

Theorem. Demnach bewirkt ein Magnetfeld H eine Larmor-Präzession der Elektronen eines Atoms oder Moleküls, die mit Langevin als klassisches Gas aufgefasst werden; d. h. die Elektronen mit der Masse m und der Ladung e werden zu einer Kreisbewegung um das Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz $\omega_L = -(e/2mc)H$ veranlasst, mit c als Lichtgeschwindigkeit. Die so erzeugten Kreisströme bewirken ein magnetisches Moment m der Größe $m = -(e^2/6mc^2)a^2H$. Hier ist a der mittlere Abstand des Elektrons zum Ladungsmittelpunkt. Für N Atome bzw. Moleküle mit je Z Elektronen ergibt sich als diamagnetische Suszeptibilität

$$\chi = -N \frac{Ze^2}{6mc^2} \overline{a^2},$$

wobei $\overline{a^2}$ so etwas wie der Mittelwert über alle Elektronenbahnen ist. Diese zuerst von Langevin angegebene Formel beschreibt korrekt (cum grano salis) die diamagnetische Suszeptibilität dem Vorzeichen, der Größenordnung und dem experimentellen Befund nach bei Atomen und Molekülen, die kein permanentes magnetisches Moment haben.

Jedoch ist dieses schöne klassische Bild irreführend, worauf schon Niels Bohr in seiner Dissertation 1911 hingewiesen hat [4]. Schließt man nämlich das klassisch beschriebene Elektronengas in eine hinreichend große Kugel ein, so gibt es immer Elektronen, die sich im weiten Abstand vom Ladungsmittelpunkt bewegen und auf ihrer Kreisbewegung um das Magnetfeld gegen den Kugelrand stoßen. Sie werden dann von der Kugelwand reflektiert und stoßen erneut gegen die Wand usw. Im Mittel erzeugen sie so einen Oberflächenstrom, der, wie sich zeigt, das durch die Larmor-Präzession im Innern der Kugel erzeugte magnetische Moment exakt kompensiert (siehe [3], S. 102). Diamagnetismus ist in einer klassischen Theorie also nicht möglich; dies wird manchmal auch als Bohr-van Leeuwen-Theorem bezeichnet.

Das Problem lässt sich erst im Rahmen der Quantenmechanik lösen. Schon im Bohrschen Atommodell bewegen sich die Elektronen im Atom auf engen Bahnen um den Atomkern, und die Katastrophe mit den weit entfernten Bahnen kann nicht stattfinden. Eine quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffatoms ergibt für die diamagnetische Suszeptibilität pro Atom

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} r^2,$$

also eine Formel ganz ähnlich der von Langevin angegebenen. Allerdings ist nun r^2 der Erwartungswert des Abstands vom Kern, der von den Quantenzahlen des Zustands des Elektrons abhängt. Für den Grundzustand hat man $r^2 = (3a_B^2/2)$, mit dem Bohr-Radius a_B . Dieser Ausdruck für die Suszeptibilität ist aber nur begrenzt brauchbar, da hier vom Spin des Elektrons abgesehen wurde; dieser führt zu einem größeren Effekt, dem Paramagnetismus des Wasserstoffatoms. Wegen der Weiterentwicklung der Theorie sei auf moderne Lehrbücher verwiesen [5].

Der *Paramagnetismus* ist vom Konzept her einfacher und im Prinzip im Rahmen der klassischen Physik zu verstehen. Betrachtet man mit Langevin ein Gas von Molekülen bzw. Atomen, die alle das gleiche magnetische Moment μ haben, so hat jedes Molekül in einem Magnetfeld H die Energie $-\mu H \cos \alpha$, wenn α der Winkel zwischen dem Magnetfeld und dem magnetischen Moment ist. Um den über alle Moleküle gemittelten Wert von $\cos \alpha$ zu finden, multipliziert man $\cos \alpha$ mit dem Boltzmann-Faktor, der im klassischen Sinn das statistische Gewicht der möglichen Werte von $\cos \alpha$ bestimmt, und hat dann

$$\overline{\cos \alpha} = -\frac{1}{a} + \coth a = L(a),$$

mit $a = \mu H/k_B T$ sowie der Boltzmann-Konstante k_B und der absoluten Temperatur T . $L(a)$ nennt man die Langevin-Funktion oder auch Langevin-Debye-Funktion, da Debye später das gleiche Verfahren auf polare Moleküle angewandt hat. Für kleine Magnetfelder lässt sich $L(a)$ durch $a/3$ approximieren, sodass sich für die paramagnetische Suszeptibilität pro Molekül

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T},$$

ergibt, mit der Curie-Konstante C . Lange nachdem Pierre Curie dieses „Curie-Gesetz“ mit der typischen Abhängigkeit der Suszeptibilität von der reziproken Temperatur im Experiment gefunden hatte [6], wurde es von Langevin erstmals abgeleitet.

Natürlich bringt die Quantenmechanik schon wegen der Quantisierung des Drehimpulses wesentliche Korrekturen, und letztlich geht

das ganze Spektrum der Drehimpulse ein, d. h. Spin, Bahndrehimpuls und Gesamtdrehimpuls der Elektronen außerhalb der abgeschlossenen Schalen.

Die Langevinschen Arbeiten des Jahres 1905 haben sicher nicht die Reichweite der Arbeiten Einsteins aus demselben Jahr. Jedoch stehen sie am Anfang eines gründlichen Verständnisses der magnetischen Erscheinungen in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern.

DIETER WAGNER

- [1] P. Langevin, J. de Physique 4, 678 (1905)
- [2] P. Langevin, Ann. Chimie Physique 5, 70 (1905)
- [3] J. H. van Vleck, The Theory of Electronic and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press (1932)
- [4] N. Bohr, Diss., Kopenhagen (1911), in: J. R. Nielsen, Niels Bohr – Collected Works, Bd. 1., North Holland, Amsterdam (1986); J. H. van Leeuwen, J. de Physique 2, 361 (1921)
- [5] D. C. Mattis, The Theory of Magnetism I, II, Springer (1981); D. Wagner, Introduction to the Theory of Magnetism, Pergamon (1972)
- [6] P. Curie, Ann. Chimie Physique V, 289 (1895)

Das fehlende Axiom

Mit dem von Walther Nernst aufgestellten III. Hauptsatz wurde das Axiomensystem der phänomenologischen Thermodynamik abgeschlossen.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts rückte die Berechnung von chemischen Gleichgewichten angesichts der sich stürmisch entwickelnden Industrialisierung der Chemie in den Mittelpunkt des Forscherinteresses. Dazu war die Kenntnis der Affinität A einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit von der (absoluten) Temperatur T notwendig, da sich auf diese Weise die Richtung einer chemischen Reaktion und die Lage des Gleichgewichts, in welches sie einmündet, bestimmen lassen. Während A zunächst der maximalen Nutzarbeit gleichgesetzt wurde, die ihrerseits mit der Änderung der freien Energie ΔF übereinstimmt¹⁾, identifizierten Julius Thomson (1826–1909) und Marcelin Berthelot (1827–1907) A mit der Wärmeentwicklung Q der Reaktion,

$$A = Q. \quad (1)$$

Aus dem I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich dagegen

Prof. em. Dr. Dieter Wagner, Bochum

1) Hier und im Weiteren werden – wie es auch Nernst in seinen Darlegungen tat – isochore und isotherme Bedingungen vorausgesetzt. In anderen Fällen sind die verwendeten Größen entsprechend zu substituieren.

2) Zitiert nach Nernst aus [2], S. 7

die um einen Term erweiterte Beziehung

$$A = Q + T \frac{\partial A}{\partial T} \quad (2)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung,

$$A = -T \int \frac{Q}{T^2} dT + I_0 T,$$

enthält die Integrationskonstante I_0 , die sich auf der Grundlage des I. und II. Hauptsatzes allein nicht bestimmen lässt. Im Gegensatz zur Näherung (1) lässt die exakte Beziehung (2) daher ohne Kenntnis weiterer prinzipieller Zusammen-

Vorlesung über die Anwendung der Thermodynamik in der Chemie, an deren Ende er Anfang August 1905 im Hörsaal in der Berliner Bunsenstraße die praktische Lösung des Problems erstmals verkündete: den Nernstschen Wärmesatz oder – wie er heute heißt – den III. Hauptsatz der Thermodynamik. Am 23. Dezember 1905 stellte er seine Entdeckung der „Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen“ vor, in deren „Nachrichten“ sie 1906 veröffentlicht wurde [2].

Den Inhalt der „Annäherung“ hatte Nernst bereits zu seiner Studienzeit, insbesondere in Graz



Walther Nernst (1. v. r.) während des Sommersemesters 1906 im Berliner Hörsaal, in dem er im August 1905 den III. Hauptsatz erstmals verkündet hatte; neben ihm Hans Jahn. (Quelle: G. Bugge, Walter Nernst zum 50. Geburtstag am 25. Juni. Reclams Universum 30 (1914) 38, 257)

hänge keine Berechnung von A und damit chemischer Gleichgewichte bei Kenntnis von Q zu. Henri Le Chatelier (1850–1936) hatte 1888 im Zusammenhang mit der Gl. (2) festgestellt: „Die Bestimmung der Natur der Funktion $[A(T)]$ würde zur völligen Kenntnis der Gesetze des Gleichgewichts führen. Sie würde ... die vollständigen Gleichgewichtsbedingungen a priori bestimmen; bis jetzt hat man die genaue Natur dieser Konstanten $[I_0]$ noch nicht bestimmen können.“²⁾

Noch Anfang 1905 stellte Walther Nernst (1864–1941) auf der Magdeburger „46. Hauptversammlung des Vereins deutscher Ingenieure“ fest, dass die Gleichsetzung der maximalen Arbeit eines Verbrennungsprozesses mit dessen Wärme eine „rohe Annäherung“ sei, in „Ermangelung genauere Kenntnisse“ aber eine vertretbare Vorgehensweise darstelle ([1], S. 9). Bald danach wechselte er von Göttingen auf ein Ordinariat für Physikalische Chemie an der Berliner Universität. Dort hielt er zur Einführung eine

durch den dortigen Privatdozenten Hans Jahn (1853–1906) kennen gelernt. Der Erforschung chemischer Gleichgewichte hatte er sich in den letzten Jahren in Göttingen zugewandt. Insbesondere schien es ihm „in experimenteller Hinsicht von hohem Wert, die grundlegende Formel [(2)] über ein möglichst großes Temperaturintervall anzuwenden“ ([3], S. 9), was allein durch die Untersuchung von Gasgleichgewichten möglich war. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse nutzte er nur mittelbar 1905, um das Problem im Sinne der oben zitierten Aussage Le Chateliers zu lösen. Durch Auseinandersetzung mit einem von ihm als nicht haltbar angesehenen Ansatz Henricus Jacobus van't Hoff's (1852–1911) von 1904 und geleitet „von einem glücklichen Zufall“ ([3], S. 9) fand Nernst, zumindest für kondensierte Systeme im Gleichgewicht, den folgenden Zusammenhang zwischen Affinität und Wärmeentwicklung:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial A}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial Q}{\partial T} = 0$$

3) Dieser „Beweis“ wurde bereits von Einstein kritisiert, und Peter T. Landsberg (geb. 1922) konnte 1956 darlegen, dass das Unerreichbarkeitsprinzip noch ein vom III. Hauptsatz unabhängiges Postulat erfordert.

Priv.-Doz. Dr. Hans-Georg Bartel, Institut für Chemie, Humboldt-Universität Berlin

Daraus ergab sich $T_0 = 0$ und Beziehung (1) als Grenzesetz für tiefe Temperaturen. Trotz des ursprünglich chemischen Ausgangspunkts hatte Nernst die Lösung des Problems als allgemeingültig „für jeden Naturvorgang“ ([3], S. 11) und die nun aufgefundene Gesetzmäßigkeit als den beiden bekannten Hauptsätzen ebenbürtig angesehen.

Unter den ersten Anwendungen des neuen Naturgesetzes, die zugleich dessen experimenteller Fundierung dienen, ist das erfolgreich bearbeitete Ammoniakgleichgewicht das spektakulärste gewesen [4]. Fritz Haber (1868–1934) hatte bereits einige Zeit der Erforschung der Synthese des sehr wertvollen chemischen Rohstoffs Ammoniak NH_3 gewidmet, wobei als Ausgangsstoffe die aus Luft, Wasser und Kohle leicht zugänglichen Elemente Stickstoff N_2 und Wasserstoff H_2 gemäß $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ dienen sollten. Nernst wollte seinen Satz an diesem attraktiven Fall überprüfen und die nun leichter zu erhaltenden Resultate demonstrieren. Anfänglich auftretende Abweichungen führte er zutreffend auf zu geringe Ammoniakausbeuten und eine damit verbundene ungenaue Analytik zurück. Entsprechend wohlbekannter Gesetzmäßigkeiten musste die Durchführung der Synthese bei erhöhtem Druck zu größeren Ammoniakmen-

gen führen und die vorausgesehene Abhilfe schaffen. So konnte Nernst nicht nur seinen Wärmesatz an diesem praktisch relevanten Beispiel verifizieren, sondern zugleich auch Haber einen für die spätere Realisierung der technischen Ammoniaksynthese (1913) fundamentalen Hinweis geben.

Als Albert Einstein 1907 die Quantentheorie auf Schwingungen im Festkörper anwendete und folgerte, dass alle spezifischen Wärmen auf den Wert null bei tiefen Temperaturen abfallen sollten, begannen die Arbeiten der Nernst-Schule zur experimentellen Untersuchung dieser Aussage. Deren Ergebnisse stützen auch den neuen Wärmesatz, da aus ihm mit dem Satz von Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887) folgte, dass zumindest die Differenz der spezifischen Wärmen aller Reaktionsteilnehmer für $T \rightarrow 0$ verschwinden muss. Deshalb wurde im Nernstschen Institut ein Tieftemperaturlaboratorium von Weltruf aufgebaut. Nernsts Erfindung des Vakuumkalorimeters ermöglichte ein Messverfahren, das heute zu den klassischen der Tieftemperaturforschung zählt und ab 1910 bis in den Ersten Weltkrieg hinein grundlegende Erkenntnisse über das Verhalten der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen ermöglichte. Eine Verbindung der Untersuchungen mit

der Quantenhypothese Max Plancks (1858–1947) und deren durch Einstein hergestellten Bezug zum Festkörper befruchtete die theoretischen Forschungen, sodass Nernst durchaus zu den Wissenschaftlern zu zählen ist, die einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung der Quantentheorie leisteten.

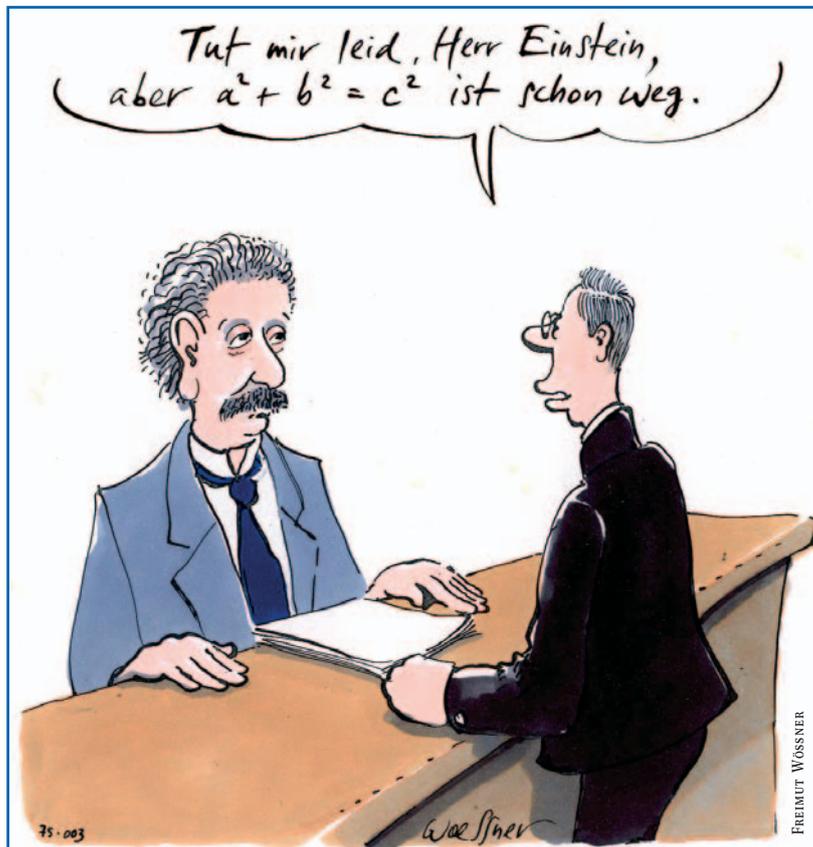
Auf Grundlage eines Carnot-Kreisprozesses zwischen einer endlichen Temperatur T und $T_0 = 0$ zeigte Nernst 1912 die Äquivalenz der ursprünglichen Formulierung seines Satzes mit der Aussage auf, dass der absolute Temperaturnullpunkt durch einen endlichen Prozess nicht erreichbar ist.³⁾

Wegen $\partial A / \partial T = -\Delta S$ mit der Entropie S folgt aus dem Wärmesatz $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$. Planck hat diese Aussage 1910/11 dahingehend verschärft, dass in jedem thermodynamischen System im Gleichgewicht die Entropie bei $T \rightarrow 0$ von keinen thermodynamischen Parametern x mehr abhängt und einen Wert $S_0 = \text{const.}$ annimmt, den man praktischerweise null setzt: $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 = \text{const.} = 0$ oder $\lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial x) = 0$ [5]. Dadurch war eine Anwendung auf Gase eigentlich erst vertretbar.

Die Ergebnisse der Forschungen zum III. Hauptsatz hat Nernst in einer 1918 erschienenen Monographie [3] zusammengefasst. 1920 wurde Nernst für die Entdeckung und Bearbeitung seines Wärmesatzes mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

Die angedeuteten Anwendungen des III. Hauptsatzes in der Nernst-Planckschen Form, die sich noch ergänzen ließen, verdeutlichen dessen große praktische Bedeutung insbesondere für die Chemische Thermodynamik und die Tieftemperaturphysik sowie seine wichtige Rolle in der frühen Entwicklungsphase der Quantentheorie. Vor allem aber brachte er das Axiomensystem der phänomenologischen Thermodynamik zu einem Abschluss.

HANS-GEORG BARTEL



- [1] W. Nernst, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, S. 1 (1905)
- [2] W. Nernst, Nachrichten v. d. Königl. Ges. der Wiss. zu Göttingen, Math.-physikal. Kl. 1, 1–40 (1906)
- [3] W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle/Saale (1918)
- [4] W. Nernst, Z. Elektrochem. 13 (1907), 521
- [5] M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, Berlin, Leipzig (1911)