.