

## Dritter Hauptsatz

Der Dritte Hauptsatz der Thermodynamik (auch Nernst-Theorem genannt) sagt aus, dass die Ableitung nach der Temperatur von Innerer Energie  $U$  und Freier Energie  $F$  am absoluten Nullpunkt gegen Null konvergieren.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dU}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dF}{dT} = 0$$

Dies hat zur Folge, dass die Wärmekapazitäten aller kondensierten Stoffe mit abnehmender Temperatur gegen den Wert Null konvergieren. Letzteres kann man leicht verstehen, wenn man bedenkt, dass in kondensierten Stoffen alle Freiheitsgrade als Schwingungsfreiheitsgrade mit entsprechender Quantisierung vorliegen. Bei hinreichend kleiner Temperatur frieren alle Freiheitsgrade aus und die Wärmekapazität wird Null. (Ausfrieren bedeutet dabei, dass die thermische Energie von  $\frac{1}{2}k_B T$  klein gegen die Energiequanten wird und sich der Freiheitsgrad folglich nur noch im Grundzustand befindet und keine Energie mehr trägt.) Im Gas sind die Freiheitsgrade der Translation nicht quantisiert und können daher nicht ausfrieren, was die Einschränkung auf kondensierte Stoffe erklärt.

Eine stärkere Formulierung des dritten Hauptsatzes von Planck lautet: *Die Entropie eines kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) chemisch einheitlichen Stoffes beim Nullpunkt der absoluten Temperatur besitzt den Wert Null.*

### Historisches:

Der Dritte Hauptsatz wurde zuerst von Nernst im Jahr 1905 formuliert<sup>1</sup>: „Obwohl, wie bereits oben erwähnt, die Größen  $A$  [maximale Arbeit = Freie Energie] und  $U$  [gesamte Energie = innere Energie] im Allgemeinen nicht einander gleich sind, so ist es doch sehr auffällig, dass, wenigstens bei nicht zu hohen Temperaturen, in der Regel der Unterschied beider Größen innerhalb mäßiger Grenzen bleibt. Freilich sind bei diesem Vergleich Gase und verdünnte Lösungen auszuschalten, weil bei diesem bekanntlich  $Q$ , nicht aber  $A$  von der Konzentration unabhängig ist. Schon lange war mir nun in dieser Hinsicht aufgefallen, dass bei galvanischen Kombinationen, bei welchen in der Gleichung des stromliefernden chemischen Prozesses nur feste Körper und sehr konzentrierte Lösungen vorkommen, die Unterschiede zwischen  $A$  und  $U$  auffällig klein sind; ferner sei auch an das Verhalten der sogenannten idealen konzentrierten Lösungen erinnert. So drängte sich die Annahme auf, dass in solchen Fällen in der nächsten Nähe des absoluten Nullpunktes ein völliges Zusammenfallen beider Größen stattfindet, und es würde als Grenzgesetz

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT} \text{ für } T = 0$$

sich ergeben. [...] Fassen wir das Ergebnis unserer Betrachtungen zum Schluss kurz zusammen, so lässt sich sagen, dass das Endziel der Chemie, nämlich die exakte Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönungen, erreichbar erscheint, wenn man eine neue Hypothese zur Hilfe nimmt, nach welcher die Kurven der freien und der gesamten Energie chemischer Reaktionen zwischen lauter festen oder flüssigen Körpern sich beim absoluten Nullpunkt der Temperatur tangieren.“

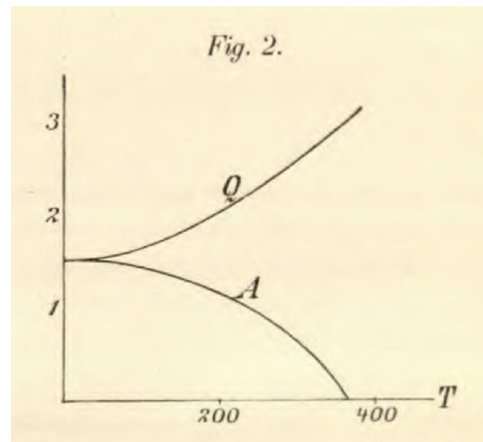
---

<sup>1</sup> W. Nernst: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen“, Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-physikalische Klasse, 23. Dez. 1905

1906 formuliert W. Nernst<sup>2</sup>: „Die erwähnte Hypothese bezog sich auf das Verhalten (der maximalen Arbeit  $A$  und der Wärmeentwicklung  $Q$  in der Nähe des absoluten Nullpunktes der Temperatur für Reaktionen zwischen lauter festen oder flüssigen in reinem Zustande befindlichen Substanzen, d.h. also auf sogenannte »kondensierte Systeme«.[...] Die neue thermodynamische Hypothese, welche ich aufgestellt habe, besagt, dass für kondensierte Systeme  $Q$  und  $A$ , beide Größen bezogen auf den Druck des gesättigten Dampfes der einzelnen reagierenden Substanzen, beim absoluten Nullpunkt sich tangieren, d. h. es wird

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} \text{ für } T = 0$$

Nehmen wir auch hier in der Reihentwicklung für  $Q$  nur ein Glied, so würde  $Q = Q_0 + \beta T^2$  und  $A = Q_0 - \beta T^2$  zu setzen sein, und wir erhalten so das in Fig. 2 gezeichnete Kurvenbild.“



Max Planck hat das Nernstsche Theorem im Jahr 1911 in einer stärkeren Form formuliert<sup>3</sup>: „Um die Fruchtbarkeit dieses Nernstschen Wärmetheorems in ihrem vollen Umfange würdigen zu können, halte ich es für das Beste, seinen Inhalt gleich in derjenigen Fassung auszusprechen, die nach meiner Meinung die weitgehendste und zugleich die einfachste ist. **Dieselbe besagt, dass die Entropie eines kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) chemisch einheitlichen Stoffes beim Nullpunkt der absoluten Temperatur den Wert Null besitzt.**

Weiter schreibt Planck<sup>3</sup>: Zur Berechnung der Entropie  $S$  eines kondensierten Körpers liefert nach der Gleichung  $\Delta S = \sum Q/T$  die klassische Thermodynamik die Beziehung

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT$$

( $C_p$  die Wärmekapazität bei konstantem Druck, die Integration bei konstantem Druck zu vollziehen). Die obere Grenze des Integrals ist  $T$ , die untere wird von der klassischen Thermodynamik unbestimmt gelassen, das Nernstsche Wärmetheorem aber fordert als untere Grenze Null, so dass die Entropie vollständig lautet:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Aus dieser Gleichung folgt vor allem, dass  $C_p$  für  $T = 0$  verschwindet, und damit ergibt sich als erste weitreichende Folgerung, dass die Wärmekapazitäten aller kondensierten Stoffe mit abnehmender Temperatur gegen den Wert Null konvergieren, [...]. In engem Zusammenhang damit steht der andere allgemeine Satz, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient eines jeden kondensierten Körpers beim absoluten Nullpunkt der Temperatur verschwindet. [...] Das Nernstsche Wärmetheorem scheint aber nicht nur für chemisch einheitliche Stoffe, sondern auch für Mischungen und Lösungen weittragende Bedeutung zu besitzen. Allerdings ist die Entropie einer Lösung, auch einer kondensierten, beim Nullpunkt der absoluten Temperatur nicht Null, sondern in bestimmter Weise von den

<sup>2</sup> W. Nernst: „über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen.“, Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie der Wissenschaften 6. Dez. 1906, Seite 933-940

<sup>3</sup> M. Planck: „Über neue thermodynamische Theorien. (Nernstsches Wärmetheorem und Quanten-Hypothese)“, Vortrag, gehalten am 16. Dezember 1911 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vol. 45 (1912) Seiten 5-23

*Konzentrationen der gelösten Stoffe abhängig, aber deshalb bleibt doch der Satz bestehen, dass sowohl die Wärmekapazität als auch der thermische Ausdehnungskoeffizient einer jeden kondensierten Lösung beim Nullpunkt der absoluten Temperatur verschwindet, in Übereinstimmung mit den bisher vorliegenden Erfahrungen.“*