

Heft
2

Herausgeber:
G.Falk und
F.Herrmann

Konzepte eines zeitgemäßen Physik- unterrichts

Thermodynamik –
nicht Wärmelehre,
sondern Grundlage
der Physik

2. Teil

Das Größenpaar Menge
und chemisches
Potential

PA 44
10
Bd 2
2 Ex

Schroedel

Schroedel 76 082

Heft 2

Herausgeber:
G. Falk und
F. Herrmann

Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts

Thermodynamik –
nicht Wärmelehre, sondern
Grundlage der Physik

2. Teil
Das Größenpaar Menge
und chemisches
Potential



HERMANN SCHROEDEL VERLAG KG
Hannover · Dortmund · Darmstadt · Berlin

ISBN 3-507-76082-7

© 1978 HERMANN SCHROEDEL VERLAG KG, HANNOVER

Alle Rechte vorbehalten.

Die Vervielfältigung und Übertragung auch einzelner Textabschnitte, Bilder oder Zeichnungen ist – mit Ausnahme der Vervielfältigung zum persönlichen und eigenen Gebrauch gemäß §§ 53, 54 URG – ohne schriftliche Zustimmung des Verlages nicht zulässig. Das gilt sowohl für Vervielfältigung durch Fotokopie oder irgendein anderes Verfahren, als auch für die Übertragung auf Filme, Bänder, Platten, Arbeitstransparente oder andere Medien.

Gesamtherstellung: Universitätsdruckerei H. Stürtz AG, Würzburg

7810

Inhaltsverzeichnis

Übersicht	5
---------------------	---

I. Die Größe „Menge“

G. Falk

Was ist eigentlich Atomistik? – oder: Die physikalische Größe „Menge“	9
---	---

W. Möller

Die allgemeine Gasgleichung	30
---------------------------------------	----

P. Würfel

Die Menge von Licht	40
-------------------------------	----

II. Die Größe „chemisches Potential“

W. Stöbel

Chemische Energie und chemisches Potential	47
--	----

F. Herrmann

Chemische Energie in der Schule?	58
--	----

G. Job

Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht	67
---	----

Anschriften der Autoren:

Prof. Dr. G. Falk, Institut für Didaktik der Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, Physikhochhaus, 7500 Karlsruhe 1

Prof. Dr. F. Herrmann, Institut für Didaktik der Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, Physikhochhaus, 7500 Karlsruhe 1

Dr. G. Job, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Laufgraben 24, 2000 Hamburg 13

Dr. W. Möller, Institut für Didaktik der Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, Physikhochhaus, 7500 Karlsruhe 1

Prof. Dr. W. Stöbel, Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, Physikhochhaus, 7500 Karlsruhe 1; z.Zt. Universität Gilan, Rasht/Iran

Dr. P. Würfel, Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, Physikhochhaus, 7500 Karlsruhe 1

Thermodynamik – nicht Wärmelehre, sondern Grundlage der Physik

2. Teil: Das Größenpaar Menge und chemisches Potential

Übersicht

Mit diesem zweiten Heft wird das Generalthema des ersten fortgesetzt, nämlich zu zeigen, daß die traditionell zur Thermodynamik gerechneten Begriffe zu den Fundamenten der ganzen Physik gehören. Im ersten Heft ging es um die beiden Größen Energie und Entropie, hier geht es um die Größen Stoffmenge, oder kurz Menge, und chemisches Potential.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen, gehört es zu den Gewohnheiten traditioneller Physik-Darstellungen, die Atomistik als die durch 150 Jahre wissenschaftlicher Forschung gesicherte Behauptung hinzustellen, daß die Welt als mechanisches Modell begreifbar sei und daß dieses Modell die tiefere Wahrheit über die Welt repräsentiere. Die griechischen Naturphilosophen haben es danach schon geahnt, was wir heute genau wissen: Die Welt ist ein leerer Raum, in dem es wenige Arten kleinster Körperchen gibt, einst Atome, heute Elementarteilchen genannt, die untereinander elektrodynamisch (eventuell noch „stark“ oder „schwach“) wechselwirken und in ihren Anordnungen und Bewegungen, sozusagen in ihrem Ringelreihen alles ausmachen, was überhaupt die Welt darstellt. Als Folge dieser philosophischen Überzeugung – man ist versucht, sie „Mechanomane“ zu nennen – werden die für die Mechanik typischen physikalischen Größen zu den für die ganze Physik fundamentalen erklärt. Auch die Beschreibungsweisen physikalischer Vorgänge werden entsprechend in „fundamentale“ und „phänomenologische“ geschieden.

Das wiederum hat zur Folge, daß manche Begriffe nicht nur als sekundär, sondern sogar als trivial empfunden werden, was nur zu leicht ein weiteres Nachdenken über sie verhindert. Ein Beispiel einer auf diese Weise trivialisierten physikalischen Größe ist die Teilchenzahl. Nach dem mechanischen Weltmodell ist sie ja nichts weiter als die Anzahl jener elementaren Körperchen, aus denen alles besteht. Und eine Anzahl ist keine „richtige“ physikalische Größe wie etwa die Energie oder der Impuls. Nicht viel besser geht es damit auch dem mit der Teilchenzahl eng verknüpften chemischen Potential, das au-

ßerdem als nicht-mechanischer Begriff von vornherein nicht als fundamental, sondern bloß als phänomenologisch gilt. In einem Physikunterricht, der auf das vermeintlich Wesentliche, Grundsätzliche abzielt, ist eine solche Größe daher nicht von Bedeutung. Konsequenterweise kommt das chemische Potential auch weder im Physikunterricht der Schule noch in dem der Universität vor; es fristet höchstens als „Lagrangescher Multiplikator“ in einigen theoretischen Abseiten ein unbedeutendes Dasein.

Die nachfolgenden Aufsätze möchten durch logische Analyse und kritisches Besinnen auf das, was die Physik in den letzten 150 Jahren, also seit Aufkommen der wissenschaftlichen Atomistik, zutage gefördert hat, aufzeigen, welche fundamentale und keineswegs triviale Rolle der Begriff der Menge oder Teilchenzahl spielt. Sie wollen klarmachen, daß die physikalisch gesicherte Atomistik nicht ein mechanisches Modell der Welt ist, sondern vielmehr eine generelle Quantenstruktur physikalischer Größen. Eine zweite Absicht der Aufsätze ist, das chemische Potential nicht nur als wichtige, sondern vor allem auch als besonders einfache und außerordentlich gebrauchsfähige physikalische Größe zu propagieren, die überdies einen tragfähigen Brückenschlag zwischen Physik, Chemie und anderen Naturwissenschaften erlaubt, ein Brückenschlag, der heute notwendiger ist denn je. Die Aufsätze wenden sich vor allem an diejenigen, dem es um ein Verständnis der heutigen Physik geht, das weder ad usum delphini oder für spezielle Zwecke zurechtgezimmert ist, noch von mathematischen Formalismen verschüttet wird.

Fünf der nachfolgenden sechs Aufsätze sind aus Vorträgen hervorgegangen, die im Rahmen eines Lehrerfortbildungs-Kurses der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe vom Institut für Didaktik der Physik im Winter-Semester 1977/78 gehalten wurden. Den Teilnehmern an diesem Kurs sei hier ausdrücklich für ihre engagierten Diskussionen gedankt, die sowohl dem Inhalt als auch der Form der Aufsätze zu gute gekommen sind.

Die ersten drei, unter Abschnitt I zusammengefaßten Aufsätze behandeln die Größe Menge. Der erste Aufsatz verfolgt das Ziel, die mit der Größe Menge zusammenhängende Problematik exakt, aber elementar auseinanderzusetzen. Es wird gezeigt, daß die Menge eine ebenso allgemeine Größe

ist wie die Energie und die Entropie, und daß die Atomistik wesentlich auf der Quantenstruktur dieser Größe beruht. Der zweite Aufsatz behandelt die Größe Menge im Zusammenhang mit der Gasgleichung. Das besondere Anliegen dieses Aufsatzes ist es, klarzumachen, daß die Gasgleichung ein allgemein bei Verdünnung von Stoffen wirksames Naturgesetz ist, das nicht nur Gase im gewöhnlichen Sinn, sondern ebenso, ja vor allem auch Lösungen betrifft. Im dritten Aufsatz schließlich wird gezeigt, daß auch Licht ein Gas ist, das der Gasgleichung genügt, womit auch die Menge von Licht einen klaren, auf eine physikalische Wertangabe hinauslaufenden Sinn erhält.

Die Aufsätze unter Abschnitt II behandeln das chemische Potential. Im ersten Aufsatz wird diese Größe auf der Grundlage des Begriffs chemische Energie eingeführt. Es werden einige ihrer wichtigsten Eigenschaften hergeleitet, insbesondere ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit für flüssige und gasförmige Phasen. Der darauf folgende Aufsatz zeigt, daß diese Resultate auch anschaulich mit Hilfe geeigneter Maschinen gewonnen werden kön-

nen, deren Arbeitszyklen in gewissem Sinn denen der Carnot-Maschine nachgebildet sind. Dabei wird gleichzeitig die Frage behandelt, wie weit diese Art der Präsentation sich für den Physikunterricht der Oberstufe eignet. Der dritte Aufsatz stellt dann einen Weg vor, wie das chemische Potential auf einfache und natürlich wirkende Weise in einem Physik- oder Chemieunterricht verwendet werden kann, der auf mathematische Hilfsmittel, die über das Addieren und einfache Multiplizieren hinausgehen, verzichten muß. Charakteristische Zahlwerte des chemischen Potentials für die verschiedenen Stoffe werden hier mit derselben Selbstverständlichkeit vermittelt wie es gewohntermaßen mit den Namen der Stoffe geschieht. Auf diese Weise wird dem Lernenden ein unmittelbares Gefühl für eine der wichtigsten Naturgesetzlichkeiten nahegebracht, die in ihrer Bedeutung bisher verkannt ist, nämlich die allgegenwärtige Umwandlungstendenz jeder Form der Materie. Sie äußert sich in den einfachsten physikalischen und chemischen Umwandlungsvorgängen ebenso wie in den exotischen Teilchenumwandlungen der Hochenergiephysik unserer Tage.

I.
Die Größe
„Menge“

Was ist eigentlich Atomistik? – oder: Die physikalische Größe „Menge“*

1. Die Anschauung als Hilfe und Hindernis bei physikalischen Begriffsbildungen

Dinge oder Begriffe, die wir als vertraut empfinden, nennen wir anschaulich. Wir drücken damit aus, daß wir ein Bild von ihnen haben und sicher, sozusagen wie im Schlaf mit ihnen operieren können. Manche dieser Anschauungen sitzen so fest, daß wir geneigt sind, ihre Wurzeln tiefer zu wühlen als in bloßer Vertrautheit. Nur zu leicht drängt sich der Gedanke auf, manche unserer Anschauungen seien unumgänglich, und wir wehren uns, wenn sie zu bloßen Gewohnheiten deklariert und in unseren Augen damit deklassiert werden. Typische Beispiele solcher Anschauungen sind Raum und Zeit. Raum wie Zeit sind so fest in unserer Anschauung verwurzelt, daß wir uns gern der philosophischen Tradition anschließen und sie als Anschauungsformen bezeichnen, ein Wort, das *Kant* geprägt und dem er noch ein „a priori“ hinzugefügt hat, um auszudrücken, daß wir sie von Natur aus in uns trügen, daß wir ihnen sozusagen ausgeliefert seien. Dennoch wissen wir heute, daß auch Raum und Zeit nichts sind als *Anschauungsgewohnheiten*. Sie sitzen nur so fest, daß es außerordentlich schwer ist, sich von ihnen frei zu machen.

Ein einfaches Beispiel mag erläutern, was gemeint ist. Man denke sich zwei Uhren, etwa eine Pendel- und eine Armband-Uhr, und es sei die Aufgabe gestellt herauszubekommen, welche der beiden Uhren genauer geht. Jeder Mensch versteht die Frage sofort, und er hält sie selbstverständlich für beantwortbar, ja er ist geneigt, die Antwort für so trivial zu halten, daß er oft aufhört weiterzudenken und zu überlegen, was zu tun ist, um wirklich eine Antwort zu geben. Die Spontanreaktion ist gewöhnlich, beide Uhren mit einer dritten, etwa der Zeitanzeige im Radio, zu vergleichen. Aber das ist natürlich eine Kurzschlußreaktion, denn wer gibt uns die Gewißheit, daß diese dritte Uhr – denn auch die Zeitanzeige beruht auf einer Uhr – genauer geht als die beiden vorgelegten Uhren. Statt mit zwei Uhren hätte man also gleich mit drei Uhren, nämlich der Pendel-, der Armband- und der Radio-Uhr beginnen und fragen können, welche von diesen drei Uhren die genauestgehende ist. Es geht gar nicht darum, wieviele verschiedene Uhren zur Auswahl stehen, es könnten beliebig viele sein.

Das Merkwürdige an der Sache ist, daß wir das Gefühl haben, das Genaugehen sei eine zweifelsfreie Angelegenheit. Es macht uns gar keine Schwierigkeiten, uns vorzustellen, es gebe so etwas wie eine von allen Uhren, ja von allem Geschehen in der Welt unabhängig dahinfließende, transzendente oder absolute Zeit. Es macht uns auch die Vorstellung keine Schwierigkeit, daß diese absolute Zeit angezeigt wird von einer idealen Uhr, die nichts mit den uns zur Verfügung stehenden realen, stets mit irgendwelchen Unvollkommenheiten behafteten Uhren zu tun hat. Diese ideale Uhr geht ewig und definiert, was „Genaugehen“ heißt. Jeder Physiker weiß heute, daß die absolute Zeit, die ideale Uhr und alles, was damit zusammenhängt, eine Illusion ist, aber er weiß auch, daß es langer, nicht-trivialer Erörterungen bedarf, um die reale Sachlage zu analysieren. Wir wollen deshalb hier nicht näher darauf eingehen.

Wir haben das Beispiel nur angeführt, um zu zeigen, daß es physikalische Begriffe gibt, die uns so sehr einleuchten, daß sie kaum erklärt zu werden brauchen. Dennoch sind diese Begriffe oft außerordentlich problematisch. Derartige Begriffe tragen stets das Merkmal, transzendent-ideal oder „absolut“ zu sein, gleichzeitig aber eine so verführerische Anschaulichkeit zu besitzen, daß sie kaum Anlaß zu Zweifeln geben. Unsere Fähigkeit, Erfahrungen, die wir machen, zu speichern, zu ordnen und damit die Voraussetzung zu schaffen zu dem, was wir planmäßiges Handeln mit Blick auf die Zukunft nennen, gibt uns vermutlich unser Zeitgefühl und

* Der vorliegende Aufsatz ist eine kritische Analyse des Argumentationsweges, der dem § 5 von *Falk/Ruppel* „Energie und Entropie“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976 (im folgenden EuE abgekürzt.) zugrundeliegt. Gleichzeitig ist er eine didaktische Präsentation dieses Weges. Die Darstellung ist dabei gegenüber EuE in einigen Punkten abgeändert worden:

- Die in EuE mit N bezeichnete und „Teilchenzahl“ genannte Größe wird hier mit n bezeichnet und „Menge“ genannt.
- Der in EuE als natürliche Einheit benutzte und „1 Teilchen“ genannte Wert $1,66 \cdot 10^{-24}$ mol wird hier als Naturkonstante τ eingeführt. Das gibt die Möglichkeit, die dimensionslose Größe „Menge/ τ “ zu bilden, die hier mit N bezeichnet und „Teilchenzahl“ genannt wird.
- Damit empfiehlt es sich, nicht wie in EuE die Konstanten e und F sowie k und R gleichzusetzen, sondern e und k ihre traditionellen Dimensionen zu belassen und sie demgemäß als elementares Ladungs- und Entropiequantum einzuführen. Entsprechendes gilt für die Plancksche Konstante. Logisch sind die in EuE und hier befolgten Vorgehensweisen äquivalent, didaktisch hingegen scheint die hier befolgte Vorteile zu besitzen.

damit ein intuitives Verständnis für den „Lauf der Zeit“. Dieses Gefühl ist, wie es scheint, die Basis des uns so einleuchtenden Begriffs Zeit und des Glaubens an seine Absolutheit. Die darauf beruhende Anschaulichkeit des Zeitbegriffs ist zwar kein Fundament, wohl aber ein Führer auf der Suche nach einer naturwissenschaftlich-logisch begründeten Konstruktion einer physikalischen Größe, die das leistet, was wir mit dem Wort Zeit ausdrücken wollen.

Hier geht es uns nicht um Raum und Zeit, sondern um eine andere Größe, die uns aber ebenso einleuchtet und unproblematisch erscheint wie die Zeit und deren genaue Analyse analoge Schwierigkeiten macht wie eine real-logische Analyse der Zeit. Es ist der Begriff der Menge, Stoffmenge, Teilchenmenge, Teilchenzahl oder, wie wir auch gewohnt sind zu sagen, der Anzahl von Atomen, Nukleonen, Elektronen, allgemein der Anzahl irgendwelcher Teilchen. Auch hierbei hat unsere Anschauung keine Schwierigkeiten. Es scheint uns völlig klar, was gemeint ist, wenn etwa nach der Anzahl der Teilchen eines Gases gefragt ist, das einen Ballon ausfüllt. Es ist einfach die „Anzahl der Moleküle des Gases“. Und natürlich ist diese Anzahl „absolut fixiert“ und in ihrem „Wie sollte es denn anders sein?“ scheinbar ohne Problematik. Problematisch ist höchstens, ob man diese Anzahl genau angeben kann. Es ist ähnlich wie bei der Zeit. In unserer Vorstellung geht es bei der Stoffmenge oder Teilchenzahl um eine genau fixierte, absolute Sache, das Problem scheint nur, wie genau man dieses an sich Fixierte messen kann, und da kommen natürlich Unvollkommenheiten und Fehler ins Spiel.

Stellt man die Messung der absoluten Zeit mit der Messung der absoluten Anzahl der Teilchen in Parallele, so entspricht der realen Uhr das reale praktische Verfahren, mit dem die Anzahl der Teilchen gemessen wird. Verschiedene derartige Meßverfahren sind somit das Analogon verschiedener realer Uhren bei der Zeitmessung. So wie bessere und schlechtere Uhren beim Glauben an die absolute Zeit dadurch erklärt sind, wie gut sie diese absolute Zeit zu messen gestatten, so sind bessere und schlechtere Meßverfahren der Anzahl der Teilchen beim Glauben an die Absolutheit dieses Begriffs dadurch erklärt, wie gut sie die an sich feststehende Anzahl der Teilchen anzugeben gestatten. Da die Anzahl der Teilchen eines Stoffes das festlegt, was wir gern die Menge des Stoffes nennen, scheint jedes Verfahren, das die Menge des Stoffes zu bestimmen gestattet, ein Verfahren zu sein, mit dem mehr oder weniger genau die absolute Anzahl der Teilchen des Stoffes gemessen werden kann.

2. Gleiche Mengen verschiedener Stoffe

Der uns so anschaulich erscheinende Begriff der *Anzahl der Teilchen* eines Stoffes legt noch ein Kriterium nahe, das jedes gute Mengenmaß zu erfüllen hat: Es sollten *gleiche Mengen verschiedener Stoffe* gleich viele Teilchen enthalten. Wörtlich ist diese Bedingung allerdings ebenso idealistisch und unrealistisch wie die, daß eine gute Uhr in gleich langen Intervallen der absoluten Zeit gleich viele Schwingungen machen soll. Beide Bedingungen sind zwar als Absichtserklärung und bei der Suche nach der „richtigen“ Größe aner kennenswert, physikalisch aber nichtdestoweniger inhaltsleer; denn weder weiß man, wie ohne Bezugnahme auf ein Mengenmaß die Anzahl der Teilchen eines Stoffes erklärt, noch wie ohne Uhr gleich lange Intervalle der Zeit festgelegt werden könnten. In beiden Fällen heißt Physik treiben, von der naiv-idealistischen Anschauung loszukommen und Begriffe zu entwerfen, die mehr Realitätsbezug haben. Hier geht es, wie gesagt, darum, die intuitive Anschauung von der Anzahl der Teilchen mit der Realität in Verbindung zu bringen, aus ihr also einen naturwissenschaftlichen Begriff, eine physikalische *Größe* zu machen.

Der real denkende und vor allem handelnde Physiker hat daher zunächst zu erklären, was unter der Menge zu verstehen ist. Im Prinzip könnte er dazu jede physikalische Größe nehmen, die mengenartig, oder wie man auch sagt, additiv oder bilanzierbar ist, wie die Energie, das Volumen, die Masse, die Entropie, denn mit jeder derartigen Größe läßt sich ausdrücken, wie viel von einem Stoff vorhanden ist. Von vornherein ist keineswegs ausgemacht, welche dieser Größen dazu am besten geeignet ist. Die gesuchte Größe muß allerdings, wie wir gesehen haben, die Aufgabe erfüllen, einen Vergleich der Mengen verschiedener Stoffe zu ermöglichen.

Es ist nicht schwer zu erkennen, welche Art Problemstellung sich auftut, wenn man das Ziel hat, Mengen verschiedener Stoffe miteinander zu vergleichen, also von der *gleichen Menge verschiedener Stoffe* zu sprechen.

Bei einem Geschäft, etwa beim Tausch von Öl gegen Weizen, wird ein Handelsmann geneigt sein, eine Menge Öl und eine Menge Weizen dann „gleich“ oder „äquivalent“ zu nennen, wenn sie gleichviel kosten. So wird er eine Menge Öl gleich oder äquivalent einer Menge Weizen nennen, wenn beide auf dem Weltmarkt denselben Preis erzielen. Die so festgesetzte Gleichheit oder Äquivalenz von Mengen wird, durch Angebot und Nachfrage gesteuert, von Tag zu Tag wechseln. Sie ist deshalb

für die Wissenschaft nicht geeignet. Der Physiker andererseits wird es aus Gewohnheit vorziehen, Mengen verschiedener Stoffe dann gleich zu nennen, wenn sie die gleiche Masse haben. Er wird also eine Menge Öl dann einer Menge Weizen gleich nennen, wenn beide beim Wägen äquivalent sind, wenn sie beim Wägen sich also gegenseitig ersetzen können.

Diese beiden Beispiele schon liefern die Erkenntnis, daß das Wort „gleich“ nicht im Sinn einer logisch unfaßbaren „inhaltlichen Identität“ gebraucht wird, sondern im logischformalen Sinne der Mathematik, nämlich als *Äquivalenz-Relation*. Die Äquivalenz ist bekanntlich definiert durch die Eigenschaft, *reflexiv*, *symmetrisch* und *transitiv* zu sein. Wie die Mathematik seit langem weiß und wie es sich auch in der Physik durchsetzt, ist jede Gleichheit eine Äquivalenz-Relation. Physikalisch konkret bedeutet das, daß „gleich“ in der Physik immer gleichbedeutend ist mit „äquivalent im Hinblick auf eine bestimmte Operation“. Wenn wir von der gleichen Menge zweier Stoffe sprechen, so meinen wir, ohne daß uns das bewußt zu sein braucht, immer Mengen der Stoffe, die in irgendeiner bestimmten, oft als selbstverständlich betrachteten und daher nicht ausdrücklich erwähnten Hinsicht gleiche Wirkung haben. So zeigen zwei verschiedene Körper gleicher Masse, wenn man sie auf die Waage legt, die gleiche Wäge-Wirkung, und sie zeigen dieselben Stoß-Wirkungen, wenn man mit dem einen die gleichen Stoßexperimente macht wie mit dem anderen. Die Masse als Mengenmaß zu nehmen bedeutet, das Gewicht oder die Trägheit einer Stoffportion zur maßgeblichen Eigenschaft im Vergleich mit anderen Stoffportionen zu erklären.

3. Die Größe n

Wenn in der Physik oder Chemie von der Größe „Menge“ oder „Stoffmenge“ die Rede ist, so ist eine Größe gemeint, die in der Einheit mol gemessen wird. Den historisch ersten Hinweis darauf, daß es sinnvoll ist, eine von der Masse verschiedene physikalische Größe zu konstruieren, mit deren Hilfe die Mengen von Stoffen ausgedrückt werden, bildeten die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen beim chemischen Verbinden von Stoffen. Diese Gesetze bildeten gleichzeitig eine naturwissenschaftliche (im Gegensatz zur bloß philosophischen) Grundlage der Auffassung von der atomistischen Struktur der Materie. Man fand, daß die Regeln des chemischen Verbindens, also des

Umformens von Stoffen ineinander, eine einfache Gestalt annehmen, wenn zwei Portionen verschiedener Stoffe dann als äquivalent oder gleich erklärt werden, wenn sie sich vollständig, d.h. ohne einen Rest zu lassen, zu einem neuen Stoff verbinden können. Das erlaubt, eine Größe n zu erklären, die für zwei Stoffportionen, die im eben erklärten Sinn gleich oder äquivalent sind, denselben Wert hat. Als Einheit dieser Größe n legte man das mol fest. Es war der Wert von n , den 2 g Wasserstoff-Gas (H_2 -Gas) hat.

Auf dieser Größe n beruht, wie wir sagten, die naturwissenschaftliche Atomistik. Um sich die Größe n zu veranschaulichen, nannte man ihre Werte die „Anzahl der Atome“ oder die „Anzahl der Moleküle“, allgemein die „Anzahl der Teilchen“. Deshalb läuft n auch unter dem Namen „Teilchenmenge“ oder „Teilchenzahl“. Diese Ausdrucksweise verführt allerdings leicht zu dem Schluß, daß n eigentlich eine Zahl sei, nämlich die Anzahl irgendwelcher kleiner Gebilde, aus denen die Materie besteht. Um diesen Schluß gab es im vorigen Jahrhundert eine erbitterte Auseinandersetzung zwischen Gegnern und Befürwortern der Atomistik. Die Größe n selbst dagegen und das, was man auf Grund von Experimenten wirklich von ihr wußte, war unbestritten.

Wir wollen von nun ab die Größe n mit dem Namen *Menge* (oder *Teilchenmenge*) benennen und uns demgemäß bemühen, andersartige umgangssprachliche Verwendungen dieses Wortes, so gut es geht, zu vermeiden. Die Menge ist also von jetzt ab nicht eine Portion, ein Haufen, ein bestimmtes Quantum, sondern eine *physikalische Größe*, nämlich die Größe n . Damit stellt sich primär immer die Frage, ob ein System, das man im Auge hat, diese Größe besitzt und welche Werte sie in den Zuständen des Systems hat. Wir werden sehen, daß die Menge n zu den universalen physikalischen Größen gehört, denn jedes System besitzt diese Größe. Die Frage nach ihren Werten ist deshalb ein wichtiges physikalisches Problem.

Daß die Definition der Menge n , also die Erklärung der Gleichheit oder Äquivalenz von Portionen verschiedener Stoffe mit Hilfe des chemischen Bindens, mehr war als eine Zufälligkeit, ja daß man mit ihr einen fundamentalen Zug der Natur in die Hand bekommen hatte, offenbarte sich darin, daß bei Verwendung dieser Größe die Materie Gesetzmäßigkeiten zeigte, die nicht davon abhängen, um welchen speziellen Stoff es sich jeweils handelt. Diese Gesetzmäßigkeiten sind daran zu erkennen, daß sie Konstanten enthalten, in denen die Einheit mol vorkommt. Man findet sie ohne Schwierigkei-

ten beim Durchblättern jedes Physik- oder Chemie-Buchs. Die bekanntesten und einfachsten dieser Gesetze sind in der Reihenfolge ihrer historischen Entdeckung:

- (1) *Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen*: Chemische Bindungsvorgänge lassen sich durch allgemeine, mit Hilfe kleiner ganzer Zahlen formulierbarer Regeln beschreiben, wenn die Portion eines Stoffs nicht durch seine Masse gemessen, also in kg ausgedrückt wird, sondern durch die Menge n , deren Einheit das mol ist. Verbinden sich also zwei Stoffe 1 und 2 zu einem neuen Stoff, so ist

$$\frac{n_1}{n_2} = \text{kleine ganze Zahl,}$$

wobei n_1 die Menge von Stoff 1 und n_2 die Menge von Stoff 2 bezeichnet.

- (2) *Jeder Stoff befolgt bei hinreichender Verdünnung die Gasgleichung*. Diese nimmt eine vom einzelnen Stoff unabhängige Form dann an, wenn die Portion des Gases durch die Menge n ausgedrückt wird. Es ist

$$pV = nRT, \quad (1)$$

worin p den Druck und T die Temperatur des Gases bezeichnet, sowie V das vom Gas erfüllte Volumen. R ist eine universelle, nämlich stoffunabhängige Konstante, die sogenannte Gaskonstante. Sie hat den Wert $R = 8,3 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$. Die Portion des Gases wird durch den Wert von n gemessen.

- (3) *Das Gesetz von Dulong und Petit*: Bei hinreichend hohen Temperaturen befolgt die Wärmekapazität von Festkörpern (bei Metallen schon für Temperaturen $T \gtrsim 200 \text{ K}$) ein von dem speziellen Körper unabhängiges Gesetz, wenn die Materieportion, die der Festkörper darstellt, durch die Größe n gemessen wird. Mit der allgemeinen Gaskonstante R formuliert, ist die Wärmekapazität

$$C = 3Rn. \quad (2)$$

- (4) *Faradays Gesetze der Elektrolyse*: Der Zusammenhang zwischen der bei der elektrolytischen Abscheidung von Stoffen transportierten elektrischen Ladung Q und der Portion des abgeschiedenen Stoffs befolgt stoffunabhängige Regeln, wenn die Stoffportion durch die Menge n gemessen wird. Es ist

$$Q = \text{kleine ganze Zahl} \times n \times F, \quad (3)$$

wobei F eine universelle, nämlich stoffunabhängige Konstante ist mit dem Wert $F = 96\,500 \text{ C/mol}$.

Die Reihe der Gesetze läßt sich fortsetzen bis hin zu den atom- und quantenphysikalischen Gesetzen, die erst unser Jahrhundert zu Tage gefördert hat. Es würde hier zu weit führen, das in allen Einzelheiten auseinanderzusetzen. Für unsere Absicht ist das auch gar nicht nötig. Eine Einzelheit verdient allerdings Beachtung. Zunächst glaubte man, die Gesetze, in denen Stoffportionen durch die Menge n ausgedrückt werden, seien auf das beschränkt, was man *Materie* nennt, was sich im elementaren Sinn also anfassen läßt und aus dem die Dinge gebildet sind, die sich nach unserer Anschauung in Raum und Zeit bewegen. Es stellte sich jedoch mehr und mehr heraus, daß auch das Licht derartige Gesetze befolgt. Wenn man also daran festhält, daß es bei der Frage nach einer allgemeinen Größe n um die Messung von „Stoffmengen“ geht, so ist auch Licht ein „Stoff“. Andererseits ist es ein Kennzeichen der allgemeinen Gesetze, in denen die Größe n vorkommt, unabhängig zu sein von der speziellen Art des Stoffes, also von den besonderen Eigenschaften der einzelnen Stoffe. Man muß also wohl den Schluß ziehen, daß es hier um eine grundlegende Eigenschaft der Welt oder Natur überhaupt geht. Denn was außer Materie und Licht gibt es nach Auffassung der Physik noch in der Welt? Die Gesetze, von denen hier die Rede ist, handeln deshalb von einer allgemeinen Struktureigenschaft der Welt. Die Größe n , die Menge, kommt deshalb an jedem physikalischen System vor, und sie hat in jedem Zustand eines Systems einen bestimmten Wert. Sie ist ebenso universell wie die Größen E und S , die Energie und die Entropie, und daher auch von vergleichbarer physikalischer Bedeutung.

4. Die Werte der Menge n

Die Menge n ist nicht nur ebenso universell wie die Größen Energie E und Entropie S , sie hat mit diesen auch die Mengenartigkeit, d.h. Additivität oder Bilanzierbarkeit gemeinsam: Zwei gleiche Systeme im selben Zustand haben zusammengenommen den doppelten Wert von n , so wie auch der Wert von E und S doppelt so groß ist wie der der beiden Teilsysteme.

Die Werte der Menge lassen sich, wie die Werte jeder physikalischen Größe, darstellen in der Form

$$\text{Wert von } n = \text{Zahl} \times \text{Einheit von } n. \quad (4)$$

Gängige Einheit von n ist das mol. Die in (4) auftretenden Zahlwerte sind auf positive (genauer nicht-negative) Zahlen beschränkt; es gibt keine negati-

ven Werte von n . Auch diese Eigenschaft hat n mit der Energie E und der Entropie S gemeinsam.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Menge n ist, daß ihre Werte *ganzzahlig quantisiert* sind. Was bedeutet das? Zunächst bedeutet es nicht, wie man zu denken geneigt ist, daß als Werte von n überhaupt nur ganzzahlige Vielfache eines kleinsten Wertes auftreten. Tatsächlich kommen als Werte von n alle Werte (4) vor, die sich mit beliebigen nicht-negativen Zahlen bilden lassen, so daß die gesamte Werte-Mannigfaltigkeit von n ein lineares Kontinuum, eine Zahlengerade bildet. In diesem Kontinuum von Werten aber gibt es ausgezeichnete Werte, und diese sind ganzzahlige Vielfache eines kleinsten Wertes, den wir τ nennen wollen. Die Auszeichnung der ganzzahligen Vielfachen von τ besteht darin, daß sie *scharfe* Werte sind. Was das genauer bedeutet, werden wir weiter unten an einem einfachen Beispiel erläutern. Wichtig für uns ist zunächst einmal, daß (4) zu ergänzen ist um die Aussage

$$\begin{aligned} \text{scharfer Wert von } n \\ = \text{nicht-negative ganze Zahl} \times \tau. \end{aligned} \quad (5)$$

Offensichtlich ist τ der kleinste von Null verschiedene scharfe Wert, den n annehmen kann. Er ist deshalb eine fundamentale Naturkonstante, nämlich die Konstante

$$\tau = \frac{1}{L} \text{ mol} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}. \quad (6)$$

Die Zahl L ist die vertraute Loschmidt-Zahl: $L = 6,02 \cdot 10^{23}$. Auf die experimentelle Bestimmung des Wertes τ wollen wir hier nicht eingehen.

Die ganzzahlige Quantisierung der Menge n , also die Eigenschaft, daß ihre scharfen Werte ganzzahlige Vielfache von τ sind, ist die Grundlage dessen, was wir *physikalische Atomistik* nennen. Zwar ist hier gleich wieder unser Gefühl zur Stelle und möchte uns versichern, daß sich in der ganzzahligen Quantisierung von n eben jene kleinsten Gebilde manifestieren, jene Teilchen unserer Anschauung, aus denen alle Materie besteht, aber der Physiker sollte vorsichtig sein und sich zunächst einmal an das halten, was er weiß. Wenn man $1/L$ -tel mol, nach (6) also τ , ein „Teilchen“ nennen will, so kann man das zwar tun, aber man sollte dabei stets im Auge behalten, daß dieses Teilchen kein mysteriöser Baustein der Materie ist, sondern der kleinste, von Null verschiedene scharfe Wert, den die Größe n , die Menge, annehmen kann.

Was die Quantisierung ihrer Werte angeht, hat die Menge n übrigens ganz ähnliche Eigenschaften wie die elektrische Ladung Q . Zunächst genügt auch

diese Größe selbstverständlich einer zu (4) analogen Beziehung, nämlich

$$\text{Wert von } Q = \text{Zahl} \times \text{Einheit von } Q. \quad (7)$$

Als gängige Einheit von Q dient das Coulomb. Wieder treten als mögliche Werte von Q ein ganzes Kontinuum auf, aber als scharfe Werte nur ganzzahlige Vielfache eines kleinsten Wertes e , so daß analog zu (5) gilt

$$\begin{aligned} \text{scharfer Wert von } Q = \\ \text{positive oder negative ganze Zahl} \times e. \end{aligned} \quad (8)$$

Der Wert e , der kleinste von Null verschiedene scharfe Wert der elektrischen Ladung, der deshalb auch die elektrische Elementarladung genannt wird, ist gegeben durch

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}. \quad (9)$$

Die Größen n und Q haben offensichtlich eine ganz analoge Werte-Struktur. So wie e als kleinster von Null verschiedener scharfer Wert der Ladung die *Elementarladung* genannt wird, könnte man τ als kleinsten von Null verschiedenen Wert von n die *Elementarmenge* nennen. Elementarladung e wie Elementarmenge τ sind Naturkonstanten, die von Bedeutung sind, wenn man zwischen scharfen und nicht-scharfen Werten der Größen Q und n unterscheidet.

Was ist nun ein scharfer Wert, und warum spielen scharfe Werte eine so große Rolle? Die Antwort lautet: Eine mengenartige Größe wie n oder Q hat einen scharfen Wert in denjenigen Zuständen eines Systems, in denen die Größe nicht zwischen dem betrachteten System und anderen Systemen austauschen kann, in denen der Austausch also gehemmt ist. Wir wollen uns das an einem einfachen Beispiel klarmachen. Dazu betrachten wir ein Gas. Seine Zustände genügen der Gl. (1), die die Werte von Druck p , Volumen V , Temperatur T und Menge n des Gases miteinander verbindet. Gewohnheitsmäßig denken wir uns den Wert des Volumens V dadurch bestimmt, daß das Gas in undurchdringliche Wände eingeschlossen ist, die ein Raumstück begrenzen, dessen Volumen einen bestimmten Wert hat. Für die Gültigkeit von Gl. (1) ist das aber keineswegs erforderlich. Die Gleichung trifft auch zu, wenn man nur einen Teil des vom Gas erfüllten Raumes im Auge hat, der lediglich durch gedachte geometrische Flächen begrenzt wird. Das Gas kann diese Begrenzung natürlich überschreiten, denn geometrische Flächen sind für das Gas nicht undurchdringlich. Da das Gas im Inneren wie im Äußeren des gedachten Raumbereiches denselben Druck und dieselbe Temperatur hat, wird es von dieser Überschreitungsmöglichkeit der

gedachten Wand im Zeitmittel jedoch keinen Gebrauch machen. Das bedeutet, daß von dem Gas im Zeitmittel ebensoviel von innen nach außen wie umgekehrt von außen nach innen strömt. Für das Gas in dem gedachten Raumstück hat die Größe n dann einen wohlbestimmten Wert, der durch die Werte von p , T und dem Volumen V des gedachten Raumstücks gemäß (1) festgelegt ist. Wir denken uns nun das Gas in einen großen, mit einem beweglichen Kolben versehenen Zylinder eingeschlossen, dessen Wände für das Gas undurchdringlich sind.

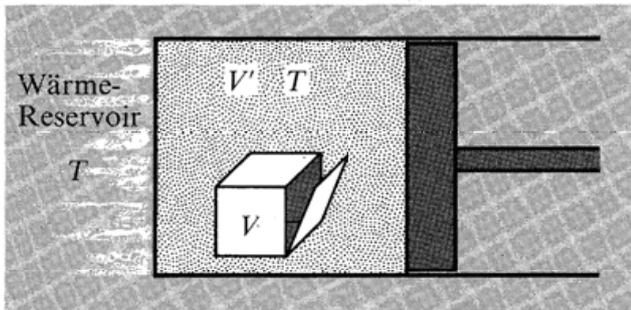


Abb. 1 Zur Erläuterung des Begriffs „scharfer und nicht-scharfer Wert von n “

Unter Verwendung eines Wärmereservoirs werde das Gas durch Bewegungen des Kolbens isotherm expandiert, so daß sein Druck p beliebig kleine Werte annimmt, während seine Temperatur T konstant bleibt (Abb. 1). Gleichzeitig denken wir uns ein gegen das Zylindervolumen sehr kleines würfelförmiges Raumstück im Inneren des Zylinders markiert und von undurchdringlichen Wänden begrenzt, wobei eine Wand wie bei einer Falle auf- und zuklappbar sei. Das Volumen des kleinen Würfels habe den Wert V , das des großen Zylinders den Wert V' . Entsprechend seien n und n' die Werte der Menge im Würfel und im Zylinder. Es gilt dann

$$pV = nRT \quad \text{und} \quad pV' = n'RT. \quad (10)$$

Eliminiert man aus diesen beiden Gleichungen den gemeinsamen Druck p (und T), so erhält man

$$n = n' \frac{V}{V'}. \quad (11)$$

Zunächst denken wir uns den kleinen Würfel geöffnet, so daß das Gas zwischen Innerem und Äußerem des Würfels frei austauschen kann. Wird nun das Gas im Zylinder isotherm expandiert, so wird, da das Volumen V des Würfels und die Temperatur T des Gases konstant bleiben, nach (10) mit abnehmendem Druck p auch der Wert von n beliebig klein. Von einem kleinsten Wert von n kann somit keine Rede sein, oder anders ausgedrückt: Die Größe n kann jeden nicht-negativen Wert anneh-

men. Die Situation ändert sich aber grundlegend, wenn im expandierten Zustand, also bei hinreichend kleinem Wert des Drucks p , die Klappe des Würfels geschlossen wird. Dann hat – und das ist die Behauptung der ganzzahligen Quantisierung der Menge n – für das Gas im Innern des Würfels n entweder den Wert Null, τ , 2τ , ... Nach dem Schließen der Klappe ist also entweder gar kein Gas im Würfel ($n=0$), oder es ist so viel Gas darin, daß $n=\tau$, oder so viel, daß $n=2\tau$, usw. Wird bei festgehaltener Stellung des Kolbens, also bei konstantem Wert V' die Klappe des Würfels sehr oft geöffnet und wieder geschlossen, so treten die scharfen Werte von n , also die Werte $0, \tau, 2\tau, \dots$ mit bestimmten relativen Häufigkeiten w_0, w_1, w_2, \dots auf (wobei $w_0 + w_1 + \dots = 1$), und diese sind so beschaffen, daß der mit ihnen gebildete Mittelwert

$$0\tau w_0 + \tau w_1 + 2\tau w_2 + \dots = \langle n \rangle \quad (12)$$

gerade der Wert ist, der in (11) erscheint. Gl. (11) muß also eigentlich lauten

$$\langle n \rangle = n' \frac{V}{V'}. \quad (13)$$

Der auf der rechten Seite dieser Gleichung erscheinende Wert n' ist scharf, wenn, wie bei unseren Betrachtungen angenommen, das gesamte Gas in undurchdringlichen, also einen n -Austausch verhindernden Wänden eingeschlossen ist. Andernfalls steht auch rechts ein Mittelwert, also kein scharfer Wert.

Das mag im Augenblick zur Erläuterung des Begriffs „scharfer Wert“ der Größe n genügen. Es ist nicht schwer zu erkennen, daß für andere quantisierte (und nicht nur ganzzahlig quantisierte) Größen ganz ähnliche Überlegungen angestellt werden können, die zeigen, daß scharfe Werte einer mengenartigen Größe dann auftreten, wenn der Austausch der Größe gehemmt wird.

5. Zwei Arten von Naturkonstanten

Wenn man von einer Naturkonstante spricht, meint man einen bestimmten Wert einer physikalischen Größe. Meist treten diese Werte auf als Verbindungsfaktoren zwischen verschiedenen physikalischen Größen, die unter bestimmten Bedingungen einander proportional sind. Als ein vertrautes Beispiel erinnern wir an die Naturkonstante g , die Erdbeschleunigung. Sie verbindet die Masse eines Körpers mit der Gewichtskraft dieses Körpers an der Erdoberfläche. Andere Beispiele sind die Gas-

konstante R und die Faraday-Konstante F . Die erste verbindet die Größe nT mit der Größe pV für hinreichend verdünnte Materie, die zweite die Größe „kleine ganze Zahl $\times n$ “ mit der transportierten elektrischen Ladung Q im Fall der Elektrolyse. Kennzeichnend für diese Naturkonstanten ist, daß sie im Zusammenhang mit physikalischen Gesetzen auftreten, die für bestimmte physikalische Systeme unter wohldefinierten Bedingungen gelten. Bei g handelt es sich um das System „Körper an der Erdoberfläche“, bei R um das System „verdünntes Gas“, bei F um das System „Ionenleiter“.

Ganz anders steht es mit den Naturkonstanten τ und e , sowie den Konstanten \hbar und k , der *Planckschen Konstante* und der *Boltzmann-Konstante*, die wir gleich noch hinzufügen, weil sie in diesen Zusammenhang gehören. Diese Naturkonstanten sind nicht nur für bestimmte Systeme unter einschränkenden Bedingungen von Bedeutung, sondern für *alle* physikalischen Systeme unter *beliebigen* Bedingungen. Sie verbinden auch keine Größen miteinander, sondern sie sagen etwas aus über eine universelle, d.h. system-unabhängige Werte-Struktur physikalischer Größen. Die Größen, um die es dabei geht, sind die Menge n , die Ladung Q , der Drehimpuls L und die Entropie S . Die Werte-Struktur dieser physikalischen Größen ist die Basis dessen, was wir Atomistik nennen. Entgegen dem naiv-mechanistischen Glauben, wonach Atomistik bedeutet, daß die Welt aus lauter kleinen, ständig in Bewegung befindlichen Massenpunkten besteht, handelt es sich bei der wissenschaftlich gesicherten Atomistik darum, daß *bestimmte physikalische Größen ihrer Natur nach ganzzahlig quantisiert* sind und infolgedessen überall dort Quantenerscheinungen auftreten, wo diese Größen mit im Spiel sind.

Zunächst sind die Größen, um die es sich handelt, also n, Q, L und S mengenartig, d.h. additiv oder bilanzierbar. Die Naturkonstanten τ, e, \hbar und k stellen daher in irgendeinem näher zu erklärenden Sinn elementare Portionen oder *elementare Quanten* dar:

$$\left. \begin{aligned} \tau &= 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol} \\ &= \text{elementares Mengenquantum} \\ &\quad (\text{Elementarmenge}), \\ e &= 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C s} \\ &= \text{elementares Ladungsquantum} \\ &\quad (\text{Elementarladung}), \\ \hbar &= 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\ &= \text{elementares Drehimpulsquantum} \\ &\quad (\text{oder Wirkungsquantum}), \\ k &= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \\ &= \text{elementares Entropiequantum.} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die elementaren Quanten τ und e sind, wie wir schon sagten, die kleinsten von Null verschiedenen scharfen Werte der Menge n und der Ladung Q . Beim elementaren Drehimpulsquantum \hbar liegt die Sache etwas anders. \hbar selber ist nicht der kleinste von Null verschiedene scharfe Wert des Drehimpulses (genauer der Komponenten des Drehimpulses), sondern \hbar ist das Doppelte des kleinsten Wertes; die scharfen Werte des Drehimpuls sind ganzzahlige Vielfache von $\hbar/2$. Das ist für uns im Augenblick jedoch nicht von Bedeutung. Merkwürdig mag anmuten, daß unter den elementaren Quanten (14) auch die Entropie vorkommt, wogegen die Energie fehlt. Letzteres ist bei genauerem Hinsehen nicht so verwunderlich. Zwar hat auch die Energie eine quantisierte Werte-Struktur, doch ist diese nicht universell, d.h. nicht system-unabhängig. Vielmehr ist die Quantisierung der Energie von System zu System anders. Daß und in welchem Sinn die Entropie dagegen zu den universell quantisierten Größen zu rechnen ist, bedarf einer gesonderten Untersuchung, auf die wir hier nicht eingehen.

Produkte oder Quotienten von Naturkonstanten sind natürlich wieder Naturkonstanten. Diese müssen allerdings nicht notwendig von physikalischer Bedeutung sein. Eine Ausnahme bilden die Quotienten

$$\left. \begin{aligned} \frac{e}{\tau} &= \frac{1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}} \\ &= 0,965 \cdot 10^5 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = F, \\ \frac{k}{\tau} &= \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}} \\ &= 8,3 \frac{\text{J}}{\text{K mol}} = R. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Sie sind identisch mit der Faraday-Konstante F und der Gaskonstante R . Diese Naturkonstanten sind, wie man erkennt, von Bedeutung bei Vorgängen, bei denen die Änderung der Ladung der Änderung der Menge oder ein Ladungsstrom einem Mengenstrom proportional oder bei denen die Änderung der Entropie der Änderung der Menge proportional ist. Ersteres ist bekanntlich der Fall bei der Elektrolyse, während die zweite Proportionalität nicht nur bei Gasen auftritt, sondern bei fast allen physikalischen Systemen. Analog zu (15) läßt sich natürlich auch der Quotient bilden

$$\frac{\hbar}{\tau} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}} = 6,35 \cdot 10^{-11} \frac{\text{J s}}{\text{mol}} = \mathcal{P} \quad (16)$$

Er spielt eine Rolle bei allen Vorgängen, in denen Drehimpulsänderungen proportional zu Mengenänderungen sind. Das ist z.B. der Fall bei der Emission und Absorption von Licht. Wenn die Konstante \mathcal{P} in der traditionellen Physik keine Rolle spielt, so deshalb, weil einmal die Messung von Drehimpulsänderungen nie zur Diskussion stand und zum anderen die Messung der Menge oder des Mengenstroms von Licht ein schwieriges Problem darstellt.

Betrachtet man alle vier Konstanten (14) als die ursprünglichen oder eigentlichen Naturkonstanten, so erscheinen (15) und (16) als abgeleitet. Man kann natürlich auch eine andere Position beziehen und nur *eine* der Konstanten (14), z.B. die Elementarmenge τ , sowie die drei Konstanten (15) und (16) als die eigentlichen Naturkonstanten ansehen. Dann erscheinen die Konstanten e , \hbar und k als abgeleitet. Diese letzte Zerlegung der Konstanten (14) bis (16) in grundlegende und abgeleitete entspräche der Auffassung, die Elementarmenge τ als die für die atomistische Struktur der Welt allein verantwortliche Naturkonstante zu betrachten, während die Konstanten F , \mathcal{P} und R mit der atomistischen Struktur nichts zu tun haben; Elementarladung, Wirkungsquantum und Entropiequantum wären danach Folgen der Quantenstruktur von n .

6. Die Größe Teilchenzahl $N = n/\tau$

Schreibt man die Gln. (1), (2) und (3) unter Verwendung der Elementarquanten (14), so nehmen sie die Form an

$$pV = \frac{n}{\tau} kT = NkT, \quad (17)$$

$$C = 3k \frac{n}{\tau} = 3kN, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} Q &= \text{positive oder negative ganze Zahl} \\ &\quad \times \frac{n}{\tau} e \\ &= \text{positive oder negative ganze Zahl} \\ &\quad \times Ne. \end{aligned} \quad (19)$$

Hierin tritt statt der Menge n das Vielfache $N = n/\tau$ des elementaren Mengenquantums τ auf, also eine dimensionslose Zahl. Beschränkt man sich auf die *scharfen* Werte von n , so ist N sogar eine nicht-negative *ganze* Zahl. Die dimensionslose Größe $N = n/\tau$ wollen wir die *Teilchenzahl* nennen.

Bedeutet diese Benennung, daß hinter unserer Anschauung von der Anzahl der Teilchen also doch mehr steckt als ein frommer Glaube? Nein, denn N ist nichts als n ausgedrückt in Vielfachen der Elementarmenge τ , und der Ausdruck „Teilchenzahl“ ist nichts als ein Synonym für „Vielfaches von τ “. Von kleinen Gebilden, aus denen die Materie zusammengesetzt sei, ist dabei keine Rede, unsere Anschauung bleibt nach wie vor fragwürdig. Es ist sogar zu vermerken, daß in allen drei Gesetzen (17) bis (19) eigentlich nur die Konstanten R und F eingehen, die, wie wir gesehen haben, mit der atomistischen Struktur der Welt direkt nichts zu tun haben. Deshalb ist auch aus den Gesetzen (17) bis (19) weder eine naivatomistische Struktur der Welt herauszulesen, noch unsere Anschauung von dem, was ein Teilchen ist, zu begründen. Dennoch wäre gegen das Wort „Teilchen“ nichts einzuwenden, solange man damit nichts anderes meint als den Wert τ der Größe n . Das *Dulong-Petitsche* Gesetz besagt in dieser Sprechweise, daß die Messung der Wärmekapazität eines Festkörpers in Zuständen hinreichend hoher Temperatur (und eventuell hinreichend hohen Drucks) nichts ist als ein „Zählen der Teilchen“ des Festkörpers in diesen Zuständen. In der farbloseren, wissenschaftlich allerdings klareren Redeweise geht es dagegen nur um die Bestimmung des Wertes, den die Größe $N = n/\tau$ und damit die Größe n in dem jeweiligen Zustand des Festkörpers hat.

Ein Wort noch zur Gasgleichung (1) bzw. (17), die gern mit der kinematischen Vorstellung in Verbindung gebracht wird, nach der ein Gas eine Ansammlung von Massenpunkten ist, also von Teilchen im Sinn unserer a priori Anschauung. Die Teilchenzahl $N = n/\tau$ wird dabei selbstverständlich mit der Anzahl der Massenpunkte identifiziert. Nicht selten wird die naturwissenschaftliche Logik sogar völlig auf den Kopf gestellt, indem diese Vorstellung als das Primäre angesehen und ein ideales Gas dadurch *definiert* wird, daß „seine Teilchen keine Kräfte aufeinander ausüben“. Zwar wird dann gewöhnlich betont, daß es sich dabei um ein *Modell* handelt, aber nur zu oft wird nicht klar, worin das Modellmäßige eigentlich besteht, ob in der mechanistischen Vorstellung vom Gas, oder darin, daß die Gasgleichung selbst nur Modellcharakter habe. Selten wird dabei klar, daß die Gasgleichung alles andere ist als ein Modell, ja daß sie ein fundamentales, allgemeines Gesetz ist, dem *alle* physikalischen Systeme genügen in denjenigen ihrer Zustände, in denen die Größe n/V , die Mengendichte, bzw. die Teilchendichte $(N/V) = n/(V\tau)$

hinreichend kleine Werte hat (vgl. den Aufsatz von *W. Möller* in diesem Heft).

Die auf *Bernoulli* zurückgehenden Überlegungen, das Gas als mechanisches Modell zu begreifen, gehen aus von der Formel

$$p = \frac{2}{3} \times \left\{ \begin{array}{l} \text{Dichte der gesamten} \\ \text{kinetischen Energie} \end{array} \right\} \quad (20)$$

$$= \frac{2}{3} \frac{v}{V} \frac{m^* v^2}{2}$$

Sie verbindet den Druck p , genauer die mittlere Impulsstromdichte, die von v in einem Kasten vom Volumen V eingeschlossenen, nur mit den Wänden, nicht dagegen untereinander stoßenden Massenpunkten der Masse m^* auf die Wände übertragen wird, mit der mittleren kinetischen Energie $m^* v^2/2$ des einzelnen Massenpunkts. Da $vm^* = m$ die gesamte Masse der in dem Kasten eingeschlossenen Massenpunkte ist, läßt sich (20) auch schreiben

$$pV = \frac{2}{3} \frac{mv^2}{2} \quad \text{oder} \quad v^2 = \frac{3pV}{m} \quad (21)$$

Betrachtet man nun die in dem Kasten eingeschlossenen Massenpunkte als Modell eines Gases, so läßt sich mit Hilfe der zweiten Gl. (21) aus den gemessenen Werten von p , V und m (= Gesamtmasse!) des Gases der Mittelwert des Quadrats der Geschwindigkeit der die „Teilchen“ des Gases darstellenden Massenpunkte ausrechnen. Das Interessante an Gl. (21) ist, daß der Wert von v^2 nicht davon abhängt, ob der Wert der Gesamtmasse $m = vm^*$ durch viele Massenpunkte mit kleinen Massenwerten zustande kommt oder durch wenige Massenpunkte mit großen Massenwerten, ob also v groß und m^* klein oder v klein und m^* groß ist. *Bernoulli* selbst zog daraus z. B. den Schluß, daß die kontinuierliche Materie, wenn sie sich im Zustand des Gases befindet, sich im Sinn der seinerzeit gerade aufgekomenen Infinitesimalrechnung so verstehen läßt, daß sie aus unendlich vielen Massenpunkten unendlichkleiner Massenwerte besteht, die sich unabhängig voneinander, also ohne miteinander zu stoßen, bewegen. Die Identifizierung der Relation (21) des mechanischen Modells mit der Gasgleichung liefert dann

$$\frac{m}{n} \frac{v^2}{2} = \frac{3}{2} RT \quad (22)$$

Das ist, wie man sieht, eine Relation zwischen der Temperatur T , der Größe m/n , also „Masse pro Menge“, und dem Geschwindigkeitsquadrat v^2 . Wie schon die Dimension „Masse/Menge“

(Einheit kg/mol) zeigt, kann die Größe m/n gar nicht identisch sein mit der Masse m^* der Massenpunkte des Modells. Zwar läßt sich (22) durch Multiplikation mit τ umwandeln in

$$\frac{m}{N} \frac{v^2}{2} = \frac{3}{2} \tau RT = \frac{3}{2} kT, \quad (23)$$

aber das wäre mit jedem beliebigen, auch beliebig kleinem τ möglich. Gl. (22) wie (23) ist deshalb auch mit einer Kontinuumstheorie im Sinn *Bernoullis* verträglich. Daß τ und damit auch die Boltzmann-Konstante k grundlegende Naturkonstanten sind, also einen ganz bestimmten Wert haben, läßt sich daher aus (23) keineswegs folgern.

7. Die Änderung des Wertes von n mit der Temperatur

Das mol wird gern definiert als „die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in (12/1000) kg des Nuklids ^{12}C enthalten sind“ (Gesetz über Einheiten im Meßwesen). Diese Definition ist geradezu ein Paradebeispiel für eine nicht-naturwissenschaftliche Verwendung unserer Anschauung. Der zitierte Satz hat nämlich nur dann einen verifizierbaren Inhalt, wenn man weiß, was ein „Teilchen“ eines Stoffs ist. Tatsächlich machen wir uns gewöhnlich nicht bewußt, daß diese Frage überhaupt ein Problem darstellt. Bei gasförmigem Sauerstoff etwa sind die Teilchen „selbstverständlich“ die O_2 -Moleküle, nicht die O-Atome, während es bei festem Kohlenstoff ebenso „selbstverständlich“ die C-Atome sind. Nach welchen Kriterien entscheiden wir da eigentlich, wann sind die Atome die Teilchen und wann die Moleküle? Schließlich ist ein C-Kristall, etwa Diamant, doch nichts anderes als ein ungeheuer großes Molekül. Wäre es da nicht angezeigt, den ganzen Kristall als *ein* Teilchen aufzufassen im selben Sinn wie ein O_2 -Molekül als *ein* Teilchen betrachtet wird?

Um der Frage weiter nachzugehen, betrachten wir dieselbe Portion Sauerstoff einmal in der Gasphase und zum zweiten bei tiefen Temperaturen in der flüssigen oder gar festen Phase. Hat die Größe n bzw. $N = n/\tau$ in der festen oder flüssigen Phase denselben Wert wie in der Gasphase? Sind also, in der uns vertrauten Atom- und Molekül-Anschauung formuliert, die Teilchen des festen Sauerstoffs O_2 -Moleküle oder O-Atome oder vielleicht noch andere Kombinationen aus O-Atomen?

Daß die Antwort auf diese Fragen nicht trivial ist, wird noch klarer, wenn man bedenkt, daß der Wert der Teilchenzahl N einer bestimmten, in materieundurchlässige Wände eingeschlossenen Portion Sauerstoff keineswegs konstant ist, sondern mit steigender Temperatur zunimmt, zunächst infolge Dissoziation, dann durch Ionisation, durch Paarerzeugung und immer weitere teilchen-erzeugende, d.h. den Wert von N erhöhende Prozesse. Diese Abhängigkeit des Wertes der Menge n bzw. der Teilchenzahl N von der Temperatur für eine bestimmte Portion eines Stoffs ist qualitativ in Abb. 2 dargestellt.

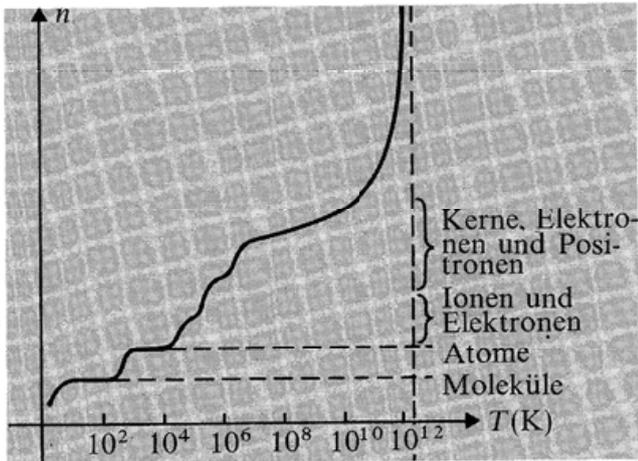


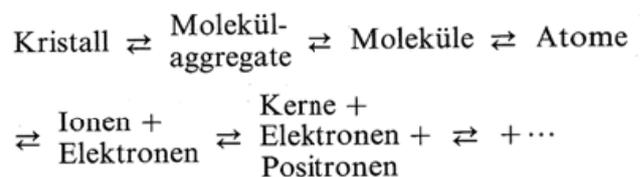
Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der Menge n eines Stoffs, der in materieundurchlässige Wände eingeschlossen ist

Dabei stellt sich sofort ein Problem: Was bedeutet eigentlich die Bedingung „für eine bestimmte Portion Sauerstoff“? In unserer gewohnten Vorstellung heißt das ganz einfach, daß der betrachtete Stoff, in unserem Fall also der Sauerstoff, in materieundurchdringliche Wände eingeschlossen bleibt. Da zur Steigerung der Temperatur aber Energiezufuhr notwendig ist, müssen die Wände für bestimmte Energieformen durchlässig sein. Als durchgelassene Form der Energie lassen wir nur Wärme $T dS$ zu. Die Kompressionsenergie $-p dV$ ist Null, solange das Volumen V konstant gehalten wird ($dV=0$). Die chemische Energie μdn – hierin ist μ das chemische Potential – ist voraussetzungsgemäß vom Durchtritt durch die Wände ausgeschlossen, da diese ja „materie-undurchlässig“ sein sollen. Das bedeutet allerdings nicht, daß $\mu dn=0$ ist, denn die Größe n kann ihren Wert außer durch Zufuhr und Entzug (die ja beide ausgeschlossen sind) auch noch durch Erzeugung oder Vernichtung ändern: Mit steigender Temperatur werden zunächst O-Atome erzeugt und gleichzeitig O_2 -Moleküle vernichtet, dann werden O-Ionen und Elektronen erzeugt, dann O-Kerne, Elektronen und Positronen, dann leichtere Kerne, dann Nukleonen etc.

Gar nicht berücksichtigt haben wir dabei die Photonen, die ebenfalls immer vorhanden sind und mit steigender Temperatur sogar das Übergewicht bekommen. Der Wert von n bzw. von N steigt schließlich so stark an, daß die Zufuhr von Energie nur noch dazu verwendet wird, um den Wert der Teilchenzahl N zu erhöhen, während die Temperatur kaum noch zunimmt.

Die Abb. 2 zeigt zunächst, daß *Materie* keine einfach abgrenzbare physikalische Qualität ist, wie man aufgrund beschränkter Erfahrung anzunehmen geneigt ist. Auch wenn man „materieundurchlässige“ Wände postuliert – von ihrer Realisierung ganz zu schweigen – hat man, wenn n die „Materiemenge“ im gewohnten Sinn der Umgangssprache mißt, diese nicht in der Hand; sie ändert sich mit Zufuhr und Entzug von Energie. In manchen Zustandsbereichen ist die Änderung von n zwar nur geringfügig, so daß es aussieht, als sei der Wert von n konstant, aber in anderen Zustandsbereichen ist die Änderung von n bei der Zufuhr von Energie beträchtlich, und über hinreichend große Bereiche hinweg ist sie sogar beliebig groß.

Weiter zeigt Abb. 2, daß jeder Temperaturbereich, zu dem ein kleinerer Wert der Teilchenzahl N gehört, durch Energiezufuhr und damit durch „Teilchen-Erzeugung“, die den Charakter einer N -Vervielfachung hat, in einen Temperaturbereich übergeht, zu dem ein größerer N -Wert gehört. Im gewohnten Gebrauch des Wortes Teilchen drückt sich das so aus, daß die bei höherer Temperatur auftretenden Teilchen aus den bei kleinen T -Werten auftretenden Teilchen durch *Zerfall* hervorgehen, so wie Atome aus den Molekülen, die Ionen und Elektronen aus den Atomen usw. Umgekehrt sind die zu kleineren T -Werten gehörenden Teilchen jeweils aus den zu größeren T -Werten gehörenden *zusammengesetzt*, so die Moleküle aus Atomen, die Atome aus Ionen und Elektronen, diese wieder aus Kernen und Elektronen usw. Man erhält so aus Abb. 2 die folgende Reihe



Wir haben die Reihe nach links gleich bis zum makroskopischen Kristall hin fortgesetzt, denn es ist nicht einzusehen, warum sie mit den Molekülen enden sollte. Daß sie nach links überhaupt endet, liegt daran, daß die Energie und die Entropie jedes Systems nach unten beschränkt sind. Dagegen ist nicht zu erwarten, daß die Reihe nach rechts ab-

bricht, denn es gibt keine prinzipielle obere Schranke für die Werte sowohl der Energie als auch der Entropie eines Systems wie des betrachteten. Die Hoffnung, daß es irgendwelche „letzten Bausteine“ der Welt gibt, ist deshalb unbegründet – was übrigens in voller Übereinstimmung steht mit unseren heutigen physikalischen Erkenntnissen.

Im letzten Abschnitt haben wir das Wort „Teilchen“ mehrfach so verwendet, wie unsere Anschauung es uns nahelegt und wie wir es gewöhnt sind zu gebrauchen. Das schadet nicht, denn die Sätze bleiben wörtlich richtig, wenn man überall das Wort „Teilchen“ durch „Wert von N “ ersetzt. Die Sätze bleiben nicht nur richtig, sie gewinnen sogar an naturwissenschaftlicher Zuverlässigkeit. Die Namen Atom, Molekül, Ion, Elektron, ... offenbaren damit gleichzeitig ihre wahre physikalische Bedeutung: Sie bezeichnen bestimmte *Zustände* des betrachteten Systems und nicht, wie wir gewöhnt sind, irgend welche kleinen Objekte. Die Namen bezeichnen nämlich nur Werte-Kombinationen physikalischer Größen und damit Zustände – so wie auch die Namen von Stoffen nur Bezeichnungen sind für bestimmte Werte-Kombinationen physikalischer Größen. Wir kommen darauf noch zurück.

8. Die Menge als Größe mit Erzeugungs- und Vernichtungseigenschaft

Die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit der Größe n bzw. $N=n/\tau$ von der Temperatur T demonstriert eine wichtige Eigenschaft dieser Größe: *Die Menge n bzw. die Teilchenzahl N kann ihren Wert sowohl durch Erzeugung als auch durch Vernichtung ändern*, sie genügt somit keinem Erhaltungssatz. Im Grunde genommen ist diese Feststellung nicht sonderlich überraschend, denn jeder weiß, daß das transzendente Vorbild der Größe N , nämlich die Anzahl der Stoff-Bausteine, keinem Erhaltungssatz genügt. In unserer Anschauung ist es selbstverständlich, daß diese Anzahl sich ändert, wenn Atome Moleküle bilden oder wenn umgekehrt Moleküle in Atome dissoziieren. So gehen bei der chemischen Reaktion



wenn sie von links nach rechts verläuft, 3 mol in 2 mol über, und wenn sie von rechts nach links läuft, 2 mol in 3 mol. Denkt man sich die Reaktion in einem von materie-undurchlässigen Wänden eingeschlossenen Raumgebiet ablaufen, so daß Mate-

rie weder zugeführt noch abgegeben werden kann, wird im ersten Fall also 1 mol „vernichtet“, im zweiten 1 mol „erzeugt“. Auf den ersten Blick mag diese Ausdrucksweise merkwürdig, vielleicht gar irritierend anmuten im Hinblick auf die Selbstverständlichkeit, daß sich bei einer Reaktion die Anzahl der Moleküle ändern kann. Vermutlich wird man argumentieren, daß von Materieerzeugung oder Materievernichtung dabei keine Rede sein könne, denn die Anzahl der Atome bleibe durchaus erhalten und damit auch die „Menge der Materie“. Daß das jedoch so einfach nicht geht, wissen wir bereits, denn wählt man die Temperatur nur genügend hoch, so setzt eine derartige Vervielfachung der Bausteine ein, daß auch von einer Erhaltung der Atome keine Rede mehr sein kann. Wir haben das bereits erwähnt, und wir werden darauf zurückkommen.

Zunächst wollen wir jedoch eine wichtige formale Konsequenz der „selbstverständlichen“ Erzeugungs- und Vernichtungseigenschaft der Größe n auseinandersetzen, die keineswegs mehr so selbstverständlich erscheint. Wenn eine Größe die Eigenschaft hat, daß sie nach eigenem Belieben zunehmen oder abnehmen kann, läßt sich ihr Wert nicht dadurch festlegen, daß man ihre Zufuhr von außen oder ihre Abgabe nach außen unterbindet. Damit erhebt sich aber die Frage, warum sie dann überhaupt einen bestimmten Wert annimmt und wodurch dieser Wert festgelegt wird. Die Energie E eines physikalischen Systems erhält z.B. dadurch einen festen Wert, daß ihre Zufuhr und Entnahme gesperrt wird, daß das System, wie man sagt, *energetisch isoliert* wird. Der Wert von E kann nur dadurch geändert werden, daß dem System Energie von außen zugeführt oder entzogen wird. Das ist eine einfache Folge der allgemeinen Erhaltungseigenschaft der Energie. Bei der Entropie S eines Systems ist die Sachlage schon anders: Wird ihre Zufuhr und ihr Entzug gesperrt, wird das System, wie man sagt, also *adiabatisch isoliert*, so ist der Wert von S durch diese Isolation allein keineswegs festgelegt, denn die Entropie kann ja auch ohne Zufuhr von außen zunehmen, nämlich durch Erzeugung.

Was veranlaßt dann aber die Entropie, ihre Erzeugung irgendwann einzustellen und einen bestimmten Wert anzunehmen? Die Antwort ist geläufig: Die Entropie nimmt den größten Wert an, den sie unter den jeweiligen Bedingungen annehmen kann. Was aber sind diese „jeweiligen Bedingungen“? Sie haben offenbar die Funktion, die Entropie des Systems daran zu hindern, unbegrenzt zu wachsen, oder mathematisch gesprochen, eine obere Grenze für S festzulegen.

Um diese Frage zu untersuchen, betrachten wir ein physikalisches System, bei dem $-p dV=0$ ist, entweder dadurch, daß der Wert seines Volumens V festgelegt wird, also $dV=0$ ist, oder der Druck verschwindet, also $p=0$ ist. Neben der Wärme $T dS$ soll das System dann noch die Energieform *chemische Energie* betätigen können, die wie alle Energieformen, die Gestalt eines Produktes μdn hat, in dem die Änderung dn der Menge n mit der zu n konjugierten Größe, dem chemischen Potential μ multipliziert erscheint. Die Änderungen der Energie E des Systems genügen dann der Gleichung

$$dE = T dS + \mu dn, \quad (25)$$

oder anders geschrieben,

$$dS = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dn. \quad (26)$$

Denkt man sich das System energetisch isoliert, der Energie E des Systems also einen festen Wert gegeben, so ist $dE=0$, und man hat

$$dS = -\frac{\mu}{T} dn = -\frac{\mu \tau}{T} dN. \quad (27)$$

Nun kann die Teilchenzahl N einerseits aber beliebig zunehmen ($dN > 0$), etwa durch Zerfall der Moleküle in Atome, der Atome in Ionen und Elektronen, der Ionen und Elektronen in Kerne, Elektronen und Positronen usw. Andererseits kann der Wert von N aber auch abnehmen ($dN < 0$), nämlich durch die Umkehrung der genannten Zerfallsprozesse, also durch die Vereinigung von Ionen und Elektronen zu Atomen, von Atomen zu Molekülen, von Molekülen zu Molekülaggregaten, von diesen wieder zu Kristallen. Hat nun μ/T einen negativen Wert, so ist $(-\mu \tau/T) dN$ positiv, wenn $dN > 0$, die Teilchenzahl N also zunimmt; nach (27) nimmt dann auch S zu. Das kann „von selbst“ geschehen, nämlich durch Erzeugung von Entropie und damit ohne Wechselwirkung mit einem anderen System, also auch unter energetischer Isolation, und zwar ‚ad infinitum‘ oder so lange, bis das Vorzeichen von μ/T umschlägt, μ/T also positiv wird. Eine weitere Zunahme des Wertes von N wäre dann mit $dS < 0$, also mit Abnahme der Entropie verknüpft, was unter energetischer Isolation des Systems nicht möglich ist, da bei $T \neq 0$ eine energetische Isolation gleichzeitig auch eine adiabatische Isolation ist (denn wenn das System Entropie dS austauschen könnte, so würde es auch Energie in der Form $T dS$ austauschen). Ist umgekehrt μ/T positiv, so ist $(-\mu \tau/T) \cdot dN$ positiv, wenn $dN < 0$, der Wert der Teilchenzahl N also abnimmt; nach (27) nimmt dann S zu. Das wieder kann „von selbst“ geschehen, und zwar ‚ad infinitum‘ oder so lange, bis

das Vorzeichen von μ/T umschlägt, μ/T also negativ wird. Das Fazit unserer Überlegung ist, daß die Größe n und damit auch die Teilchenzahl N , wenn ihre Erzeugung oder Vernichtung nicht gehemmt wird, einen Wert annimmt, der durch $\mu/T=0$, für endliche Temperaturen also durch $\mu=0$ bestimmt ist.

Wir haben somit das wichtige Resultat: In Zuständen, in denen die Entropie eines Systems bei gegebenem Wert der Energie maximal ist, hat die Menge n bzw. die Teilchenzahl N des Systems einen Wert, der durch die Bedingung $\mu=0$ bestimmt ist, also durch die Bedingung, daß das zu n gehörige chemische Potential μ den Wert Null hat.

Dasselbe Resultat, nämlich daß bei freier Erzeugbarkeit und Vernichtbarkeit der Teilchenzahl N sich ihr Wert so einstellt, daß $\mu=0$ ist, ergibt sich nicht nur unter der Bedingung gegebenen festen Wertes der Energie des Systems, sondern unter beliebigen Bedingungen, denen das System unterworfen werden kann. Nur nimmt dann nicht gleichzeitig, wenn $\mu=0$ wird, die Entropie S des Systems den größten Wert an, den sie unter der jeweils gestellten Bedingung annehmen kann. Man kann als Bedingung sogar vorschreiben, daß die Entropie S des Systems konstant bleiben soll; dann wird $\mu=0$, wenn die Energie E des Systems den kleinsten Wert annimmt, den sie bei dem gegebenen Wert von S haben kann. Eine häufig auftretende Bedingung ist, daß weder E noch S konstant bleiben sollen, sondern die Temperatur T des Systems. Dazu stellt man sich gewöhnlich vor, daß das System an ein Wärmereservoir der Temperatur T angekoppelt wird. Unter dieser Bedingung wird der Wert $\mu=0$ dadurch erreicht, daß gleichzeitig E so klein und S so groß wird wie es unter der gegebenen Bedingung $T=\text{const.}$ möglich ist. Dieser Sachverhalt läßt sich auch so ausdrücken, daß der Ausdruck $E-TS$, die sogenannte freie Energie F des Systems, ihren kleinsten Wert annimmt. Man kann sich noch viele andere Bedingungen ausdenken, denen man das System unterwerfen kann, aber wie immer die Bedingung auch lautet, solange N beliebig erzeugt und vernichtet werden kann, nimmt es denjenigen Wert an, für den $\mu=0$ ist.

9. Das Problem der Materiemenge, Elementarteilchen

Das Ergebnis des letzten Abschnitts ist auf den ersten Blick entmutigend, sagt es doch, daß die Größe n bzw. die Teilchenzahl N gar nicht genau

das ausdrückt, was wir meinen, wenn wir von einer „Materiemenge“ oder einer „Materieportion“ sprechen. Jeder findet es eigentlich selbstverständlich, daß mit diesem Wort etwas gemeint ist, das unabhängig ist von der Temperatur des Stoffs. Der Wert der Teilchenzahl N hängt aber nicht nur ab von dem, was wir intuitiv die „Menge der eingeschlossenen Materie“ nennen, sondern auch von der Temperatur. Nur wenn die Temperatur konstant gehalten wird, gibt der Wert der Teilchenzahl N ein Maß für das ab, was man eigentlich im Auge hat.

Das Problem, um das es hier geht, ist im Grunde nicht neu. In der Geschichte der Naturwissenschaft ist es auch an anderer Stelle aufgetreten, z.B. in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, als die Chemiker jahrzehntelang das *Avogadrosche* Molekülkonzept ablehnten. Nach damals gültiger Auffassung sollte es für jeden Stoff eine kleinste Mengen-Einheit geben, unabhängig davon in welcher Form der Stoff vorliegt. Den Elementen, d.h. den unzerlegbaren Stoffen war als kleinste Mengen-Einheit das Atom zugeordnet, den zerlegbaren Stoffen dagegen das aus Atomen der Elemente zusammengesetzte Molekül. Daß ein Molekül und kein Atom die kleinste Mengen-Einheit auch eines Elements sein sollte, wie *Avogadro* es von den Nicht-Edelgasen behauptete, paßte nicht in dieses Bild. Als schließlich das Molekülkonzept *Avogadros* doch akzeptiert wurde, tat man es vermutlich in der Gewißheit, daß die „eigentlichen“ Mengen-Einheiten der Materie doch die Atome seien. Sie waren die unveränderlichen, unzerstörbaren „letzten“ Bausteine der Materie. Die Moleküle konnte der Chemiker in andere umwandeln, die Atome nicht. In der Charakterisierung von Materiemengen währte man sich daher sicher, wenn man die Art und die Anzahl der Atome angab, die eine vorgelegte Materieportion enthält.

Diese Sicherheit wurde ein wenig erschüttert, als sich in der Erscheinung der Ionisation ankündigte, daß das Atom nicht jene Unveränderlichkeit und Unzerstörbarkeit besitzt, auf die man sich verlassen hatte. Immerhin konnte man sich damit trösten, daß ein Ion nur eine Art anderer Zustand eines Atoms ist, der sich immer wieder rückgängig machen läßt, so daß das Atom letztlich doch es selbst blieb. Schwerer wog dann allerdings die Entdeckung, daß die Atome die angenommene Unveränderlichkeit mit Sicherheit nicht haben, sondern daß sie ihrerseits in andere, elementare Teilchen zerfallen konnten, also in einem ähnlichen Sinn Verbindungen jener „Elementarteilchen“ sind wie die Moleküle Verbindungen der Atome. Die

Folge dieser Entdeckung für die Frage nach der Charakterisierung des Begriffs der Materieportion wurde allerdings dadurch verdrängt, daß man die Umwandelbarkeit der Atome für praktisch irrelevant hielt. Thermodynamik der Gase, Chemie und Kern-Chemie wurden in sauberlich getrennte Lehrgebiete geschieden.

Worum geht es eigentlich bei dem Begriff „Materieportion“? Die Antwort scheint völlig klar: Es geht darum, in quantitativer Form auszudrücken, wieviel von einem Stoff in einem Raumbereich enthalten ist, der von „materie-undurchlässigen“ Wänden begrenzt wird. Dabei erwarten wir, daß der Wert der Größe, die das Gewünschte leistet, unabhängig sein soll vom Druck und der Temperatur oder noch deutlicher, von der Energie und der Entropie des Stoffs. Wir möchten, daß die Mengenangabe unabhängig sein soll davon, was mit dem Stoff sonst noch geschieht. Die Größe, die wir suchen, soll somit die Eigenschaft haben, daß ihr Wert sich nicht ändert, solange die Wände keine Materie durchlassen, wobei der Begriff „Materie“ allerdings physikalisch bisher noch gar nicht faßbar ist. Die gesuchte Größe darf deshalb nicht erzeugbar oder vernichtbar sein, denn das bedeutete, daß sich ihr Wert auch unter Abschluß des Systems ändern könnte. Sie darf ihren Wert nur durch Zustrom oder Entzug ändern können, d.h. aber, daß sie einen *generellen Erhaltungssatz* befolgen muß. Diese Bedingung erfüllt, wie wir gesehen haben die Menge n bzw. die Teilchenzahl N nicht, denn sie kann erzeugt und vernichtet werden.

Die historische Suche nach den letzten Bausteinen, den „Elementarteilchen“ der Materie war somit gleichzeitig die Suche nach einer Mengen-Größe mit genereller Erhaltungseigenschaft. Zunächst hielt man die Atome für die Elementarteilchen. Demgemäß spielte die „Anzahl der Atome“ oder, wie wir lieber sagen wollen, die Größe *Atomzahl* die Rolle der Größe, die es erlaubte, die „Materieportion“ auszudrücken. Das ging und geht solange gut, wie man sich auf Vorgänge beschränkt, bei denen diese Größe einen unbedingten Erhaltungssatz befolgt, d.h. solange die Atome als unveränderlich gelten können. Das ist bei nicht zu hohen Temperaturen bzw. kleinen Energien erfüllt, nicht aber bei höheren Energien. Die Atome bleiben dann keine „Elementarteilchen“ mehr, sondern zerfallen ihrerseits in elementarere Elementarteilchen. Gleichbedeutend damit ist, daß die *Atomzahl* nun keinem Erhaltungssatz mehr genügt: Es können Atome verschwinden, d.h. vernichtet und eine größere oder kleinere Anzahl anderer Atome erzeugt werden. Mit Ausdehnung des Temperatur- bzw. Energiebe-

reichs muß die Atomzahl somit einer neuen Größe weichen, deren Erhaltung nunmehr dazu dienen kann, den Begriff der Materieportion zu fassen. Diese neue Größe ist die *Nukleonzahl*. Sie gibt die „Anzahl der Nukleonen“, also die Anzahl der Protonen und Neutronen an, die die Materieportion enthält. Die Nukleonen sind nunmehr die neuen, besseren Elementarteilchen, und die Nukleonzahl spielt nun die Rolle der Größe, mit der sich die von den materie-undurchlässigen Wänden eingeschlossene Materieportion messen läßt. Das geht gut bis zu Temperaturen, die in die Milliarden Kelvin reichen.

Dennoch wäre es verfehlt zu glauben, daß mit der Größe „Nukleonzahl“ das Problem endgültig gelöst sei. Die Ergebnisse der Hochenergiephysik lassen keinen Zweifel daran, daß bei weiterer Steigerung der Temperatur bzw. Erhöhung der Energie die Nukleonzahl vom selben Schicksal ereilt wird wie vorher die Atomzahl. Auch sie bleibt nicht erhalten, sondern kann ihren Wert durch Erzeugung und Vernichtung ändern. Demgemäß bleiben auch die Nukleonen nicht mehr die Elementarteilchen, sondern müssen ihrerseits neuen Elementarteilchen Platz machen. Wir wollen das hier nicht weiter verfolgen. Unübersehbar drängt sich aber der Verdacht auf, daß dieses Verfahren beliebig fortsetzbar ist: Die Suche nach den „wirklichen“ Elementarteilchen der Materie, nach den materiellen Repräsentanten der Ewigkeit, ist sozusagen die Suche des Bodens in einem Faß ohne Boden.

10. Ladungsartige Größen und Erhaltungseigenschaft

Mit der eben geäußerten Schlußfolgerung, daß die Suche nach den wahren Elementarteilchen vermutlich eine Jagd ohne Ende ist, stellt sich die Frage, ob es denn überhaupt Größen gibt, die unter der der Abb. 2 zugrundeliegenden Bedingung des eingeschlossenseins durch materie-undurchlässige Wände einen festen Wert haben, die also einem generellen Erhaltungssatz genügen. Diese Frage ist, wie das Beispiel der elektrischen Ladung zeigt, eindeutig mit ja zu beantworten. Da die elektrische Ladung nach unserer Erfahrung nämlich immer an das geknüpft ist, was wir Materie nennen, ist die Forderung der Materieundurchlässigkeit der Wände gleichbedeutend damit, daß sie auch undurchlässig sind für elektrische Ladung. Nun genügt aber die elektrische Ladung einem generellen Erhaltungssatz, was bedeutet, daß sie ihren Wert

nur durch Zufuhr oder Entzug ändern kann. Im Innern eines von ladungs-undurchlässigen Wänden umschlossenen Raumgebietes behält die elektrische Ladung also ihren Wert, gleichgültig wie hoch die Temperatur ist, wenn nur die Wände ladungs-undurchlässig bleiben. Wird das Experiment der Abb. 2 mit elektrisch neutraler Materie, also mit dem Wert Null der Ladung begonnen, so bleibt, unabhängig vom Wert von T , dieser Wert Null der Ladung erhalten. Beim Zerfall der Atome in Ionen und Elektronen wie auch bei den weiteren Zerfällen, bei Paarerzeugung und sonstigen Prozessen wird immer ebensoviel positive wie negative Ladung erzeugt. Das System bleibt als Ganzes elektrisch neutral.

Für unser Problem der Kennzeichnung der Materiemenge stellt die elektrische Ladung allerdings keine Lösung dar. Sie hat bei neutraler Materie immer den Wert Null, gleichgültig ob es sich um viel oder wenig Materie handelt. Es gelingt somit nicht, mit ihrer Hilfe auszudrücken, um wieviel Materie es im Einzelfall geht.

Vergleicht man die vorher diskutierten, nur in gewissen Zustandsbereichen einem Erhaltungssatz genügenden Größen „Atomzahl“ und „Nukleonzahl“ mit der in allen Zustandsbereichen einem Erhaltungssatz genügenden elektrischen Ladung, so fällt auf, daß die beiden ersten nur positive, genauer nicht-negative Werte annehmen können, während die Ladung sowohl positiver als auch negativer Werte fähig ist. Dieser auf den ersten Blick recht bedeutungslos erscheinende Unterschied ist in unserem Zusammenhang jedoch von grundsätzlicher Wichtigkeit. Da nämlich n mit steigender Temperatur unbegrenzt zunimmt, droht jeder Größe, die zusammen mit der Temperatur T den Wert von n bestimmt und die ebenfalls nur positiver Werte fähig ist, das gleiche Schicksal. So wird den Atomen ihr Elementarteilchencharakter und damit die Erhaltungseigenschaft der Atomzahl in dem Augenblick zum Verhängnis, in dem der Wert der Teilchenzahl N größer wird als die Atomzahl. Tatsächlich fängt genau in diesem Zustandsbereich die Atomzahl an, Vernichtungs- und Erzeugungseigenschaft zu zeigen. Und analog steht es später, d.h. bei sehr viel höheren Temperaturen wieder mit den Nukleonen und der Nukleonzahl. Man sieht leicht ein, daß dieses Argument bei jeder Sorte von Elementarteilchen und der Größe, die ihre Anzahl mißt, zutrifft, wenn nur die Energie hinreichend gesteigert wird.

Wenn es also darum geht, physikalische Größen zu finden, die von dem Wachstum der Teilchenzahl N nicht bedroht werden, muß man nach Größen

Ausschau halten, die ähnlich wie die elektrische Ladung sowohl positiver als auch negativer Werte fähig sind. Wir nennen solche Größen *ladungsartig*. Eine Zunahme von N kann bei derartigen Größen durch die gleichzeitige Erzeugung von positiven und negativen Werten der Größe aufgefangen werden. Ein einfaches und anschauliches Beispiel hierfür bildet die Ionisation, bei der zwar die Teilchenzahl N erhöht wird, die Ladung aber ihren Wert behält, da bei jedem Ionisationsvorgang ebensoviel positive wie negative Ladung erzeugt wird.

Tatsächlich hat nun die moderne Physik eine Reihe neuer Größen erfunden oder, wenn man lieber will, gefunden, die ladungsartig, also positiver wie negativer Werte fähig sind. Von diesen wollen wir nur zwei erwähnen, die für das Problem der Kennzeichnung der Materiemenge von besonderer Bedeutung sind. Sie tragen die Namen „Baryonzahl“ und „Leptonzahl“. Diese Namen sind nicht sehr glücklich gewählt, denn mit dem Wort „Zahl“ verbindet man gewohnheitsmäßig zu leicht den Begriff der natürlichen, also nicht negativen ganzen Zahl, während es gerade eine wichtige, nach unserer Analyse für eine generelle Erhaltung sogar notwendige Eigenschaft der Größen ist, sowohl positive als auch negative Werte annehmen zu können. Außerdem wird durch die Benennung die Tatsache verschleiert, daß es sich bei beiden Größen um ganz normale physikalische Größen handelt, die ebenso viel oder ebenso wenig „Zahlen“ sind wie die elektrische Ladung. Die Tatsache, daß beide Größen eine analoge Werte-Struktur haben wie die elektrische Ladung, veranlaßt uns, sie als ladungsartig zu bezeichnen. Es wäre daher besser, sie *baryonische Ladung* oder kurz *Baryonladung* und *leptonische Ladung* oder kurz *Leptonladung* zu nennen.

Die beiden Größen Baryonladung \mathcal{B} und Leptonladung \mathcal{L} sind, wie gesagt, ganz normale physikalische Größen, ebenso normal wie die vertraute elektrische Ladung Q . Sie sollten deshalb auch eine eigene Dimension erhalten, nämlich die Dimension „Baryonladung“ und „Leptonladung“. Beide Größen sind übrigens, wie die elektrische Ladung Q , *ganzzahlig quantisiert*. Das bedeutet, daß die scharfen Werte von \mathcal{B} positive und negative ganzzahlige Vielfache einer *elementaren baryonischen Ladung* b sind, und die scharfen Werte von \mathcal{L} entsprechend positive und negative ganzzahlige Vielfache einer *elementaren leptonischen Ladung* l . Als Baryonzahl läßt sich dann die dimensionslose Größe \mathcal{B}/b und entsprechend als Leptonzahl die Größe \mathcal{L}/l ansehen. Dem entspricht die Bezeichnung „elektrische Ladungszahl“ für die dimensionslose Größe Q/e .

Wichtig ist, daß jede der drei ladungsartigen Größen \mathcal{B} , \mathcal{L} und Q und damit auch jede der drei dimensionslosen Größen \mathcal{B}/b , \mathcal{L}/l und Q/e einen *generellen Erhaltungssatz* befolgt. Ihre Werte an einem physikalischen System können deshalb nur dadurch geändert werden, daß entsprechende Beträge aller drei Größen von anderen Systemen geliefert oder aufgenommen werden.

Die drei Arten Ladung \mathcal{B} , \mathcal{L} und Q , die es, wie unsere heutigen Erkenntnisse uns nahelegen scheinen, mindestens gibt, erlauben nun, das zu kennzeichnen, was wir *Materie* nennen. Wir sprechen nämlich immer dann von Materie, wenn ein Zustand vorliegt, in dem mindestens eine der beiden Größen \mathcal{B} und \mathcal{L} einen von Null verschiedenen Wert hat. Die Tatsache, daß, wie wir sagen, die elektrische Ladung immer an Materie gekoppelt ist, drückt sich z. B. so aus, daß wenn Q einen von Null verschiedenen Wert hat, auch \mathcal{B} oder \mathcal{L} (oder beide) einen von Null verschiedenen Wert haben müssen. Ist z. B. $Q \neq 0$ und $\mathcal{B} \neq 0$, aber $\mathcal{L} = 0$, so liegt ein Zustand vor, in dem es nur Baryonen gibt, etwa nur Protonen, Antiprotonen oder Hyperonen, dagegen entweder gar keine Elektronen, Antielektronen (Positronen), Myonen und Antimyonen oder ebensoviele Elektronen und Myonen wie Antielektronen und Antimyonen. Ist dagegen $Q \neq 0$ und $\mathcal{L} \neq 0$, aber $\mathcal{B} = 0$, so liegen entweder Elektronen, Antielektronen, Myonen oder Antimyonen vor, dagegen keine Baryonen oder ebenso viele Baryonen wie Antibaryonen. In Zuständen, in denen elektrisch neutrale Atome vorliegen, ist $\mathcal{B} \neq 0$ und $\mathcal{L} \neq 0$, aber $Q = 0$. Das zeigt, daß es durchaus Zustände gibt, in denen \mathcal{B} und \mathcal{L} von Null verschieden sind, Q dagegen den Wert Null hat.

Wir wollen hier nicht weiter in Details gehen, einmal weil das von unserem Gegenstand, nämlich der Menge n , wegführen würde, zum anderen aber auch, weil trotz des vielen, von der Hochenergiephysik gelieferten Materials keine Rede davon sein kann, daß man von den neuen ladungsartigen Größen \mathcal{B} und \mathcal{L} (sowie noch einigen weiteren, in der letzten Zeit wie Pilze aus dem Boden schießenden ladungsartigen Größen) eine vergleichbar gute Kenntnis hätte wie von der elektrischen Ladung. Im Augenblick stecken alle diese neuen ladungsartigen Größen noch in den Kinderschuhen, sie sind noch mehr einfache, wenn auch durchaus wirksame Mittel der „Teilchenzoologie“ als Gegenstand einer fundierten physikalischen Theorie, wie etwa die elektrische Ladung Gegenstand der Maxwell'schen Theorie ist.

11. Die Hemmung der Teilchenzahl N

Obwohl die Menge n nicht die Materieportion in dem naiven Sinn mißt, den man ursprünglich damit verband, ist sie trotzdem ein Mittel, mit dem sich ausdrücken läßt, wie viel Materie vorhanden ist. Um das klar zu sehen, braucht man die Prozesse eines Systems nur einzuschränken auf solche, bei denen eine Erzeugung und Vernichtung von N verboten wird, bei denen N also einen festen Wert hat. Die Beschränkung auf derartige Prozesse ist der Forderung äquivalent, die Variabilität von N zu hemmen. Es gibt keinen Grund, derartige Forderungen mit Mißtrauen zu betrachten oder gar auszuschließen. Sie nach Bedarf anzunehmen und fallen zu lassen, ist im Gegenteil ein legales Mittel theoretischer Überlegungen, denn man verstößt dabei gegen kein Naturgesetz. Anders steht es mit der *Realisierung* derartiger Forderungen und der ihnen zugeordneten Prozesse. Bei manchen Systemen sind Zustandsbereiche, in denen N gehemmt ist, experimentell außerordentlich leicht realisierbar, ja es kann sogar ein Problem sein, eine Hemmung von N aufzuheben. Allerdings gibt es auch Systeme, bei denen Prozesse mit $N = \text{const.}$ so schwer realisierbar sind, daß sie leicht für prinzipiell unmöglich gehalten werden. In jedem Fall ist die Hemmung der Teilchenzahl N , also das Konstanthalten des Wertes von N , nicht nur für den Theoretiker, sondern auch für den Experimentator ein wichtiger, immer wieder benutzter Kunstgriff. So muß jede chemische Reaktion, die in einem Nicht-Gleichgewichtszustand beginnt und gegen einen Zustand chemischen Gleichgewichts strebt, anfangs gehemmt gewesen sein. Andernfalls gäbe es in dieser Welt überhaupt nur Gleichgewichtszustände. Die chemische Zusammensetzung der Welt wäre dann allein durch die Werte von Temperatur und Druck bestimmt.

Ein Beispiel einer N -Hemmung, die experimentell außerordentlich schwer zu lösen ist, ist die Hemmung gegen Kernumwandlungen. Dieser Hemmung verdanken die meisten chemischen Elemente ihre Existenz, insbesondere die leichten und die schweren Elemente. Wegen der elektrischen Abstoßung der Atomkerne bedarf es einer ziemlich großen Aktivierungsenergie, um eine Kernreaktion überhaupt in Gang zu setzen, die Hemmung also aufzuheben. Die H-Bombe und das Problem ihrer Zündung ist hierfür ein Beispiel. Ein System schließlich, in dem eine N -Hemmung auf grundsätzliche Schwierigkeiten stößt, ist Licht, das mit Materie in Wechselwirkung steht. Experimentell kennen wir Licht daher fast nur in Zuständen, in

denen seine Teilchenzahl N nicht gehemmt ist. Der Wert der Teilchenzahl von Licht stellt sich unter diesen Umständen so ein wie wir es oben bei freier Erzeugung und Vernichtung von N diskutiert haben, nämlich daß das chemische Potential des Lichts den Wert $\mu = 0$ hat.

Als wichtige, historisch wohl zuerst von *Schottky** gewonnene Einsicht über die Menge n bzw. die Teilchenzahl N notieren wir daher:

Wegen ihrer Erzeugungs- und Vernichtungseigenschaft erscheint die physikalische Größe n bzw. die Teilchenzahl $N = n/\tau$ nur dann an einem System, als unabhängige physikalische Variable, wenn sie gehemmt werden kann.

Wenn man also sagt, ein System habe r unabhängige Teilchenzahl-Variablen $N_1 = n_1/\tau, \dots, N_r = n_r/\tau$ oder, was dasselbe bedeutet, es bestehe aus r verschiedenen Stoffen, so drückt man damit aus, daß das System r unabhängige, hemmbare Teilchenzahl-Variablen N_1, \dots, N_r besitzt. Als hemmbar gilt dabei übrigens schon eine Variable, deren Gleichgewichtswerte einer vorgegebenen Zustandsänderung des Systems nicht schnell genug folgen können. Ein System zeigt deshalb umso mehr unabhängige Teilchenzahl-Variablen, je schneller die Vorgänge ablaufen, für die man sich interessiert. Umgekehrt „verschwinden“ Teilchenzahl-Variablen des Systems als unabhängige Größen des Systems, sobald ihre Gleichgewichtswerte sich so schnell einstellen, daß sie den betrachteten Vorgängen ohne merklichen Verzug folgen. Je schneller sich an einem System die Teilchenzahl-Gleichgewichte einstellen, umso weniger tritt somit die Eigenschaft des Systems hervor, ganzzahlig quantisierte Teilchenzahl-Variablen zu besitzen, oder wie wir gewohnt sind zu sagen, „aus Teilchen zu bestehen“. Licht, das mit Materie im Gleichgewicht steht, stellt hierfür einen Extremfall dar: Jahrhunderte lang merkte man gar nicht, daß es überhaupt Teilchenzahl-Variablen besitzt.

12. Stoffe, Teilchensorten

Was sind die wichtigsten Eigenschaften der Größe Menge n , und wie geht man am zweckmäßigsten mit ihr um? Die erste allgemeine Regel ist, daß die Menge n eine Größe ist wie jede andere mengenartige, additive oder bilanzierbare physikalische Größe auch, also wie die Energie (bzw. die Masse = Energie/ c^2), die Entropie, die Ladung, der Dreh-

* *W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner: Thermodynamik, Springer-Verlag, Berlin 1929*

impuls. Hinzu kommt, daß die Menge ganzzahlig quantisiert ist und ihre Werte nicht negativ sein können. Wenn man im Zweifel ist, ob in einer Aussage die Menge n oder die Teilchenzahl N korrekt verwendet wird oder nicht, ersetze man in der Aussage das Wort „Teilchenzahl“ oder „Menge“ durch das Wort „Energie“ oder „Entropie“ und sehe, ob in der so resultierenden Aussage die Größen E oder S richtig gebraucht sind. So ist es z.B. korrekt zu sagen, die Menge eines Gases habe den oder jenen Wert, und ebenso ist die Formulierung korrekt, wenn auch ungewohnt, das Gas enthalte so und so viel Menge; dagegen ist es inkorrekt, in gewohnter Weise davon zu sprechen, daß eine bestimmte Menge eines Gases oder eine bestimmte Gas-Menge vorliege.

Eine weitere Regel ist, daß ein physikalisches System im allgemeinen mehrere unabhängige Teilchenzahl-Variablen N_1, \dots, N_r besitzt. Das bedeutet nicht, wie man leicht zu schließen geneigt ist, daß es mehrere unterschiedliche Mengen-Arten bzw. Teilchenzahl-Arten gibt, sondern lediglich, daß das System mehrere voneinander unabhängige Möglichkeiten von Zustandsänderungen hat, die durch innere Gleichgewichte voneinander abhängig werden können. Ein Beispiel möge das erläutern. Die Zustände eines Systems „Flüssigkeit + Dampf“ werden gewöhnlich dadurch festgelegt, daß man neben der Temperatur T des Systems die Werte von zwei Teilchenzahl-Variablen („Teilchensorten“) N_1 und N_2 angibt, nämlich die Menge der flüssigen (1) und gasförmigen (2) Phase. Die Energie E des Systems ist dann gegeben durch einen Ausdruck der Form $E = e_1 N_1 + e_2 N_2$, worin e_1 und e_2 die nur von T abhängige Größe „Energie/Menge“ für die beiden Phasen bezeichnen. Das sieht auf den ersten Blick so aus, als wäre es ein Charakteristikum des Systems, zwei unterschiedliche Mengen- bzw. Teilchenzahl-Variablen N_1 und N_2 zu besitzen, dagegen nur eine einzige Energie E . Tatsächlich lassen sich die Zustände des Systems aber auch ganz anders festlegen, nämlich durch die Angabe von T sowie die Werte von zwei Energie-Variablen E_1 und E_2 , nämlich die Energie der flüssigen und der gasförmigen Phase. Dann drückt sich die Gesamt-Teilchenzahl $N = N_1 + N_2$ des Systems z.B. aus in der Form $N = E_1/e_1 + E_2/e_2$, worin e_1 und e_2 wieder dieselben, allein von T abhängigen Größen des Systems sind wie oben. Um die Zustände des Systems zu fixieren, lassen sich also ebenso gut zwei Energie-Variablen wählen wie zwei Teilchenzahl-Variablen, ja man könnte statt dessen auch zwei Entropie-Variablen wählen oder noch andere Paare. Das bedeutet jedoch keineswegs, daß es verschiedene Sorten Energie oder verschiedene

Sorten von Teilchenzahlen gebe. Es gibt nur *eine* physikalische Größe „Energie“ und ebenso auch nur *eine* physikalische Größe „Menge“ bzw. „Teilchenzahl“. Beschränkt man sich auf die inneren Gleichgewichtszustände des Systems, d.h. auf Zustände des Gleichgewichts zwischen Dampf und Flüssigkeit, so sind N_1 und N_2 nicht mehr unabhängige Variablen des Systems, ihre Werte sind vielmehr durch die Gesamtteilchenzahl N (sowie T und V) bestimmt. Entsprechend sind dann auch E_1 und E_2 abhängig und durch E bestimmt.

Aber kennzeichnen die Indizes $1, \dots, r$ der Teilchenzahl-Variablen N_1, \dots, N_r nicht die verschiedenen Stoffe? Die Antwort ist ja und nein. Die Antwort ist deshalb nicht eindeutig, weil die Bedeutung des Wortes „Stoff“ im alltäglichen wie im wissenschaftlichen Sprachgebrauch nicht eindeutig festliegt. Ist Eis ein anderer Stoff als flüssiges Wasser und dieses wieder ein anderer Stoff als Dampf? Oder ist ein Gas aus H-Atomen ein anderer Stoff als ein Gas aus H_2 -Molekülen? Man wende nicht ein, es gebe kein Gas aus H-Atomen. H-Gas ist der im Weltall am meisten vorkommende Stoff, und nur unter irdischen Bedingungen – und auch dort nur wegen der Notwendigkeit, das H-Gas in Wände einzuschließen, die für die Reaktion $2H \rightleftharpoons H_2$ enthemmend, also als Katalysator wirken – ist seine Herstellung ein experimentelles Kunststück. Man kann sicher sein, daß die Antworten recht verschieden ausfallen je nachdem, ob man einen Chemiker oder einen Physiker fragt. Um es kurz zu machen: Für die Thermodynamik ist Eis ein anderer Stoff als flüssiges Wasser und dieses wieder ein anderer als gasförmiges Wasser. Ebenso sind H-Gas und H_2 -Gas verschiedene Stoffe. Doch nicht genug damit, auch Para- H_2 -Gas und Ortho- H_2 -Gas sind nach ihr verschiedene Stoffe, ja sogar ein H_2 -Gas, dessen Moleküle alle im selben Molekül-Zustand sind, und ein H_2 -Gas, dessen Moleküle ebenfalls in ein und demselben Molekül-Zustand sind, der jedoch von dem des ersten Gases verschieden ist, werden von der Thermodynamik als verschieden deklariert.

Was aber veranlaßt die Theorie, all das verschiedene Stoffe zu nennen? Die Antwort lautet: Weil ihre Zustände nicht dieselben sind. Um diese Antwort zu verstehen, erinnern wir daran, daß man von einem Zustand dann spricht, wenn jede physikalische Größe einen Wert hat. Zwei Zustände sind also dann verschieden, wenn es mindestens eine physikalische Größe gibt, die in den beiden Zuständen nicht denselben Wert hat. Liegt also ein Gas 1 vor und ein Gas 2 und betrachtet man einen Zustand von 1 und einen von 2, in denen die Größen T, V, N jeweils die gleichen Werte haben, so müs-

sen, wenn 1 und 2 der gleiche Stoff sein soll, auch die Energie E und die Entropie S in beiden Zuständen denselben Wert haben. Haben jedoch E oder (und) S unterschiedliche Werte, so sind 1 und 2 verschieden. Das ist in allen oben angeführten Beispielen der Fall. Ein „Stoff“ ist thermodynamisch also dadurch charakterisiert wie die Energie E und die Entropie S , genauer die Kombination $E-TS$, also die freie Energie F , von T , V und N abhängt, keineswegs aber durch bloße Benennung also Namensgebung einer Größe, welche Rolle ein Index spielen würde. Ein Stoff ist physikalisch nichts anderes als eine bestimmte Kombination mengenartiger Größen, allen voran Energie, Entropie und Menge. Gibt man einem Stoff einen Namen, so bedeutet das, daß man der ihn kennzeichnenden Größen-Kombination einen Namen gibt.

In einer strengeren Formulierung der Theorie sollte man das Wort „Stoff“ möglichst gar nicht gebrauchen, sondern durch ein Wort ersetzen, das als Folge der Umgangssprache weniger vorgeprägt ist. Besser wäre das Wort „Teilchensorte“, da damit weniger einschränkend wirkende Gefühle und Vorstellungen verbunden sind. Aber selbst dieses Wort schafft in seinem gewohnten sprachlichen Umfang noch nicht die volle Freiheit, die die Theorie braucht. Wenn wir sagen, ein physikalisches System habe r unabhängige Teilchenzahl-Variablen N_1, \dots, N_r , so meinen wir, daß es auf r voneinander unabhängige Weisen chemische Energie austauschen kann. Statt der r Variablen N_1, \dots, N_r kann man dazu aber ebenso gut r andere N'_1, \dots, N'_r nehmen, die Linearkombinationen der N_1, \dots, N_r sind. Betrachtet man nun jede der Variablen N_i als Repräsentant einer „Teilchensorte“, so muß man das konsequenterweise auch mit den N'_j tun. Da die N'_j Linearkombinationen der N_i sind, gilt dasselbe für die so erklärten „Teilchensorten“, d.h. die Teilchensorten bilden die Elemente eines Vektorraums, kurz: Teilchensorten sind Vektoren.

13. Die „Teilchen“ eines Systems

Die Teilchenzahl $N = n/\tau$ ist, wie wir sagten, intuitiv leichter zu verwenden als die Menge n , obwohl es sich im Grunde um dieselbe Variable handelt. Soll das heißen, daß man sich unter der Größe Teilchenzahl N doch eine Anzahl von Objekten vorstellen darf, etwa gar die Anzahl der kleinen Körper unserer anfangs als suspekt hingestellten Anschauung? Nein, unsere Anschauung bleibt, soweit sie den Anspruch erhebt, Grundlage des physi-

kalischen Bildes der Welt zu sein, nach wie vor suspekt. Dennoch läßt sich die Teilchenzahl als eine Anzahl auffassen, allerdings nicht als die Anzahl kleiner körperlich-geometrischer Gebilde, sondern als eine Anzahl bestimmter Werte-Kombinationen physikalischer Größen eines Systems, z.B. bestimmter Kombinationen von Impuls- und Energie-Werten, d.h. bestimmter „elementarer“ Energie-Impuls-Transporte des Systems. Ob und wann diesen Energie-Impuls-Transporten ohne Schaden außerdem körperlich-geometrische Attribute angehängt, sie also als kleine Körper vorgestellt werden dürfen, läßt sich nicht generell, sondern nur von Fall zu Fall entscheiden. Was wir mit dem Wort „Atom“ oder „Molekül“ meinen, sind derartige elementare Energie-Impuls-Transporte eines Systems, bei denen die Verknüpfung von Energie und Impuls durch die Masse des Atoms oder Moleküls angegeben wird. Wichtig für uns ist, daß das, was man gewöhnlich die „Teilchen“ eines Systems nennt, also Zustände sind, in denen die Werte von Energie und Impuls auf eine bestimmte, für das System charakteristische Weise miteinander verknüpft sind. Diese Zustände äußern sich als charakteristische Energie-Impuls-Transporte durch das System.

Nach gängiger Anschauung und in gewohnter Sprache besteht Wasserstoffgas aus H_2 -Molekülen. Um auszudrücken, wieviel Wasserstoff vorhanden ist, benutzt man deshalb eine Teilchenzahl-Variable N , deren Wert wir gewohnheitsgemäß mit der als von außen vorgegebenen betrachteten Anzahl der H_2 -Moleküle identifizieren. Eine genauere Beschreibung berücksichtigt, daß neben den H_2 -Molekülen auch H-Atome vorkommen, so daß bei einer genaueren Beschreibung Wasserstoffgas aus H-Atomen und H_2 -Molekülen besteht. Dem Wasserstoffgas werden dann zwei Teilchenzahl-Variablen N_1 und N_2 zugeschrieben, von denen die erste die Anzahl der H-Atome, die zweite die Anzahl der H_2 -Moleküle mißt. Die Gesamtteilchenzahl ist $N = N_1 + N_2$. Nun können H-Atome und H_2 -Moleküle sich ineinander umwandeln gemäß der Reaktionsgleichung $2H \rightleftharpoons H_2$. Erfolgt die Umwandlung ungehemmt, so stehen H-Atome und H_2 -Moleküle untereinander im chemischen Gleichgewicht. N_1 und N_2 sind dann keine unabhängigen Variablen, d.h. ihre Werte können nicht beliebig vorgegeben werden, sondern sind durch die Temperatur T bestimmt. Dasselbe gilt dann auch für die Gesamtteilchenzahl $N = N_1 + N_2$. Unabhängig von der Temperatur ist, falls diese nicht zu hohe Werte annimmt, lediglich die Atomzahl $\alpha = N_1 + 2N_2$ (oder die Nukleonzahl, die im Fall des Wasserstoffs übrigens denselben Wert hat wie die Atomzahl).

Im H–H₂-Gleichgewicht ist es also im Grunde überflüssig, dem Wasserstoff zwei Teilchenzahl-Variablen N_1 und N_2 zuzuschreiben, ja nicht einmal die Gesamtteilchenzahl N ist eine unabhängige Variable, sondern nur eine bestimmte Linearkombination von N_1 und N_2 , die wir die Atomzahl α nennen.

Anders ist die Situation allerdings, wenn die Variablen N_1 und N_2 gehemmt sind, das Gleichgewicht der Reaktion $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ sich also nicht einstellen kann. Dann sind N_1 und N_2 unabhängige Variablen des Systems. Man spürt sie bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen im allgemeinen sowohl in der Energie E als auch in der Entropie S des Systems: Die Funktion $E(T, V, N_1, N_2)$ hängt von N_1 anders ab als von N_2 , und dasselbe gilt für die Funktion $S(T, V, N_1, N_2)$. In dem Unterschied der N_1 - und N_2 -Abhängigkeit von E macht sich der Energieunterschied zwischen einem H-Gas und einem H₂-Gas bemerkbar und damit die Bindungsenergie der H₂-Moleküle. Entsprechend macht sich in der unterschiedlichen N_1 - und N_2 -Abhängigkeit von S der Entropieunterschied zwischen H-Gas und H₂-Gas bemerkbar. Dieser Unterschied ist für unsere Zwecke wesentlich wichtiger als der in der Energie, denn in ihm drückt sich in einer physikalischen Größe, nämlich S , aus, daß – wie unsere Anschauung von der Bindung es nahelegt – die durch die H₂-Moleküle dargestellten Energie-Impuls-Transporte dadurch zustandekommen, daß die durch die H-Atome dargestellten Energie-Impuls-Transporte nicht mehr unabhängig bleiben, sondern korreliert werden. In gewohnter Ausdrucksweise beschreiben wir das so, daß die H-Atome sich zu neuen „Teilchen“ des Systems zusammensetzen, nämlich H₂-Moleküle bilden. Die Entropie ist gegen diese Art Korrelation, d.h. Bildung zusammengesetzter Teilchen sehr empfindlich und zeigt sie deutlich in ihren Werten.

14. Gesamtteilchenzahl und Gasgleichung

Das Beispiel des letzten Abschnitts demonstriert zunächst die uns schon bekannte Regel, daß in Zuständen inneren Gleichgewichts unterschiedliche Teilchenzahl-Variablen eines Systems nicht unmittelbar spürbar werden. Die sich in diesen Zuständen geradezu aufdrängende Variable ist die Atomzahl, denn ihr Wert ist von außen, etwa durch Abwägen einer bestimmten Portion des Stoffs vorgebar. Die nächstzugängliche Variable ist die Gesamtteilchenzahl N des Systems. Ihr Wert läßt sich,

wenn das System in Gaszuständen vorliegt, mit Hilfe von Druck-, Volumen- und Temperatur-Messungen aus der Gasgleichung bestimmen. Daß man so immer die Gesamtteilchenzahl N erhält, bedarf eigentlich einer genaueren Untersuchung, aber diese würde den Rahmen des vorliegenden Aufsatzes sprengen. Die *Bernoullischen* Überlegungen machen jedoch die Behauptung plausibel, daß die in der Gasgleichung auftretende Teilchenzahl-Variable N die Gesamtteilchenzahl ist. Man braucht dazu den Begriff des individualisierbaren, geometrischen Massenpunkts nur zu ersetzen durch den des nicht-individualisierbaren und im allgemeinen auch nicht lokalisierbaren Energie-Impuls-Transport. Auch dann erhält man den für die Gasgleichung typischen Zusammenhang zwischen Druck und Energiedichte. Da in den so abgewandelten *Bernoullischen* Überlegungen nicht mehr der individualisierbare Massenpunkt vorkommt, sondern der nicht-individualisierbare Energie-Impuls-Transport, müssen die Überlegungen auch auf Licht anwendbar sein, so daß auch die Menge eines „Lichtgases“, d.h. eines Strahlungshohlraums der Gasgleichung genügen muß. Daß das tatsächlich zutrifft, wird in dem Aufsatz von *P. Würfel* „Die Menge von Licht“ auseinandergesetzt. Es zeigt sich, daß die Photonen ebenso wenig identisch sind mit den Teilchen, nämlich den elementaren, voneinander unabhängigen Energie-Impuls-Transporten des Lichtgases wie die Atome identisch sind mit den Teilchen eines materiellen Gases.

Licht ist außerdem ein Beispiel dafür, daß die Korrelation von Energie-Impuls-Transporten, also ihr Abhängigwerden voneinander nicht auf einer die Energie absenkenden Wirkung im Sinne eines räumlichen Zusammenlagerns und damit Zusammengehens der Transporte beruht. Der Physiker spricht hier traditionell von „Phasenbeziehungen“, von der Wellennatur des Transportvorgangs oder, seit es die Quantenmechanik gibt, von *Bose-Statistik*. Licht ist das vertrauteste Beispiel für diese Art Korrelation, der Festkörper bei tiefen Temperaturen bildet ein anderes Beispiel. Auch beim Festkörper, wozu übrigens auch das bis $T=0$ flüssige Helium zu zählen ist, hat zunächst die Atomzahl α den Vorzug, eine unabhängige, hemmbare Variable zu sein, deren Wert von außen vorgegeben werden kann. Deshalb wird sie auch gern benutzt, um auszudrücken, wie groß ein betrachtetes Stück kondensierte Materie ist. Die Gesamtteilchenzahl N dieses Stücks Materie ist davon aber wohl zu unterscheiden. In Gleichgewichtszuständen – und diese hat man meist im Auge – ist N keine unabhängige Variable, ihr Wert ist vielmehr durch die Temperatur T bestimmt. Für genügend hohe Werte von

T (Dulong-Petit-Bereich) hat N nahezu denselben Wert wie die Atomzahl α , so daß man dort zwischen N und α nicht zu unterscheiden braucht. Geht aber T gegen Null, so nimmt N stark ab, und zwar mit T^3 . Hierin drückt sich aus, daß nur bei hohen Temperaturen die durch die Atome repräsentierten Energie-Impuls-Transporte voneinander unabhängig sind und somit die elementaren Zustände, die Teilchen des Systems bilden. Mit sinkender Temperatur werden diese aber immer stärker korreliert, also mehr und mehr voneinander abhängig. Die Teilchen des Festkörpers sind demgemäß bei tiefen Temperaturen nicht mehr die Atome, sondern andere Energie-Impuls-Transporte des Systems. Diese Transporte zeigen nicht mehr den für das Atom typischen Zusammenhang zwischen Impuls \bar{P} und der damit transportierten Energie e , nämlich $e = P^2/2m + e_0$, sondern einen anderen Zusammenhang, der, abgesehen vom Betrag, ähnlich ist wie beim Licht, nämlich $e = u|\bar{P}|$. Demgemäß haben die Teilchen des Festkörpers bei tiefen Temperaturen Ähnlichkeit mit den Teilchen des Lichts, des Strahlungshohlraums; lediglich ihre Transportgeschwindigkeit u ist sehr viel kleiner (Schallgeschwindigkeit im Festkörper) als die Lichtgeschwindigkeit c .

15. Terminologie und Anschauung

Zum Schluß wollen wir noch einmal auf die Frage der Terminologie zurückkommen, denn Wörter und Namen haben eine unleugbare Beziehung zu unseren Gefühlen und damit zu dem, was wir anschauliches Verstehen nennen. Dabei geht es um die Größe n , die vom Normenausschuß den gesetzlichen Namen „Stoffmenge“ erhalten hat. In möglichst engem Anschluß daran haben wir das Wort „Menge“ gewählt, da Stoff- oder Materiemenge, wie wir gezeigt haben, ihre Problematik besitzen. Da aber beide Wörter, Stoffmenge und Menge, Wörter der Umgangssprache sind, läßt sich nicht vermeiden, daß die mit diesen Wörtern gewohnheitsmäßig verknüpfte Anschauung auch im Zusammenhang mit der Größe n wirksam wird. Wie wir gesehen haben, muß das zu Verständnisschwierigkeiten führen, denn die physikalische Größe Menge n repräsentiert nicht genau das, was man landläufig mit der Wendung „Menge eines Stoffs“ auszudrücken sucht. Zwar leistet sie unter Umständen das Gewünschte, aber es gibt Fälle, wo sie dem Gefühl direkt zuwiderläuft. Das Wort Teilchenzahl bringt, wie wir schon sagten, die physika-

lische Natur der Größe n bzw. N und unsere Anschauung schon besser in Übereinstimmung als das Wort Menge. Aus diesem Grund haben wir die vorhandene terminologische Freiheit ausgenutzt und die dimensionslose Größe $N = n/\tau$ die Teilchenzahl genannt.

Es gibt aber ein Wort der Umgangssprache, das noch besser geeignet wäre, den physikalischen Begriffsumfang der Größe N und unsere Anschauung in Übereinstimmung zu bringen. Es ist das Wort *Stückzahl*. Das Wort drückt mit erstaunlicher Genauigkeit das aus, was die Größe N tatsächlich mißt. Von seiten der Chemie ist übrigens schon vor längerem der Vorschlag gemacht worden, das Wort „Stück“ als Bezeichnung für das zu verwenden, was wir die Elementarmenge τ nennen, und das hätte für N konsequenterweise die Bezeichnung Stückzahl zur Folge.

Die Wörter Stück und Stückzahl rufen durch ihren Umgangsgebrauch in uns eine merkwürdige Mischung aus gegenständlicher und abstrakter Anschauung hervor. Jeder weiß, was mit einem Stück gemeint ist, obwohl damit weder ein bestimmter Gegenstand noch ein Mitglied eines Gegenstandstyps benannt wird. Stück sein drückt keine immanente Eigenschaft aus, sondern eine zur Abzählung dienende Einteilung, eine Zusammenfassung von Dingen zu Einheiten. Die Fabrikation von Gütern pflegt man in Stückzahlen anzugeben. So gibt eine Autofabrik ihre Produktion, d.h. den sie verlassenden Autostrom in Stückzahl pro Tag an. Dasselbe tun auch ihre Zulieferwerke, die Reifenwerke, der Hersteller der elektrischen Anlagen oder anderer Teile des Autos. Das Wort „Stück“ bezeichnet in jedem Fall einen anderen Gegenstand, einmal das einzelne Auto, das andere Mal den einzelnen Reifen, den einzelnen Scheinwerfer, die Zündkerze und was sonst noch alles zum Autobau benötigt wird. Der springende Punkt ist, daß beim Autobau, wie bei jedem Prozeß, der irgendwelche Mengen von Gegenständen verändert, die *Änderungen* der Stückzahl in bestimmter, durch ganze Zahlen beschreibbare Weise aneinander gekoppelt sind: Beim Entstehen von 1 Stück Auto verschwinden 5 Stück Reifen, zwei Stück Scheinwerfer, 4 Stück Zündkerzen usw. Der Autobau ist in diesem Sinn eine chemische Reaktion. Die Reaktionsgleichung setzt dabei nicht voraus, daß das Stück auf eine ganz bestimmte Weise festgelegt ist. Die Gleichung wird nicht geändert, wenn man sich entschließt, eine neue Einteilung in Stück vorzunehmen, etwa dadurch, daß je 10 Stück zu einem „Satz“ und damit wieder zu einem Stück zusammengefaßt werden. „Stück“ ist ganz offensichtlich nicht ein von der Natur vorgegebener Gegenstand, es ist eine Einheit,

die man nach eigener Entscheidung festsetzt. „Stück“ läßt sich andererseits als Einheit einer Größe auffassen, die man ohne Zögern Stückzahl nennen würde, auch wenn das die Möglichkeit einschließt, daß nicht nur ganzzahlige Vielfache, sondern auch Bruchteile eines Stücks vorkommen.

Allerdings gibt es in der Wahl des Wortes Stück eine Klippe. Wir zögern nicht, ein neues „Stück“ durch Vergrößern festzulegen, also etwa 10 Stück ein neues Stück zu nennen. Dagegen sträubt sich etwas in uns gegen bestimmte Verkleinerungen: 1/10 Auto als 1 Stück zu erklären, erschiene jedem absurd. Warum eigentlich? Mathematisch ist nicht der geringste Einwand dagegen zu erheben. Die formale Beschreibung wird davon nicht betroffen, denn keine Relation wird durch diese Festsetzung gestört. Der Bau von 1 Stück = 1/10 Auto erfordert 5 Stück = 5/10 Reifen sowie 2 Stück = 2/10 Scheinwerfer usw. Wenn wir diesen Umgang mit dem Begriff Stück dennoch für absurd halten, muß der Grund dafür woanders liegen als im formal-mathematischen. Tatsächlich nehmen wir, wie wir schon sagten, mit dem Wort Stück eine Zusammenfassung zu *kleinsten* Einheiten vor. Ein Auto ist nach unserer Auffassung solch eine kleinste Einheit. Zwar kann es in Teile zerlegt werden, aber diese Teile sind nicht Bruchteile eines Autos, ihre Eigenschaften nicht Bruchteile der Eigenschaften eines Autos. Das Wort Stück scheint uns immer dann sinnvoll verwendet, wenn sich etwas in lauter *gleiche* Teile zerlegen, wenn es sich als Vielfaches ein und desselben Objekts darstellen läßt. Diese Zerlegung muß, wie die nach Aktienstücken vorgenommene Zerlegung einer Aktiengesellschaft zeigt, nicht notwendig räumlich gedacht werden. Gelingt eine derartige Zerlegung in lauter gleiche Teile nicht, so zerlegt man das betrachtete Gebilde schrittweise: Man zerlegt es zunächst in verschiedene Teile, in „Sorten“, die so beschaffen sind, daß sie ihrerseits wieder in lauter gleiche Teile zerlegbar sind.

Auch hierfür bildet das Auto in seinen vertrauten Erscheinungsformen ein schönes Beispiel. Autos treten nicht nur als einzelne Individuen auf, sondern auch in Form von Autotransporten, sei es als „molekulartige“ Transporte, bei denen eine bestimmte Anzahl von Autos von einem Huckepack-Transporter getragen wird, die Autos also sozusagen zu einem „Molekül“ zusammengebunden sind, oder sei es als Kolonnen-Transport, der das Analo-

gon des „phasenstarren“ Transports darstellt. Bei ihm wird jedes Auto von einem eigenen Chauffeur gefahren, der dafür sorgt, daß das von ihm gesteuerte Auto Mitglied des Transports bleibt. Bei dem phasenstarren Transport gibt es keine energetisch sprübbare Bindung zwischen den einzelnen Autos, also keine „Moleküle“, sondern eine optisch bewirkte Informationsübertragung, die über die Chauffeure eine Abstands- und Bewegungskontrolle ermöglicht. Denkt man sich den Chauffeur mit zum Auto gehörig, sozusagen eingebaut, so werden Autos von Natur aus die Tendenz zur Bewegungskorrelation, d.h. zur Bildung neuer „Teilchensorten“ zeigen, die jeweils aus mehreren Autos bestehen. Da sich im Verkehr bewegende Autos stets mit Chauffeuren ausgestattet sind, ist diese Tendenz tatsächlich eine gewohnte Erscheinung, die je nach Verkehrslage zu recht unterschiedlichen Häufigkeitsverteilungen der verschiedenen „Teilchensorten“, d.h. der verschiedenen Kolonnenlängen führt. In Extremfällen setzt „Kondensation“ ein, nämlich ein Stau oder die Bildung einer sehr langen Kolonne, eines „Superteilchens“. Das ist ein Beispiel für eine Kondensation, die nicht auf einem Aneinanderbinden der Autos beruht, sondern auf einer Phasenbeziehung zwischen der Bewegung der einzelnen Autos, ein Phänomen, das der Supraleitung verwandt ist. Daß dieser Vergleich mehr ist als eine Zufälligkeit, zeigt die Verkehrsveränderung durch eine Verengung der Fahrbahn. Der Autostrom, der die Verengung passiert, ist unabhängig von der Länge der Verengung (wie auch von dem Stau vor der Verengung), und sein Maximalwert ist allein bestimmt durch die Relaxationszeit, mit der die von Fahrer zu Fahrer optisch übertragene Information durch den Fahrer verarbeitet und in einen Befehl verwandelt wird, der die Bewegungskorrelation der Autos einhält. All das sind Erscheinungen, die bekannte Analoga in der Supraleitung besitzen.

Zurückkommend auf die Stückzahl erkennt man, daß alle „Teilchensorten“, in unserem Beispiel also alle Kolonnenlängen, in derselben Größe, nämlich der Stückzahl gemessen werden. Die begriffliche Verwandtschaft zwischen dem Wort Stückzahl, wie es gewohnterweise gebraucht wird, und der Größe N , die wir Teilchenzahl nannten, ist nach allem unübersehbar. Wenn es also darum geht, die Größe N und mit ihr die Größe $n = N\tau$ klarzumachen, besitzt das Wort „Stückzahl“ gegenüber den anderen zweifellos erhebliche didaktische Vorteile.

Die allgemeine Gasgleichung

1. Einleitung

In den herkömmlichen Darstellungen der Gasgleichung spielt die Größe n , die Menge, eine relativ nebensächliche Rolle. Sie bezeichnet die „Zahl der Mole“ eines vorgegebenen Gases und erscheint nicht als eine fundamentale physikalische Größe, die jedes System ebenso besitzt wie die Energie oder die Entropie. Durch das Wort „ideales“ Gas und die gleichzeitig meist ins Spiel gebrachte mechanistische Vorstellung vom Gas als Ansammlung sich unabhängig im leeren Raum bewogender Massenpunkte wird dieser Eindruck noch verstärkt. Die Menge des Gases wird damit nichts anderes als die Anzahl der Massenpunkte, aus denen es besteht, und diese Anzahl ist keine physikalische Größe wie die Energie, die Entropie, die elektrische Ladung oder andere typische Repräsentanten des Begriffs der mengenartigen physikalischen Größe.

Tatsächlich spielt die allgemeine Gasgleichung in der Physik eine ganz andere Rolle: Es stellt einen fundamentalen, allgemein gültigen Zusammenhang dar zwischen den Größen Druck p , Temperatur T und Mengendichte oder Konzentration $c = n/V$ für hinreichend kleine Werte von c . Kleine Werte von $c = n/V$ bedeutet aber große Verdünnung von irgendetwas, dessen Menge durch den Wert von n angegeben wird. Dieses Etwas muß nun nicht notwendig ein Stoff im leeren Raum sein? Es kann ebensogut ein in einem dichten? Lösungsmittel genannten Stoff verdünnt gelöst, ja sogar suspendierter anderer Stoff sein. Die Gasgleichung hängt weder davon ab, welcher Stoff in großer Verdünnung vorliegt, noch davon in welcher Art „Untergrund“ sich der Stoff befindet, d.h. davon, ob gleichzeitig noch andere Stoffe vorhanden sind, die keineswegs verdünnt sein müssen. — Anknüpfend an die gewohnte Herleitung der Gasgleichung wollen wir diesen Sachverhalt im folgenden genauer auseinandersetzen.

2. Die Kelvin-Temperatur

Traditionell beginnt die Wärmelehre mit der Einführung der Temperatur und dem Problem ihrer Messung. Diese knüpft an die Tatsache an, daß

sich das Volumen V eines Körpers mit der Temperatur ändert. Dann werden unter Benutzung der Celsius-Temperatur ϑ die Volumenänderungen verschiedener Materialien, fester, flüssiger und gasförmiger, in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 1 und 2 dargestellt, wobei die Ordinate in Abb. 2 um den Faktor 50 gestaut wurde.

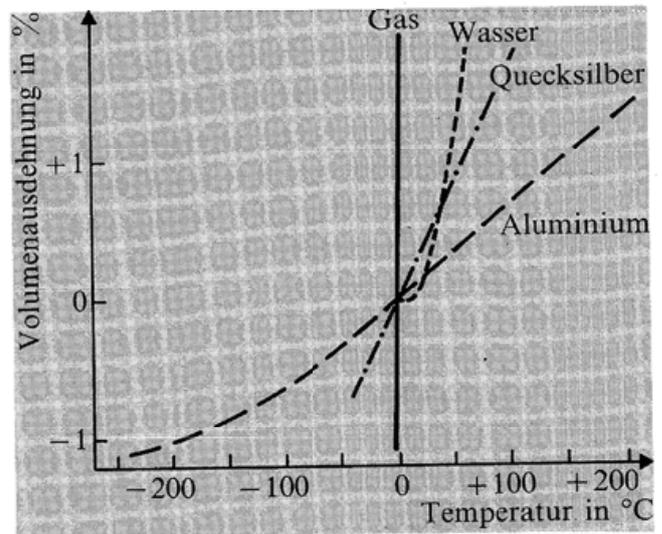


Abb. 1

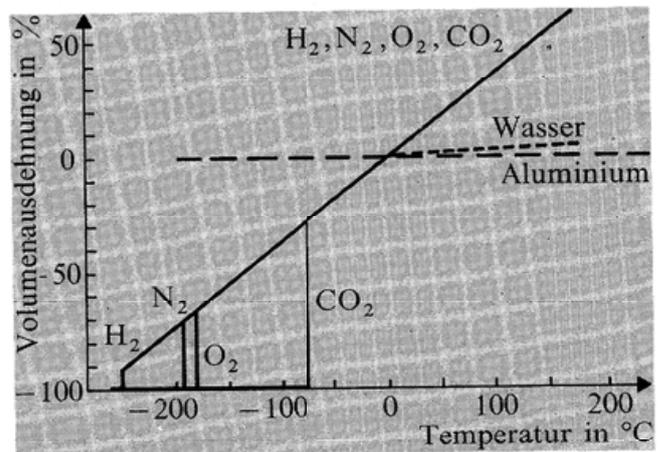


Abb. 2 Volumenänderungen als Funktionen der Temperatur. Die Proben sind so gewählt, daß bei 0 °C alle Stoffe dasselbe Volumen V_0 haben.

Die Experimente zur Bestimmung von $V(\vartheta)$ werden selbstverständlich bei konstantem Druck, nämlich dem atmosphärischen Druck durchgeführt, ohne daß allerdings darauf hingewiesen wird, jedenfalls nicht, wenn es sich um Festkörper oder Flüssigkei-

ten und nicht um Gase handelt. Man findet, daß für *jeden* Stoff, unabhängig davon, in welcher Phase er vorliegt, eine Beziehung der Form gilt

$$V = V_0(1 + \gamma \vartheta) \quad \text{bei } p = \text{const.} \quad (1)$$

Dabei ist V_0 das Volumen bei $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ und γ eine für den einzelnen Stoff charakteristische Konstante. Zur Erleichterung des Vergleichs des Ausdehnungsverhaltens verschiedener Stoffe ist in Abb. 1 und 2 für alle Stoffe dasselbe Ausgangsvolumen $V_0 = V(\vartheta = 0^\circ\text{C})$ gewählt.

Ein ähnlicher Zusammenhang wie zwischen Volumen V und Temperatur ϑ bei konstantem Druck p besteht zwischen dem Druck und der Temperatur, wenn das Volumen konstant gehalten wird: Für *jeden* Stoff gilt, gleichgültig in welcher Phase er vorliegt,

$$p = p_0(1 + \beta \vartheta) \quad \text{bei } V = \text{const.} \quad (2)$$

Wieder ist p_0 der Druck bei $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ und β eine für den einzelnen Stoff charakteristische Konstante.

Für Stoffe in der festen und flüssigen Phase ist die durch (2) beschriebene relative Druckänderung um 8 bis 10 Größenordnungen größer als ihre durch (1) beschriebene relative Volumenänderung. Das bedeutet, daß der Wert der Materialkonstante β in (2) um 8 bis 10 Zehnerpotenzen größer ist als der Wert der Materialkonstante γ in (1). Merkwürdigerweise findet sich diese Tatsache in den wenigsten Darstellungen der Wärmelehre, so daß der *große* physikalische Effekt, nämlich die Druckänderung von Festkörpern mit der Temperatur bei konstant gehaltenem Volumen, unerwähnt bleibt, wogegen der *kleine* Effekt der Volumenänderung mit enormen mechanischen Übersetzungen sichtbar gemacht wird.

Die Gasphasen der Stoffe zeichnen sich nun durch eine auffallende Besonderheit aus: Für sie gilt generell

$$\gamma = \beta = \frac{1}{273^\circ\text{C}}. \quad (3)$$

In der Gasphase haben also γ und β stets denselben Wert. Darüber hinaus ist dieser Wert aber auch unabhängig von der Natur des Stoffes, der in der Gasphase vorliegt. Diese Eigenschaft der Gasphase legt es nahe, eine neue Temperatur T , die sogenannte Kelvin-Temperatur, einzuführen:

$$T(\vartheta) = T_0 \left(1 + \frac{\vartheta}{273^\circ\text{C}} \right). \quad (4)$$

Der Wert $T_0 = T(\vartheta = 0^\circ\text{C})$ ist im Prinzip beliebig vorgebar. Historisch wurde festgesetzt: $T_0 = 273\text{ K}$, wobei K die Abkürzung für Kelvin ist.

Mit dieser Temperatur werden die Beziehungen (1) und (2) für Gase sehr einfach. Statt (1) haben wir

$$\frac{V(T)}{T} = \frac{V(T_0)}{T_0} \quad \text{bei } p = \text{const.} \quad (5)$$

Bei konstantem Druck ist also das Volumen V der Temperatur T proportional. Statt (2) erhält man

$$\frac{p(T)}{T} = \frac{p(T_0)}{T_0} \quad \text{bei } V = \text{const.} \quad (6)$$

Bei konstantem Volumen V ist also der Druck p proportional der Temperatur T . Für Festkörper und Flüssigkeiten dagegen werden die Beziehungen (1) und (2) durch Einführung der Kelvin-Temperatur T in keiner Weise vereinfacht.

3. Die Gasgleichung

Nach Gl. (5) und (6) ist

$$V \sim T \quad \text{bei } p = \text{const.}, \quad (7)$$

$$p \sim T \quad \text{bei } V = \text{const.} \quad (8)$$

Aus diesen beiden Beziehungen läßt sich folgern, daß

$$p \cdot V = A \cdot T, \quad (9)$$

worin A eine Größe bedeutet, die von p , V und T unabhängig ist.

Gl. (9) ist nicht nur eine logische Folge von (7) und (8), sie ist sogar äquivalent mit *beiden* Gleichungen (7) und (8). Das zu beweisen ist ein relativ schwieriges formales Problem, jedenfalls zu schwierig für Schüler der Altersstufe, die in der Schule mit den Gasgesetzen konfrontiert wird. Die Schwierigkeit liegt darin zu zeigen, daß (9) notwendig aus (7) und (8) folgt, wogegen es sehr einfach ist, (7) und (8) aus (9) zu gewinnen. Man braucht dazu in Gl. (9) nur jeweils p oder V konstant zu setzen.

Ein vollständiger Beweis ist z.B. der folgende: Aus Gl. (7) folgt, daß V/T eine Funktion von p ist, d.h.

$$\frac{V}{T} = f(p).$$

Aus Gl. (8) folgt entsprechend, daß p/T eine Funktion von V ist, d.h.

$$\frac{p}{T} = g(V).$$

Multiplikation der ersten Gleichung mit p und der zweiten Gleichung mit V liefert

$$\frac{pV}{T} = p \cdot f(p) = \text{Funktion von } p,$$

$$\frac{pV}{T} = V \cdot g(V) = \text{Funktion von } V.$$

Derselbe Ausdruck, nämlich pV/T , hängt einmal nur von p , zum anderen nur von V ab. Er hängt somit weder von p noch von V ab, ist also konstant.

Wir erachten diesen Beweis für den Physikunterricht der Mittelstufe als zu schwierig und unzweckmäßig, da er keine physikalischen Einsichten liefert. Der hinreichende Teil des Äquivalenzbeweises, nämlich daß aus (9) die Beziehungen (7) und (8) folgen, ist einfach genug für die Schule. Eine anschauliche Argumentation, die ihn klarmacht, ist die folgende: T sei der Preis eines rechteckigen Stückes eines Ackers, V sei die Länge des Stückes, p die Breite. Der Preis des Ackerstückes ist dann offensichtlich proportional der Länge bei konstanter Breite und proportional der Breite bei konstanter Länge. Der Preis ist also proportional seiner Fläche, d.h. es ist $T \sim p \cdot V$.

4. Die Menge

Der Ausdruck pV/T ist nach Gl. (9) eine Konstante. Genauer handelt es sich jedoch um den Wert einer physikalischen Größe, nämlich der Größe $A = pV/T$. Diese Größe mißt das, was man gewohnheitsmäßig die Menge des Gases nennt. Verdoppelt man nämlich das Volumen V bei Konstanthalten des Drucks p und der Temperatur T , so verdoppelt sich auch der Wert von A . Verdoppeln des Volumens bei konstanten Werten von p und T geschieht jedoch dadurch, daß man doppelt so viel Gas nimmt. Demgemäß schließt man, daß A der Masse m des Gases proportional ist, denn man ist gewohnt, die Masse als Ausdruck der Menge einer Substanz zu betrachten. Somit liegt es nahe, A proportional m zu setzen, also $A = \lambda m$ zu schreiben. Die Gasgleichung nimmt damit die Gestalt an:

$$pV = \lambda mT. \quad (10)$$

Der Faktor λ von der Dimension „Energie / Masse · Temperatur“ hat für jeden in der Gasphase vorliegenden Stoff einen bestimmten Wert. Die Gasgleichung (10) enthielte damit einmal den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen, Temperatur und Masse eines in der Gasphase befindlichen Stoffes und zum anderen eine Konstante, die den einzelnen

Stoff physikalisch, nämlich durch eine zahlenmäßige Angabe, den Wert von λ , zu kennzeichnen erlaubt. In dieser Kombination von Allgemeinheit und Möglichkeit zur physikalischen Stoffkennzeichnung erscheint die Gl. (10) geradezu als ein Musterbeispiel für das übliche Vorgehen der Physik.

Tatsächlich ist die Physik dieser Überlegung und Schlußweise historisch auch gefolgt. Später hat sie sich allerdings von diesem Weg ab- und einem anderen Weg zugewendet, nicht weil in der zu (10) führenden Schlußweise ein Fehler enthalten wäre oder weil sie nicht in die Physik paßte, sondern weil das andere Vorgehen erhebliche Vorteile bietet. Wie aber sieht das andere Vorgehen aus, und welche Vorteile bringt es mit sich? Wir wenden uns zunächst der ersten dieser Fragen zu.

Anstatt die Größe $A = pV/T$, die wie wir gesehen haben, proportional dem ist, was wir intuitiv und gewohnheitsgemäß die Menge eines Gases nennen, mit einer aus anderen Teilen der Physik bekannten Größe zu verbinden, die ebenfalls unser Gefühl für die Menge in Zahlen zu fassen gestattet, nämlich der Masse, besteht die Idee des neuen Vorgehens darin, A selbst als Mengenmaß zu nehmen. Damit aber die neue Größe „Menge“ eine echte physikalische Größe wird, also eine eigene Dimension bekommt, nämlich die Dimension „Menge“, und ein eigenes Symbol, nämlich n , wird A mit n durch einen konstanten Faktor R verknüpft. Dieser Faktor hat die Dimension „Energie / Menge · Temperatur“. Die Gasgleichung nimmt damit die Form an

$$pV = nRT. \quad (11)$$

Als Einheit der Menge n wurde historisch das Mol eingeführt, und zwar durch die (willkürliche) Festsetzung, daß 2 g Wasserstoffgas die Menge $n = 1$ mol hat. Mit dieser Einheit der Menge n ergibt sich für den Faktor R , die „allgemeine Gaskonstante“, der Wert $R = 8,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Mit diesem Wert von R läßt sich für jedes Gas durch Messung der Werte von p , V und T mit Hilfe von (11) der Wert der Menge n des Gases bestimmen.

Offensichtlich hat die so erklärte Größe n , die Menge, nichts mit dem einzelnen Stoff, also dem individuellen Gas zu tun, denn die Menge n hat für zwei verschiedene Gase denselben Wert, wenn die beiden Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur das gleiche Volumen ausfüllen oder bei gleichem Volumen und gleicher Temperatur denselben Druck haben. Trivialerweise ist die durch (11) erklärte Menge für ein und denselben in der

Gasphase befindlichen Stoff der Masse des Stoffes proportional, für verschiedene Stoffe aber haben die Werte von n nichts mit den Werten der Masse m der Stoffe zu tun. Zur Verdeutlichung vergleichen wir zwei verschiedene Gase, z.B. Wasserstoff und Sauerstoff. Druck, Temperatur und Volumen der beiden Gase mögen jeweils dieselben Werte haben, etwa $p=1$ bar, $T=273$ K, $V=22,4$ l. Dann hat auch die durch die obige Festsetzung erklärte Menge n der Gase denselben Wert, nämlich $n=1$ mol. Die Masse des Wasserstoffs hat, wie das Experiment liefert, gerade den Wert 2 g, während die Masse des Sauerstoffs, wie die Messung zeigt, 32 g beträgt. Das Beispiel zeigt klar, daß derselbe Wert der neuen Größe „Menge“ nicht auch denselben Wert der Masse zur Folge hat.

Die Gasgleichung in der Form (11) hat offensichtlich nichts mit dem einzelnen Stoff zu tun. Gemäß der dieser Gleichung zugrundeliegenden Schlußweise dient sie vielmehr dazu, für einen in der Gasphase vorliegenden Stoff durch die Messung von p , V und T den Wert von n zu bestimmen. Gl. (11) ist damit kein Gesetz, das die anderweitig bestimmten Werte der vier Größen p , V , T , n miteinander verknüpft, sondern eine Meßvorschrift, die es erlaubt, die Werte von n zu berechnen. Was ist aber mit den so erhaltenen Werten der Größe n anzufangen, wozu sind sie gut? Für die Antwort auf diese Frage gibt es offenbar nur folgende Alternative: Entweder spielt die durch (11) definierte Menge n auch in irgendwelchen Beziehungen mit anderen physikalischen Größen (außer p , V , und T) eine wichtige Rolle, oder sie ist physikalisch bedeutungslos. Im letzten Fall ist sie ein Beispiel für eine der unzähligen Begriffsbildungen, die die Physik in ihrer Geschichte gesehen und zum Untergang verurteilt hat. In diesem Fall wäre die Form (10) die einzige Relation von einiger, wenn auch nicht sehr erheblicher Bedeutung, die die Untersuchung der Gase zutage gefördert hätte.

Die Tatsache, daß zwar Gl. (11) in allen Physikbüchern zu finden ist, nicht aber (10), zeigt, daß die Antwort auf die Frage im Sinne der ersten Alternative zu geben ist. Was aber sind, von (11) selbst abgesehen, die physikalischen Beziehungen, in denen die Menge n eine Rolle spielt?

Die wichtigsten, weil historisch ersten derartigen Beziehungen sind die Gesetze des chemischen Bindens: Die Werte der Menge n bei Stoffen, die sich vollständig zu einem neuen Stoff verbinden, stehen im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen. Wenn also zwei Stoffe einen dritten bilden und dabei vollständig verschwinden, so sind ihre n -Werte entweder

gleich, oder sie verhalten sich wie 1:2, oder wie 1:3, oder wie 2:3 usw.

Eine andere Beziehung, in der n eine Rolle spielt, sind die Gesetze der Elektrolyse, genauer der Zusammenhang zwischen der Ladung, die einen Elektrolyten durchfließt, und dem Wert von n der dabei an den Elektroden abgeschiedenen oder freigesetzten Stoffe: Bei gleichem Wert von n verhalten sich die Ladungen zueinander wie positive oder negative kleine ganze Zahlen.

Obwohl es noch weitere Beispiele physikalischer Relationen gibt, in denen die Größe n eine Rolle spielt, wollen wir uns mit diesen Hinweisen begnügen. Worauf es uns ankommt, ist zu betonen, daß eine sinnvolle Behandlung des Gasgesetzes in der üblichen Form (11) ohne gleichzeitige Behandlung der Gesetze der chemischen Bindung oder (und) der Gesetze der Elektrolyse nicht möglich ist, wenn es um die Vermittlung eines Verständnisses naturwissenschaftlichen Denkens und Handelns geht.

5. Gasphasen

Der Name „ideales Gas“ für etwas, das der Gl. (11) genügt, ist didaktisch ungeschickt, denn er suggeriert, daß es sich um einen idealen, also nicht realen Sachverhalt handelt, der in der Natur streng genommen nicht vorkommt. Dieser Eindruck wird noch verstärkt durch die Gewohnheit, im Anschluß an die „idealen“ Gase, die „realen“ Gase, also scheinbar die Wirklichkeit zu behandeln. In Wahrheit ist (11) ein allgemeines Naturgesetz, dem *alle* Stoffe genügen, wenn sie hinreichend verdünnt sind. Dabei muß der verdünnte Stoff nicht einmal im leeren Raum vorliegen, also ein Gas im ursprünglichen Sinn des Wortes sein. Gl. (11) gilt auch, wenn der Stoff in einem beliebigen anderen Medium verdünnt ist, so daß es sich also um eine Beziehung handelt, die immer dann gilt, wenn ein Stoff in großer Verdünnung vorliegt, gleichgültig unter welchen Bedingungen das geschieht.

Zunächst ist die Eigenschaft, ein zur Verfügung gestelltes Raumstück ganz auszufüllen, nicht nur für ein Gas im Vakuum charakteristisch, sondern für jeden Stoff, der in einem Lösungsmittel gelöst ist. Man denke nur an den bekannten Versuch, bei dem Kaliumpermanganat sich in Wasser gleichmäßig verteilt, ohne daß man umzurühren braucht. Da es sich um einen Diffusionsprozeß handelt, benötigt dieser Vorgang allerdings lange Einstellzeiten.

Um einzusehen, daß man einen gelösten Stoff mit vollem Recht als Gas bezeichnen kann, vergleichen wir folgende zwei Prozesse:

- Ein Tropfen einer Flüssigkeit verdampft im Vakuum.
- Ein Stück Zucker löst sich in Wasser.

Das Verdampfen der Flüssigkeit hat eine offensichtliche Parallele zum Lösen des Zuckers. In beiden Fällen handelt es sich um den Übergang aus einer kondensierten Phase in eine Phase mit sehr viel kleinerer Mengendichte. Außerdem hat diese Phase die obengenannte Eigenschaft ein zur Verfügung stehendes Raumstück vollständig auszufüllen. Die zweite Phase hat somit die kennzeichnende Eigenschaft eines Gases. Läßt man die Frage nach der Zeit außer acht, die der gelöste Stoff braucht, um sich gleichmäßig zu verteilen, spielt auch das Lösungsmittel keine Rolle. Es ist weder von Belang, aus welchem Stoff das Lösungsmittel besteht, noch welchen Wert seine Dichte hat. Denkt man sich somit das Lösungsmittel mehr und mehr verdünnt, ohne dabei den gelösten Stoff gleichzeitig mitzuverdünnen, so resultiert schließlich Vakuum, in dem der „gelöste“ Stoff ein Gas im gewohnten Sinn des Wortes ist. Von diesem Gesichtswinkel aus erscheint das Vakuum also lediglich als Grenzfall eines Lösungsmittels. Es läßt sich aber auch umgekehrt ein Lösungsmittel als eine besondere Art Vakuum auffassen.

6. Semipermeable Wände

Ein Gas, das sich im leeren Raum befindet, würde sich ins Unendliche verflüchtigen oder physikalisch gewendet: Seine Mengendichte würde unaufhaltsam gegen Null streben. Will man das verhindern, muß das Gas in Wände eingeschlossen werden. Denken wir uns nun den ganzen Raum mit einem Lösungsmittel ausgefüllt, so verhält sich jeder gelöste Stoff ebenso wie ein Gas im leeren Raum. Er würde sich, wenn er nicht durch Wände daran gehindert wird, ins Unendliche verflüchtigen, seine Mengendichte gegen Null gehen. Um das zu verhindern, bedarf es wieder irgendwelcher Wände, die den gelösten Stoff nicht durchlassen. Im Gegensatz zu den gewohnten Wänden, die gar nichts durchlassen, denken wir uns nun aber Wände, die zwar für den gelösten Stoff undurchlässig sind, nicht aber für das Lösungsmittel. Sie heißen semipermeable Wände.

Semipermeable Wände sind physikalisch nichts Ungewöhnliches. Ein bekanntes Beispiel, in dem sie eine wichtige Verwendung finden, ist die Pfeffer'sche Zelle, deren Prinzip in Abb. 3a dargestellt ist.

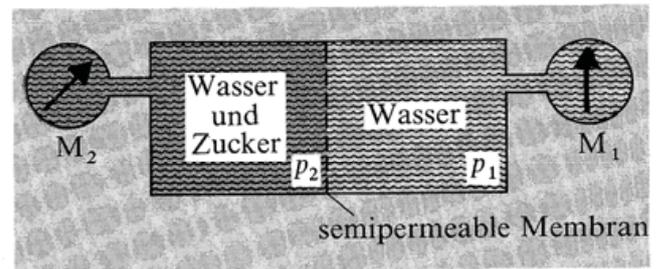


Abb. 3a Prinzip der Pfeffer'schen Zelle. Die semipermeable Membran ist für Zucker undurchlässig, für Wasser hingegen durchlässig. Die Differenz $p_2 - p_1$ der von den Manometern M_2 und M_1 gemessenen Drücke p_2 und p_1 ist der osmotische Druck der Zuckerlösung.

Eine für Wasser durchlässige, für gelösten Zucker jedoch undurchlässige Membran teilt ein Rohr in zwei Hälften. Die eine Hälfte sei mit einer Zuckerlösung gefüllt, die andere mit reinem Wasser. Die Manometer M_1 und M_2 zeigen den in jeder Hälfte herrschenden Druck an. Das Experiment liefert $p_2 > p_1$. Die Differenz $p_2 - p_1$ nennt man den *osmotischen Druck* der Zuckerlösung. Es ist der Druck, den die Membran aufnehmen muß. Abb. 3b zeigt die gewohnte historische Ausführung der Pfeffer'schen Zelle, bei der die Druckdifferenz $p_2 - p_1$ unmittelbar in der Steighöhe der Zuckerlösung im Steigrohr sichtbar wird.

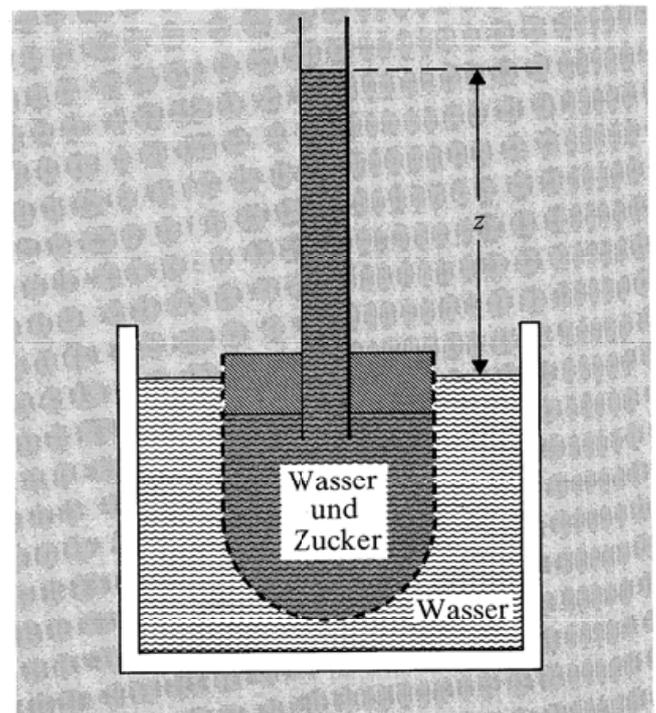


Abb. 3b Herkömmliche Form der Pfeffer'schen Zelle. Der Tonzylinder dient als Träger der semipermeable Membran. Der osmotische Druck ist proportional der Steighöhe z .

In den nachfolgenden Gedankenexperimenten wird ein in einem unbegrenzten Lösungsmittel gelöster Stoff durch Wände eingeschlossen, die für ihn undurchlässig, für das Lösungsmittel hingegen durchlässig und damit für dieses so gut wie nicht vorhanden sind. Als Beispiel betrachten wir die in Abb. 4 angegebene experimentelle Anordnung. Mit ihr läßt sich der Zusammenhang zwischen Druck p , Volumen V und Temperatur T messen. Die Anordnung ist identisch mit der, die man für ein Gas im leeren Raum benutzen würde, wobei nur alle Teile der Apparatur aus dem semipermeablen Material gefertigt sind. Die Apparatur merkt daher gar nicht, ob sie sich im Lösungsmittel oder im Vakuum befindet. Der vom (ebenfalls aus dem semipermeablen Material gefertigten) Manometer angezeigte Druck p ist der osmotische Druck des gelösten Stoffs, etwa in Wasser gelösten Zuckers. Die Messung besteht darin, daß der Druck p in Abhängigkeit vom Volumen V bei jeweils konstant gehaltener Temperatur T bestimmt wird.

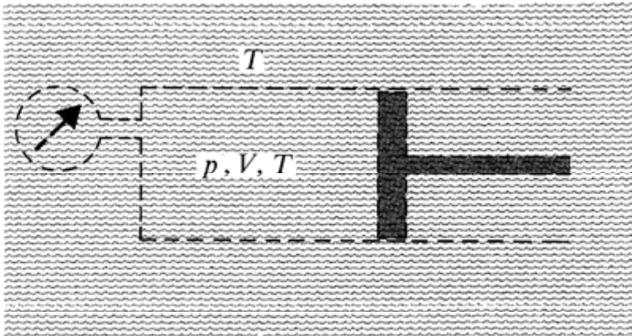


Abb. 4 Vollständig aus semipermeablem Wandmaterial gefertigte Apparatur in einem beliebig ausgedehnten Lösungsmittel. Die Apparaturwände seien für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten, von ihnen eingeschlossenen Stoff hingegen undurchlässig. Die experimentelle Anordnung stellt ein volles Analogon dar zu einer gewohnten Anordnung im leeren Raum.

Die entscheidende Behauptung ist nun, daß bei hinreichender Verdünnung des Zuckers zwischen dem osmotischen Druck des Zuckers p , also dem Druck, den der gelöste Zucker auf die semipermeablen Wände ausübt, dem vom gelösten Zucker eingenommenen Volumen V und seiner Temperatur T , die identisch ist mit der Temperatur des Lösungsmittels, die Zusammenhänge (7) und (8) bestehen. Daraus läßt sich dann ganz ähnlich wie im 3. und 4. Abschnitt auf die Gültigkeit der allgemeinen Gasgleichung (11) für den gelösten Stoff schließen. Um die Beziehungen (7) und (8) wirklich zu verifizieren, müßte man allerdings vom Gedankenexperiment, das uns zur Klärung des physikalischen Sachverhalts gedient hat, zu real ausführbaren Experimenten übergehen.

7. Gasgleichung und Menge im Fall verdünnter Lösungen

Würde man von unserem Gedankenexperiment ausgehend eine reale Anordnung entwerfen, so käme man im wesentlichen auf die Experimente, mit denen das Phänomen der Osmose entdeckt wurde, nämlich die aus biologischen Problemstellungen hervorgegangenen Experimente des Botanikers Pfeffer mit der von ihm entwickelten Zelle. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich zusammenfassen in den Beziehungen

$$p \sim n \quad \text{bei } V = \text{const.}, T = \text{const.}, \quad (12)$$

$$p \sim T \quad \text{bei } V = \text{const.}, n = \text{const.} \quad (13)$$

Dabei bezeichnet n irgendeine, die Menge der gelösten Substanz messende Größe, die nicht notwendig mit der im 4. Abschnitt eingeführten Größe n identisch sein muß. So könnte statt n in (12) auch die Masse m des im Volumen V gelösten Stoffs stehen. Zu den Gln. (12) und (13) tritt noch die Beziehung

$$V \sim n \quad \text{bei } p = \text{const.}, T = \text{const.}, \quad (14)$$

die für den einzelnen Stoff selbstverständlich ist, denn sie besagt nur, daß bei festen Werten von p und T in einem doppelt so großen Volumen doppelt so viel des gelösten Stoffs enthalten ist. Diese Bedingung muß jeder vernünftige Mengenbegriff erfüllen, so daß auch in (14) statt n die Masse m stehen darf.

Aus den Gln. (12) bis (14) läßt sich nun ganz analog zur Schlußweise des 3. Abschnitts eine Relation der Form (9) folgern mit einer Konstante A , die der Menge proportional ist, gleichgültig, ob diese durch n oder m repräsentiert wird. Damit stellt sich auch hier die im 4. Abschnitt auseinandergesetzte Frage, ob die durch (11) erklärte Menge n von allgemein physikalischer Bedeutung ist. Die Antwort lautet genauso wie im Fall des Vakuums, nämlich daß n dann eine physikalische Bedeutung beanspruchen kann, wenn es Gesetze gibt, die sich als allgemeingültige Beziehungen zwischen n und anderen physikalischen Größen ausdrücken lassen. Diese Beziehungen dürfen, wenn (11) allgemein und nicht nur fürs Vakuum Gültigkeit beanspruchen will, ebenfalls kein Vakuum voraussetzen, sondern müssen unabhängig davon gelten, ob außer den betrachteten Stoffen noch andere Materie vorhanden ist oder nicht. Für die Gesetze des chemischen Bindens wie auch für die der Elektrolyse ist das der Fall, denn die Experimente, die zu diesen Gesetzen führen, sind unter Anwesenheit anderer Materie, nämlich Lösungen, viel leichter zu realisieren als im Vakuum. Damit wäre die Bedeutung von

(11) als allgemeine Beziehung zwischen Druck p , Temperatur T und Mengendichte $c = n/V$ für hinreichend kleine Werte von c gesichert.

Die Bestätigung der Beziehungen (12) und (13) im Demonstrationsexperiment ist aus mehreren Gründen schwierig. Einmal hat man wegen der Diffusionsvorgänge bei Lösungen mit Einstellzeiten von vielen Stunden zu rechnen. Zum zweiten besitzen die verfügbaren, als semipermeable Wände zu verwendende Membranen nicht die erforderliche Trennschärfe, so daß der gelöste Stoff nicht vollkommen zurückgehalten wird. Die Proportionalität zwischen p und n läßt sich im Unterricht – wenn auch nur indirekt – über die Messung der Steiggeschwindigkeit im Steigrohr (Abb. 3b) anschaulich machen.

8. Der Satz von van't Hoff

Dennoch gibt es in der Argumentationskette zur Rechtfertigung von (11) und damit der fundamentalen Rolle der Menge n eine schwache Stelle. Sie liegt darin, daß (12) und (13) durch unmittelbare Messung nur für relativ wenige Substanzen und wenige Lösungen bewiesen werden können, so daß der Einwand bleibt, es gäbe vielleicht Lösungen, die sich anders verhalten. Historisch verlief der Beweis von (11) für Lösungen daher etwas anders.

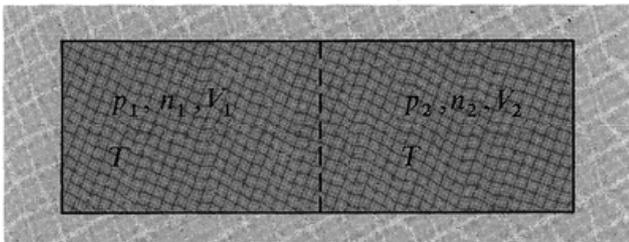


Abb. 5 Zur Erläuterung des Satzes von van't Hoff. Zwei Medien, etwa zwei Lösungsmittel, seien durch eine für sie undurchlässige Wand getrennt. Ein in dem einen Medium gelöster Stoff 1 möge dagegen mit einem in dem anderen Medium gelösten Stoff 2 über die Wand hinweg reagieren können, so daß die Stoffe 1 und 2 im chemischen Gleichgewicht stehen. Gewöhnlich bezeichnet man den Stoff 1 und den Stoff 2 als „denselben“ Stoff, selbst dann, wenn es sich bei dem einen etwa um eine dissoziierte oder hydratisierte Form des anderen handelt. Trifft dann für den Zusammenhang der Mengendichten c_1 und c_2 der beiden Stoffe das *Henrysche Gesetz* zu, so gilt Gl. (15). Eines der beiden Medien kann übrigens auch Vakuum sein.

Zunächst spielten die zahlreichen experimentellen Resultate über Siedepunkterhöhungen und Gefrierpunktserniedrigungen als Funktion der Menge eines gelösten Stoffs eine wichtige Rolle, vor allem aber stützte sich der Beweis auf einen von van't Hoff thermodynamisch bewiesenen Satz über ein gene-

relles Verhalten von Lösungen, zwischen denen ein gelöster Stoff austauschen kann (Abb. 5). Der Satz selbst lautet:

*Ein in einem Medium befindlicher Stoff 1 stehe mit einem in einem anderen Medium befindlichen Stoff 2 in chemischem Gleichgewicht. Ist dann bei Änderung der Mengendichte $c_1 = n_1/V_1$ die Mengendichte $c_2 = n_2/V_2$ proportional zu c_1 – man sagt dann, daß das *Henrysche Gesetz* gilt –, so besteht zwischen den (osmotischen) Drücken p_1 und p_2 der beiden Stoffe und ihren Mengendichten c_1 und c_2 die Beziehung*

$$\frac{p_1}{c_1} = \frac{p_2}{c_2} \quad \text{oder} \quad \frac{p_1 V_1}{n_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2}. \quad (15)$$

Die Anwendung dieses Satzes liegt auf der Hand: Genügt einer der beiden Stoffe, etwa 1, der Gl. (11), so muß das auch der zweite tun, denn nach (15) ist dann

$$\frac{p_2 V_2}{n_2} = \frac{p_1 V_1}{n_1} = RT.$$

Jedes in einer Flüssigkeit gelöste Gas, das in der Dampfphase dieser Flüssigkeit dem Gasgesetz (11) genügt, und dessen Mengendichte in der Flüssigkeit sich proportional zu seiner Mengendichte in der Gasphase ändert, erfüllt also auch in der Lösung die Gl. (11). Die entscheidende, einschränkende Bedingung im Satz von van't Hoff ist offensichtlich die Gültigkeit des *Henryschen Gesetzes*. Darauf gehen wir im folgenden Abschnitt näher ein.

Wir wollen den Satz von van't Hoff hier nicht beweisen*. Uns liegt vor allem daran, ihn einmal der Vergessenheit zu entreißen und zum anderen an ihm den historischen Weg zu erläutern, auf dem van't Hoff die fundamentale Entdeckung gemacht hat, daß bei hinreichend kleinen Werten der Mengendichte die Gasgleichung (11) unter allen Umständen gilt, d.h. unabhängig davon, in welchem Medium der betrachtete Stoff verdünnt ist. Diese Entdeckung erscheint in vielen Darstellungen der Physik bis heute mehr als eine unverständliche Merkwürdigkeit verdünnter Lösungen denn als das allgemeine Naturgesetz, das es wirklich ist. Seine volle Tragweite ist bis heute kaum erkannt, zumindest nicht gewürdigt. Ein Grund hierfür liegt vermutlich darin, daß die Begründung der Gasgleichung durch das mechanische Modell sich frei bewegender Massenpunkte als ein tieferes Verständnis nicht nur des Gasgesetzes, sondern der Natur überhaupt gilt. Und dieses Modell liefert keinen unmittelbaren Zugang zu Lösungen.

* Für Einzelheiten vgl. z.B. W. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart, 1921.

9. Gasphasen im Gleichgewicht mit ihren Kondensaten

Die für die Gültigkeit des *van't Hoff'schen* Satzes, d.h. der Gl. (15), entscheidende Bedingung ist, daß das *Henry'sche* Gesetz zutrifft, d.h. daß die Mengendichten des Stoffs in beiden Medien einander proportional sind. Bei großen Werten der Mengendichte in einem der Medien trifft das nicht mehr zu, und daher gilt dann auch nicht Gl. (15). Selbst wenn der Stoff in einem der Medien die Gasgleichung (11) erfüllt, tut er es dann im anderen nicht. Zur Veranschulichung dieses Sachverhalts betrachten wir Abb. 6, in der gegenüber dem im 8. Abschnitt diskutierten und in Abb. 5 dargestellten Fall zugelassen ist, daß sowohl der gelöste Stoff als auch das Lösungsmittel in beiden Phasen im chemischen Gleichgewicht sind. Der Stoff, der in der einen Phase Lösungsmittel ist, ist dabei in der anderen der gelöste Stoff. Die Mengendichte des Stoffs A habe z.B. im Volumen V_1 einen kleinen Wert und im Volumen V_2 einen großen Wert. Umgekehrt hat dann der Stoff B im Volumen V_2 einen kleinen und im Volumen V_1 einen großen Wert. Im Volumen V_1 befinden sich somit die „Gasphase“ des Stoffs A und die „Kondensatphase“ des Stoffs B. Entsprechend befinden sich im Volumen V_2 die „Gasphase“ von B und die „Kondensatphase“ von A. Als Beispiel denke man an das Stoffpaar Wasser (A) und Benzol (B). In V_1 spielt das Wasser die Rolle des gelösten Stoffs und Benzol die des Lösungsmittels, während in V_2 die Rollen vertauscht sind. Wasser ist also in V_1 ein Gas (Gelöstes) und in V_2 kondensiert (Lösungsmittel), während Benzol umgekehrt in V_2 ein Gas (Gelöstes) und in V_1 kondensiert (Lösungsmittel) ist.

Bei nicht zu hohen Werten der Temperatur ist so wenig Benzol im Wasser gelöst, daß das Benzol im Volumen V_2 sicher der Gasgleichung (11) genügt. Ebenso sicher genügt das Benzol in V_1 der Gasgleichung *nicht*, so daß der *van't Hoff'sche* Satz hier nicht zutrifft. Seine Voraussetzung, nämlich das *Henry'sche* Gesetz, ist nicht erfüllt. Die gleichen Überlegungen treffen auch für das Wasser zu: Das in V_1 im Benzol gelöste Wasser genügt der Gasgleichung (11), das Wasser in V_2 als Lösungsmittel dagegen nicht.

Die Gasphasen der beiden Stoffe haben offensichtlich folgende bemerkenswerte Eigenschaften:

- Das Gasgesetz gilt für Wasser in V_1 und für Benzol in V_2 , allerdings nicht mehr in der Form $\frac{pV}{T} = \text{const.}$, sondern in der Form

$$p = c(T)RT. \quad (16)$$

Die Mengendichte $c = n/V$ jedes Gases ist dank des Gleichgewichts mit seinem Kondensat keine unabhängige Variable mehr, sondern eine Funktion der Temperatur: $c = c(T)$. Gleichbedeutend damit ist, daß der Druck p allein von der Temperatur abhängt, nicht dagegen vom Volumen. Der osmotische Druck des gelösten Stoffs ist nun der „Dampfdruck“ seines Kondensats.

- Mit sinkender Temperatur nehmen die Mengendichten c beider Gasphasen offensichtlich ab, weil die Löslichkeit von Wasser in Benzol und umgekehrt von Benzol in Wasser mit sinkender Temperatur abnimmt. Infolgedessen gilt die Gasgleichung (16) mit sinkender Temperatur immer besser.
- Umgekehrt nehmen die Mengendichten beider Gasphasen mit steigender Temperatur zu, so daß die Gasphasen immer mehr „reale Gase“ werden, die der Gasgleichung (16) nicht mehr genügen.

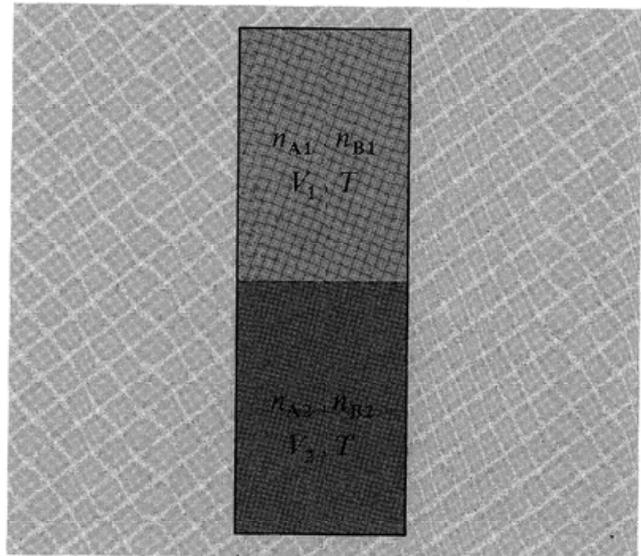


Abb. 6 Zwei Phasen, bei denen Lösungsmittel und gelöste Stoffe miteinander im chemischen Gleichgewicht sind. Die Phasen stehen in einem Reziprozitätsverhältnis: Was in der einen Phase Lösungsmittel ist, stellt in der anderen den gelösten Stoff dar.

Das Beispiel zweier Mischphasen, die in dem durch Abb. 6 dargestellten Reziprozitätsverhältnis stehen, zeigt, daß auch das gewohnte Dampfgleichgewicht, also das Gleichgewicht zwischen einem Gas und seinem Kondensat im normalen Sinn, ein Analogon bei den Lösungen besitzt. Dabei wird sogar eine wichtige, oftmals als paradox empfundene Eigenschaft einer Gasphase klarer als es die gewohnten Gasphasen erkennen lassen, nämlich daß ein Gas, das mit seinem Kondensat im Gleichgewicht steht,

umso besser der Gasgleichung (16) genügt, je tiefer die Temperatur ist.

Natürlich ist diese Aussage nur richtig, wenn man nicht (wie es meist geschieht) den Druck vorgibt, sondern das Volumen des aus Gas und Kondensat bestehenden Gesamtsystems.

10. Das mechanische Modell vom Gas

Es gibt kaum ein Modell der Materie, das so uneingeschränkte Anerkennung und Verbreitung gefunden hat wie das Bild vom Gas als Schwarm sich durcheinander bewegender Massenpunkte. Nicht selten wird die allgemeine Gasgleichung sogar mit diesem Modell begründet und ein „ideales“ Gas, d.h. ein der Gl. (11) genügendes Gas, demgemäß dadurch definiert, daß seine „Teilchen“ sich ohne gegenseitige Wechselwirkung bewegen. Die „Teilchen“ sind dabei natürlich jene Massenpunkte, auf denen die Modellvorstellung beruht. Da es jedoch ohne Wechselwirkung der Teilchen untereinander offensichtlich keinen Energieaustausch zwischen ihnen gibt und damit auch keine Einstellung eines thermischen Gleichgewichts, hilft man sich oft mit der etwas gewagten Behauptung, eine Wechselwirkung, die zwar elastische, aber keine unelastischen Stöße erlaubt, brächte alles in Ordnung. Daß derartige Behauptungen mehr Ausreden sind, die das einfache, gewohnte Bild zu retten versuchen, einem genaueren Verständnis der Sache jedoch kaum dienen, versuchen wir in den nachfolgenden Betrachtungen klarzumachen.

Wir gehen aus von der empirisch gesicherten Tatsache, daß eine gleichförmige, nicht zu dichte Verteilung eines Stoffs in irgendeinem Medium eine Gasphase ist. Bei hinreichender Verdünnung des Stoffs genügt diese Phase der Gasgleichung (11). Viele Stoffe, die normalerweise als Flüssigkeit oder Festkörper vorliegen, lassen sich dadurch in eine Gasphase bei gleicher Temperatur bringen, daß man sie in einem geeigneten anderen Stoff löst. Dabei braucht nicht einmal eine Lösung im eigentlichen Sinn vorzuliegen. Der für unsere Diskussion des Gas-Modells wichtigste Fall ist nämlich der, daß der Stoff nicht richtig gelöst, sondern in Gestalt makroskopischer Stücke in einem Medium, etwa einer Flüssigkeit suspendiert ist. Der springende Punkt ist, daß sich auch in diesem Fall eine Gasphase bildet, nämlich dann, wenn die Makropartikel das durch das Medium definierte Raumstück gleichmäßig auszufüllen trachten. Das Schwerfeld der Erde wirkt dieser Gleichverteilung zwar entge-

gen, aber das tut es auch bei gewöhnlichen Gasen und gelösten Substanzen. Solange die Gasphase jedoch ein Gas bleibt und nicht kondensiert, bewirkt das Gravitationsfeld nur eine von der Höhe abhängige Dichteverteilung.

Als semipermeable Wand, die für die Partikel des Makrogases undurchlässig, für die Flüssigkeit jedoch durchlässig ist, kann jedes Netz dienen, dessen Maschen eng genug sind, um die Makropartikel aufzuhalten. Der auf ein solches Netz von dem eingeschlossenen Makropartikel-Gas ausgeübte Druck ist der osmotische Druck dieses Gases. Bei hinreichender Verdünnung des Makropartikel-Gases muß es der Gasgleichung (11) genügen, so daß zwischen seinem osmotischen Druck p , dem von ihm eingenommenen Volumen V , seiner Menge n und seiner Temperatur T , die identisch ist mit der Temperatur des Lösungsmittels, die Gl. (11) besteht. Im Prinzip hätte man damit die Möglichkeit, durch Messung des osmotischen Drucks p , des Volumens V und der Temperatur T aus (11) den Wert der Menge n für dieses Gas zu berechnen. Man könnte so den Zusammenhang zwischen der Menge n und der direkt durch Zählung bestimmten Anzahl ν der Makropartikel gewinnen.

Daß zwischen ν und n eine Proportionalität bestehen muß, ist klar, denn auch ν genügt offensichtlich dem Kriterium, daß bei konstantem T und p die Anzahl der Makropartikel dem Volumen V proportional ist. Entscheidend ist, ob diese Proportionalität zwischen der Menge n und der Anzahl ν der Makropartikel von T und p abhängt oder nicht. Man erwartet natürlich die Beziehung $n = \nu \tau$, wobei τ die Elementarmenge ist (vgl. den vorstehenden Aufsatz von G. Falk).

Das experimentelle Problem ist die Messung des osmotischen Drucks eines derartigen Makrogases. Direkt ist diese Messung nicht möglich, so daß man auf ein indirektes Vorgehen angewiesen ist. Ein derartiger indirekter Weg ist z.B. die *Perrinsche Methode* der Bestimmung der *Loschmidt-Zahl* aus dem Sedimentationsgleichgewicht suspendierter Makropartikel. Wie in dem Aufsatz von W. Stöfel [Abschnitt 4, insbesondere Gl. (35)] gezeigt wird, hängt der Druck p eines Gases, das der Gasgleichung (11) genügt, im Schwerfeld der Erde von der Höhe z ab gemäß

$$p = p_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}. \quad (17)$$

Darin bezeichnen p_0 den Druck bei der Höhe $z = 0$ und $M = m/n$ die Masse pro Menge des Gases. Außerdem ist bei Gültigkeit von (17) vorausgesetzt, daß das Gas in allen Höhen z dieselbe Temperatur T hat. Nun hängt nach (11) der

Druck p mit der Mengendichte c zusammen gemäß $p = cRT$, so daß nach (17) die Mengendichte als Funktion von z die Gestalt hat

$$c(z) = c_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}. \quad (18)$$

Hierin ist $c_0 = c(z=0)$.

Nimmt man nun an, daß der Zusammenhang zwischen der Menge n und der Anzahl ν der Makropartikel nicht vom Druck p abhängt, so trifft Gl. (18) auch für die Anzahldichte $\hat{\nu} = \nu/V$ zu, so daß also auch gilt

$$\hat{\nu}(z) = \hat{\nu}_0 e^{-\frac{Mgz}{RT}}. \quad (19)$$

Die Messung der Anzahldichte in der Höhe z und der Höhe $z=0$, etwa durch optisches Auszählen der Partikel, liefert dann das Verhältnis von $\hat{\nu}(z)$ zu $\hat{\nu}_0$ und damit den Wert von M , der Masse pro Menge, des Gases. Nach (19) ist

$$M = \frac{m}{n} = \frac{RT}{gz} \ln \left(\frac{\hat{\nu}_0}{\hat{\nu}(z)} \right), \quad (20)$$

woraus sich der Wert von n bestimmen läßt, wenn man außerdem noch die Masse m des Makrogases kennt. Tatsächlich erhält man so als Verbindungsfaktor von n und ν den Wert τ . Für das Makropartikelgas ist also ν gleich der Teilchenzahl $N = n/\tau$.

Was beweist nun diese Betrachtung für das Gasmodell? Zunächst zeigt sie, daß ein in einem Medium suspendierter Schwarm von Körpern im Sinn unserer gewohnten Anschauung durchaus ein Gas ist, das bei hinreichend kleiner Anzahl-Dichte der Gasgleichung (11) genügt. Dagegen beweist sie nicht, daß diese Aussage umkehrbar ist, d.h. daß jedes Gas, das (11) genügt, als Schwarm kleiner Körper vorgestellt werden darf. Daß ein Gas tat-

sächlich nicht in jedem Fall so gedacht werden darf, wird im folgenden Aufsatz von *P. Würfel* gezeigt. Unsere Betrachtung unterstreicht weiterhin, daß es nicht darauf ankommt, daß die ein Gas bildenden Partikel im Sinn unserer mechanischen Gewohnheit „frei“ beweglich sein müssen. Die Partikel erfahren vielmehr in dem Medium, in dem sie sich bewegen, durchaus Reibung, geben also Energie an das Medium ab. Sie nehmen aber auch Energie vom Medium auf. Ihre irregulären Bewegungen kommen überhaupt nur durch ihren Kontakt mit dem Medium zustande und nicht durch Stöße mit ihresgleichen. Die Partikel des Gases stehen nämlich mit dem Medium der Temperatur T in thermischem Kontakt, was bedeutet, daß sie im Gleichgewicht und damit im Mittel ebenso viel Energie vom Medium erhalten wie sie Energie an das Medium abgeben. Läßt man in Gedanken die Dichte des Mediums gegen Null gehen, das Medium also verschwinden, so resultiert im Limes gerade ein singulärer Grenzfall: Die Partikel werden nicht mehr gebremst, verlieren also keine Energie mehr, aber sie bekommen auch keine Energie, denn der Partner, mit dem sie Energie austauschen und der die Temperatur T festlegt, ist nicht mehr vorhanden. Wenn sie trotzdem Energie austauschen wollen, was für das Einstellen eines Gleichgewichts notwendig ist, wären sie nun auf ihresgleichen angewiesen. Aber über diesen Fall sagen unsere experimentellen Erfahrungen, die zur Gasgleichung (11) geführt haben, gerade nichts aus. Das paradox anmutende Resultat unserer Betrachtungen ist somit: Physikalisch *sicher* darf ein Schwarm von Körpern dann als Gas angesehen werden, wenn die Körper sich nicht im Vakuum, sondern in einem reibenden Medium bewegen. Jede weitergehende Behauptung ist in einem viel höheren Maße hypothetisch als alles, was hier festgestellt worden ist.

Die Menge von Licht

1. Einleitung

Der Titel dieses Aufsatzes erinnert an die Bürger von Schilda, die eine Menge Licht, in Kisten und Säcke gefüllt, in ihr fensterloses Rathaus tragen wollten. Wir belächeln sie, weil wir gar nicht auf den Gedanken kommen, Licht als einen Stoff anzusehen, der mengenartig ist, von dem man also umso mehr in einen Raum bringen muß, je heller es darin sein soll. Die Bürger von Schilda bemühten sich auch vergebens. Eine Eigenschaft des Lichtstoffs, daß nämlich für seine Menge kein Erhaltungssatz existiert, vereitelte ihr Unternehmen. Diese Eigenschaft ist für unsere Anschauung so ungewohnt, daß sie uns den Blick versperrt zu den vielen Ähnlichkeiten des Lichtstoffs mit den materiellen Stoffen.

Wir wollen uns im folgenden auf die Menge des Lichts konzentrieren. Analog zu den Aufsätzen von *G. Falk* und *W. Möller* werden wir das tun mit Hilfe von physikalischen Gesetzen, in denen die Größe Menge vorkommt. Leider treten wegen der ungehemmten Erzeugbarkeit und Vernichtbarkeit des Lichts die Gesetzmäßigkeiten der chemischen Reaktionen, die uns zu den elementaren Einheiten für die Mengen materieller Stoffe führen, nicht sehr deutlich zu Tage. So bleibt noch die Gasgleichung. Wir leiten sie hier, parallel zu der für die materiellen Gase, für das Licht her, wobei wir darauf achten, daß bei diesem ungewohnten Vorgehen an keiner Stelle unzulässige Voraussetzungen gemacht werden.

2. Ein mechanisches Modell

Mit dem Terminus „ideales Gas“ verbindet die gängige physikalische Literatur weniger das Gesetz $pV = nRT$ als ein mechanisches Modell, nach dem kleine materielle Kugeln oder, wie sie in der Mechanik heißen, Massenpunkte, beim Aufprall auf die Wände des Behälters, in dem sie eingeschlossen sind, elastisch reflektiert werden. Dieses Modell liefert einen charakteristischen Zusammenhang zwischen dem durch die Stöße verursachten Druck

auf die Wände des Behälters und der räumlichen Dichte der kinetischen Energie der Massenpunkte (vgl. den Aufsatz von *G. Falk*). Das gleiche Modell wollen wir auf Licht anwenden. Auf den ersten Blick scheint das Modell eines Gases aus Massenpunkten für das Licht nicht geeignet, da das Licht den Grenzfall darstellt, in dem sich die Massenpunkte mit Lichtgeschwindigkeit bewegen. Für das Modell kommt es jedoch nur auf die Fähigkeit der Massenpunkte an, Energie und Impuls zu transportieren und bei elastischer Reflexion an die spiegelnden Wände abzugeben. Es geht also nur um Energie-Impuls-Transporte, und die lassen sich im extremen relativistischen Grenzfall der Bewegung mit Lichtgeschwindigkeit ebenso behandeln wie im Fall der Newtonschen Mechanik. Lediglich der Zusammenhang zwischen der Energie e und dem Impuls P des Einzeltransportes ist in den beiden Fällen verschieden; im Fall der *Newtonschen Mechanik* ist $e = (P^2/2m) + e_0$, im relativistischen Grenzfall dagegen $e = cP$. Den Grenzfall kann man sich so entstanden denken, daß bei konstantem Impuls die Masse des einzelnen Massenpunkts gegen Null geht. Den einzelnen Energie-Impuls-Transport werden wir im folgenden als „Teilchen“ bezeichnen.

Der Einfachheit halber stellen wir uns vor, daß jeweils $\frac{1}{6}$ aller Teilchen senkrecht auf eine der sechs Wände eines würfelförmigen Behälters auftrifft. Mit den sich auf eine Wand hin bewegenden Teilchen ist eine Impulsstromdichte verbunden. Sie berechnet sich aus Impulsdichte \times Transportgeschwindigkeit v . Die Impulsdichte wiederum schreiben wir als Impuls pro Teilchen P mal Anzahl ν der Teilchen pro Volumen V , also ν/V . Wenn wir noch berücksichtigen, daß wegen der elastischen Reflexion der Teilchen die auf die Wände übertragene Impulsstromdichte doppelt so groß ist wie die auf die Wand zu gerichtete Impulsstromdichte, erhalten wir für den Druck

$$p = 2 \cdot \frac{1}{6} P \frac{\nu}{V} v = \frac{1}{3} P \frac{\nu}{V} v. \quad (1)$$

Diese Beziehung gilt übrigens unabhängig davon, mit welcher Geschwindigkeit v die Teilchen sich bewegen. Sie gilt für Newtonsche Teilchen, also für die Massenpunkte der Newtonschen Mechanik ebenso wie für die Teilchen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit c bewegen. Einen Unterschied zwi-

schen relativistischen und nicht-relativistischen Teilchen gibt es lediglich für den Zusammenhang zwischen dem Impuls P und der Energie e des einzelnen Teilchens:

	Newtonsche Teilchen $e_0 = \text{Ruhenergie}$	Extrem relativistische Teilchen
Energie pro Teilchen	$e - e_0 = e_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2$ $= \frac{1}{2} v P$	$e = c \cdot P \quad (2)$
Druck $p = \frac{1}{3} \frac{v}{V} P v$	$p = \frac{2}{3} \frac{v}{V} e_{\text{kin}}$ $p V = \frac{2}{3} v e_{\text{kin}}$	$p = \frac{1}{3} \frac{v}{V} e \quad (3)$ $p V = \frac{1}{3} v e \quad (4)$

Für das Modell eines Gases aus elastisch mit den Wänden stoßenden Teilchen haben wir damit schon die „halbe“ Gasgleichung erhalten, nämlich eine Beziehung, die die Anzahl v der unabhängigen Teilchen mit dem Druck p , dem Volumen V und der Energie e des einzelnen Teilchens verknüpft. Wie im nicht-relativistischen Fall (vgl. *G. Falk*) ist das Ergebnis auch hier unabhängig davon, ob v groß und e klein ist oder umgekehrt, ob also dem Modell wenige Teilchen mit viel Energie pro Teilchen oder viele Teilchen mit wenig Energie pro Teilchen zugrunde liegen.

3. Das Gasgesetz

Um den noch fehlenden Zusammenhang mit der Temperatur T zu bekommen, muß das Modell etwas abgeändert werden. Die Wände des Behälters dürfen nicht mehr spiegelnd sein, die Stöße der Teilchen mit den Wänden also nicht völlig elastisch erfolgen. Um zu garantieren, daß das Gas mit den Wänden im thermischen Gleichgewicht steht, müssen die Wände außer Impuls auch Energie mit dem Gas austauschen. Entgegen einer weit verbreiteten Meinung sind elastische Stöße, die die Teilchen eines materiellen Gases untereinander ausführen, allein nicht fähig, eine Gleichgewichtsverteilung von Energie und Impuls herbeizuführen. Daß derartige Stöße beim Licht so gut wie nicht vorkommen, ist deshalb auch kein Schaden für die Analogie zwischen dem materiellen Gas und dem Licht-

gas. Im Gegenteil, das Lichtgas ist im Sinn des Modells ein besseres ideales Gas als jedes materielle Gas.

Im nächsten Schritt geben wir nun jedem Teilchen pro Freiheitsgrad seiner kinetischen Energie im Mittel die thermische Energie $kT/2$. Für das *Newtonsche* Modell-Gas bedeutet das, daß in gewohnter Weise $e_{\text{kin}} = 3kT/2$ ist. Für das Lichtgas müssen wir die drei Komponenten des Impulses repräsentierenden Freiheitsgrade noch mit zwei multiplizieren, da zu jeder der drei Impulsrichtungen zwei Polarisationsfreiheitsgrade gehören. Die mittlere Energie pro Teilchen ist somit $e = 3kT$. Setzt man diesen Ausdruck für die mittlere Energie pro Teilchen in (4) ein, so erhält man die Gleichung

$$pV = v k T. \quad (5)$$

Diese Gleichung ist mit der Gasgleichung identisch, wenn man die Anzahl v der unabhängigen Teilchen des Modells identifiziert mit der Teilchenzahl $N = n/\tau$, oder anders ausgedrückt, wenn man die Menge n des Lichts gleich $v\tau$ setzt (vgl. *G. Falk*). Die weiteren Überlegungen zielen darauf ab, genauer zu untersuchen, wie die dadurch definierten Teilchen des Lichts aussehen.

Wir betonen noch einmal, daß wir nur angenommen haben, daß die Teilchen des Lichts extrem relativistisch sind, sich also mit der Geschwindigkeit c bewegen. Dagegen haben wir nicht vorausgesetzt, daß sie mit den Photonen identisch sind, ihre Energie e also $\hbar\omega$ ist.

Die Gültigkeit der Gasgleichung $pV = NkT$ ist für Licht experimentell nicht so leicht nachzuprüfen wie für ein materielles Gas, denn die Teilchenzahl des Lichts hängt stark von der Temperatur ab. Wir wissen, daß sich die Energiedichte $\frac{E}{V} = \frac{ve}{V}$ von Licht in einem Hohlraum proportional T^4 ändert. Mit Gl. (3) schließen wir deshalb aus der Gasgleichung, daß sich bei konstantem Volumen die Teilchenzahl N des Lichts proportional T^3 ändern muß.

Im Gegensatz zu den gewohnten materiellen Gasen ist beim Licht die Teilchenzahl also nicht konstant, sondern ändert sich sehr ausgeprägt mit der Temperatur. Wäre das auch bei den materiellen Gasen der Fall, wäre die Gasgleichung vielleicht gar nicht, jedenfalls nicht so leicht gefunden worden. Für uns ist jedoch wichtig festzustellen, daß bei hinreichend kleiner Wechselwirkung der Teilchen untereinander die Gasgleichung allgemein gilt, auch wenn die Teilchenzahl nicht konstant ist.

4. Das Stefan-Boltzmann-Gesetz

Das Vertrauen zum idealen Lichtgas erhält eine Stütze, wenn sich mit den gleichen Annahmen, die dem Teilchenmodell zugrunde liegen, zeigen läßt, daß die Energiedichte proportional T^4 ist. Wir folgen dazu einem von Boltzmann gefundenen Weg. Wir denken uns das Licht nach wie vor in einem Behälter eingesperrt. Es bezeichne \hat{e} die Energiedichte und \hat{s} die Entropiedichte, so daß die Energie $E = \hat{e}V$ und entsprechend die Entropie $S = \hat{s}V$ ist. Dann ist

$$dE = V d\hat{e} + \hat{e} dV,$$

$$dS = V d\hat{s} + \hat{s} dV.$$

Die Gibbssche Fundamentalform

$$dE = T dS - p dV + \mu dn \quad (6)$$

läßt sich damit schreiben

$$V d\hat{e} + \hat{e} dV = TV d\hat{s} + T\hat{s} dV - p dV + \mu dn. \quad (7)$$

Da die Menge n des Lichts als Folge der Emission und Absorption von Licht durch die Wand ungehemmt erzeugt und vernichtet werden kann, ist ihr Wert keiner durch Zufuhr oder Entzug bedingten Begrenzung unterworfen. Wie im Aufsatz von *G. Falk* gezeigt wird, ist der Wert von n dann dadurch bestimmt, daß die zu n konjugierte Größe μ , also das chemische Potential des Lichts, im Gleichgewicht Null ist. Somit gilt im Gleichgewicht

$$V(d\hat{e} - T d\hat{s}) = -(\hat{e} - T\hat{s} + p) dV. \quad (8)$$

Da diese Beziehung für alle V und dV gilt, muß jeder der Klammer-Ausdrücke für sich Null sein. Somit ist

$$d\hat{e} = T d\hat{s} \quad (9)$$

und

$$\hat{e} = T\hat{s} - p. \quad (10)$$

Benutzt man nun den Zusammenhang zwischen Druck p und Energiedichte \hat{e} für das Lichtgas nach dem Modell der voneinander unabhängigen Teilchen, also

$$p = \frac{1}{3} \hat{e},$$

so folgt aus (10)

$$\frac{4}{3} \hat{e} = T\hat{s} \quad (11)$$

und nach Differenzieren

$$\frac{4}{3} d\hat{e} = T d\hat{s} - \hat{s} dT. \quad (12)$$

Mit (9) ist also

$$\frac{d\hat{s}}{\hat{s}} = 3 \frac{dT}{T}. \quad (13)$$

Diese Differentialgleichung hat die Lösung

$$\hat{s} = aT^3. \quad (14)$$

Nach (11) ist das gleichbedeutend mit

$$\hat{e} = \frac{3}{4} aT^4 \quad (15)$$

und

$$p = \frac{1}{4} aT^4. \quad (16)$$

Der Wert der noch unbekanntenen Integrationskonstante a läßt sich durch Vergleich mit dem experimentell bestimmten *Stefan-Boltzmann-Gesetz* gewinnen, wonach die aus einem Loch eines Strahlungshohlraums emittierte Energiestromdichte $d\hat{e}/dt$ gegeben ist durch

$$\frac{d\hat{e}}{dt} = \sigma T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} T^4. \quad (17)$$

Die Energiestromdichte $d\hat{e}/dt$ hängt nun mit der Energiedichte \hat{e} im Hohlraum zusammen gemäß

$$\frac{d\hat{e}}{dt} = \frac{\hat{e}c\pi}{4\pi} = \frac{\hat{e}c}{4} = \sigma T^4. \quad (18)$$

Diese Beziehung folgt daraus, daß sich die Energiedichte \hat{e} im Hohlraum von jedem Punkt aus mit der Geschwindigkeit c in einen Raumwinkel der Größe 4π ausbreitet, vom Loch des Hohlraums nach außen aber nur in einen effektiven Raumwinkel der Größe π . Aus (15) und (18) ergibt sich für die noch unbekanntene Integrationskonstante

$$a = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c}. \quad (19)$$

Wir haben damit die richtigen Beziehungen für die Entropiedichte \hat{s} , die Energiedichte \hat{e} und den Druck p erhalten, jedoch keine Auskunft über die Menge n und die Teilchenzahl $N = n/\tau$. Der Grund liegt darin, daß die chemische Energie μdn in der *Gibbsschen Fundamentalform* des Lichts (1) gar nicht auftritt, denn für die Teilchen des Lichts ist $\mu = 0$.

5. Das Gas-Kondensat-Analogon

Die Ungehemmtheit der Änderung der Menge n , die $\mu = 0$ zur Folge hat, tritt, so ungewohnt sie

erscheinen mag, nicht nur bei Licht auf. Das Analogon bei materiellen Gasen sind Gase, die im chemischen Gleichgewicht mit ihrem Kondensat stehen. Ebenso wie beim Licht hängt bei ihnen der Wert der Menge n und damit der Teilchenzahl $N=n/\tau$ des Gases stark von der Temperatur ab. Anders als bei Gasen mit festem Wert der Teilchenzahl hängt bei ihnen auch der (Dampf-)Druck nicht vom Volumen ab, sondern allein von der Temperatur. Wird bei konstanter Temperatur das Volumen des Behälters vergrößert, so verdampft gerade so viel des Kondensats, daß sich wieder der gleiche Druck einstellt. Das hat zur Folge, daß die Teilchenzahl N proportional zum Volumen V ist, die Teilchendichte N/V also unabhängig ist vom Volumen und allein von der Temperatur abhängt. Mit diesem Verhalten der Teilchenzahl verliert die Gasgleichung allerdings ihre bekannteste Eigenschaft, nämlich daß $pV = \text{const.}$ bei konstanter Temperatur. Für Licht wie für Gase im chemischen Gleichgewicht mit ihrem Kondensat gilt bei fester Temperatur *nicht* $pV = \text{const.}$

Die ungehemmte Verdampfung und Kondensation, d.h. die ungehemmte Erzeugung und Vernichtung der Menge des Gases, müssen auch für ein materielles Gas keineswegs bedeuten, daß die Verdünnung so gering oder die Wechselwirkung so groß wird, daß die Gasphase nicht mehr der Gasgleichung genügt. Die Analogie zum Licht ist damit so weitgehend, daß wir sagen können, Licht steht mit seinem „Kondensat in den Wänden des Hohlraums“ im Gleichgewicht. Tatsächlich ist das nicht immer der Fall. Es trifft aber zu z.B. für einen Hohlraum. Wenn es zutrifft, nennen wir die Strahlung schwarz. Das chemische Potential des Lichts ist dann Null.

6. Die Teilchen des Lichts

Wir wissen aber damit immer noch nicht, was die unabhängigen Teilchen des Lichts sind. Sind es die von *Planck* eingeführten Photonen, d.h. ist $e = \hbar\omega$? Nach dem Gleichverteilungssatz hatten wir jedem Teilchen eine mittlere Energie von $e = 3kT$ zugeschrieben. Die mittlere Energie der Photonen läßt sich experimentell bestimmen oder, für uns leichter, aus der experimentell bestätigten Planckschen Strahlungsformel ausrechnen. Man findet, daß die Photonen eine mittlere Energie von $e_{\text{Photon}} = 2,702 kT$ haben. Die Teilchen des Lichts können somit nicht identisch sein mit den Photonen. Wegen der größeren mittleren Energie ist die Teilchenzahl

von Licht kleiner als die Zahl der Photonen. Die Teilchen des Lichts sind also aus Photonen „zusammengesetzt“.

Um das zu verstehen, machen wir ein Gedankenexperiment. Aus der schwarzen Strahlung, die einen Hohlraum durch ein Loch verläßt, denken wir uns Strahlung einer bestimmten Frequenz, also monochromatische Strahlung ausgefiltert. Hat diese Strahlung noch eine Temperatur, und ist der Strahlung anzusehen, welchen Wert die Temperatur hat? Schon *Kirchhoff* hat diese Frage gestellt und mit ja beantwortet. Worin aber äußert sich die Temperatur monochromatischen Lichts?

Sowohl die Frage als auch die Antwort werden vielleicht durchsichtiger, wenn wir sie für ein materielles Gas stellen, das wir uns in gewohnter Weise als Gesamtheit *Newtonscher* Massenpunkte vorstellen, die sich entsprechend der *Maxwell-Verteilung* mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Behälter bewegen. Wir denken uns dazu analog zum Licht Massenpunkte ausgefiltert, die eine ganz bestimmte Geschwindigkeit haben. Die Information über die Temperatur des Gases, die in der Verteilung der Geschwindigkeiten der Massenpunkte auf verschiedene Werte liegt, trägt der ausgefilterte Strahl von Massenpunkten nicht mehr. Wenn der Strahl aus völlig gleichen, parallel mit gleicher Geschwindigkeit fliegenden Massenpunkten bestünde, trüge er gar keine Information über die Temperatur, denn er transportierte dann keine Entropie. So kann der ausgefilterte Strahl aber nicht aussehen, denn sonst könnte man durch das Ausfiltern dem Behälter zwar Energie und Impuls entziehen, die Entropie aber zurücklassen. Das ist nach dem 2. Hauptsatz nicht möglich.

Daß das Bild vom Strahl aus lauter gleichen Massenpunkten tatsächlich einen unrealistischen Zug enthält, offenbart sich, wenn man sich vorstellt, daß man ein wirkliches Gas, etwa Wasserstoffgas, genommen hätte und daraus einen Strahl monoenergetischer Teilchen, also Wasserstoff-Teilchen, ausgefiltert hätte. Das Wasserstoffgas besteht nun aber nicht nur aus H_2 -Molekülen, es enthält im Gleichgewicht auch H-Atome. Ein aus einem Wasserstoffgas ausgefilterter Strahl von Teilchen, die die gleiche Geschwindigkeit haben, enthält somit neben den H_2 -Molekülen auch H-Atome. In dem Verhältnis, mit dem diese beiden Teilchensorten im Strahl vorkommen, manifestiert sich die Temperatur des Gases, aus dem der Strahl kommt.

Wie sieht nun die Übertragung dieser Einsichten auf das Licht aus? Den H-Atomen entsprechen

Teilchen, die aus einem Photon bestehen, den H_2 -Molekülen Teilchen, die aus zwei Photonen „zusammengesetzt“ sind. Dabei ist es keineswegs notwendig, daß das Zusammensetzen ein räumliches Zusammenlagern unter Vermindern der Energie (Bindungsenergie) ist, wie wir es von der Zusammensetzung von Molekülen aus Atomen uns vorzustellen gewöhnt sind. Worauf es bei dem „Zusammensetzen“ von Teilchen ankommt, ist, daß zwischen ihnen eine Korrelation besteht. Beim Molekül bedeutet das, daß die Orte der Atome, aus denen das Molekül besteht, korreliert sind: Kennt man den Ort des einen Atoms, so folgt daraus auch eine Kenntnis über den Ort des anderen. Diese Korrelation wird bewirkt durch die chemische Bindung. Sie macht sich sowohl in der Energie als auch in der Entropie bemerkbar. Beim Licht wirkt sich die Korrelation nicht in der Energie aus, denn die Bindungsenergie ist Null, sondern nur in der Entropie. Die Entropie des zusammengesetzten Teilchens ist kleiner als die Summe der Entropien der Einzelteilchen. Zwei Photonen, die korreliert sind, sind deshalb genauso als ein „Teilchen“ anzusehen, wie wenn sie chemisch gebunden wären. Auch die chemische Bindung wirkt sich nämlich in der Entropie nur durch die damit erzwungene Bewegungskorrelation aus.

Die infolge der Korrelation von Photonen zusammengesetzten „Mehr-Photon-Teilchen“ sind die gesuchten unabhängigen Teilchen des Lichts. In der schwarzen Strahlung bilden im Mittel etwa 1,1 Photonen ein Teilchen des Lichts, und zwar unabhängig von der Temperatur der Strahlung.

Die Korrelation von Photonen ist als Kohärenz des Lichts bekannt. Je größer die Kohärenz ist, umso mehr Photonen sind im Mittel zu einem einzigen Teilchen assoziiert. Im Prinzip können sich beliebig viele Photonen zu einem Teilchen zusammensetzen. Beim Laser werden Photonen dadurch korreliert erzeugt, daß ein Photon durch stimulierte Emission viele andere Photonen abruft. So entstehen Teilchen, die aus Millionen von Photonen zusammengesetzt sind.

Die relativen Häufigkeiten, mit denen die verschiedenen Teilchen im Licht der Temperatur T auftreten, sind

$$\begin{aligned} \text{1-Photon-Teilchen} &\sim e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, \\ \text{2-Photon-Teilchen} &\sim e^{-\frac{2\hbar\omega}{kT}}, \\ \text{n-Photon-Teilchen} &\sim e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}. \end{aligned}$$

Damit ist auch die Frage nach der Temperatur monochromatischer Strahlung beantwortet. Die Temperatur monochromatischen Lichts, das aus einem Hohlraum ausgefiltert wird, ist charakterisiert durch die Häufigkeiten, mit denen korrelierte Mehr-Photon-Teilchen auftreten. Je größer die Zahl der Mehr-Photon-Teilchen im Verhältnis zu der der Ein-Photon-Teilchen ist, desto höher ist die Temperatur der Strahlung.

Die Teilchenzahl N des Lichts ist also nicht die Photonzahl, d.h. die Gesamtenergie des Lichts dividiert durch $\hbar\omega$, sondern die Anzahl der korrelierten Mehr-Photon-Teilchen. Seine Menge ergibt sich daraus zu $n = N\tau$.

II.
Die Größe
„chemisches
Potential“

Chemische Energie und chemisches Potential

1. Einleitung

Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich betont, daß die hier angestellten Überlegungen nicht für den unmittelbaren Gebrauch in der Schule gedacht sind. Sie sollen vielmehr dazu dienen, Physikern und Chemikern, und damit auch Physik- und Chemielehrern die Begriffe chemische Energie und chemisches Potential nahezubringen und zu zeigen, wie man mit ihnen umgeht. Die Herleitungen in Kleindruck sollen eine Brücke zu der üblichen Darstellung der Thermodynamik schlagen. Ob und in welchem Umfang man den Begriff chemische Energie in den Schulunterricht einführen kann, wird von *F. Herrmann* und *G. Job* in den beiden folgenden Aufsätzen untersucht.

2. Energie und Energieformen

Jeder Gegenstand, ja jedes Volumen, das wir uns in Gedanken abgegrenzt denken und das mit irgendwelchen Gegenständen und Substanzen angefüllt ist, hat einen bestimmten Energieinhalt, es enthält zu jedem Zeitpunkt einen bestimmten „Vorrat“ an Energie. Ein derartig abgegrenztes Volumen soll im folgenden „physikalisches System“ heißen*. Seinen Energieinhalt bezeichnet man auch als Gesamtenergie des Systems, um zu verdeutlichen, daß die physikalische Größe „Energie des Systems“ einen wohldefinierten, positiven Wert hat. In der herkömmlichen Thermodynamik wird dafür der Begriff „innere Energie“ benutzt; damit meint man, daß Bewegungen, d.h. Translationen und Rotationen und die mit ihnen verknüpfte Energie außer Betracht bleiben.

Es ist eine andere Frage, ob man im konkreten Einzelfall den Energieinhalt eines Systems zahlenmäßig angeben, d.h. ob man die Energie eines Systems absolut messen kann. Im Prinzip ist das sehr leicht möglich, nämlich durch eine Messung der Masse m des Systems, denn seine Energie ist ja

* Die Thermodynamik definiert den Begriff physikalisches System allgemeiner (siehe *Falk/Ruppel*, Energie und Entropie, §9, Springer-Verlag 1976). Für den hier verfolgten Zweck reicht aber diese einfache Definition aus.

mc^2 . Änderungen der Gesamtenergie, die in den meisten Fällen von Interesse sind, stellen aber einen Bruchteil der Gesamtenergie dar, der im allgemeinen so klein ist, daß er innerhalb der Meßfehler liegt. Man legt deshalb den Nullpunkt der Energie eines Systems meist willkürlich fest. Wenn man sich den Begriff „Energie eines Systems“ näher bringen will, stellen solche willkürlichen, für die Meßtechnik wichtigen, vielleicht gar unentbehrlichen Festsetzungen Komplikationen dar, die wesentliche Eigenschaften des Begriffs verschleiern. Das gilt vor allem, wenn die Festsetzung des Nullpunkts zur Folge hat, daß die Energie eines Systems negative Werte annehmen kann. Ein Beispiel soll das verdeutlichen.

Ein Beobachter am Werkstor einer Fabrik stellt sich die Frage, wieviel Menschen in der Fabrik arbeiten. Er ist überzeugt, daß sich eine bestimmte Zahl von Menschen in der Fabrik befindet, auch wenn er keine Möglichkeit sieht, die Zahl absolut zu bestimmen, da er die Fabrik nicht betreten darf. Es besteht für ihn zunächst nur die Möglichkeit zu zählen, wieviel Personen im Lauf der Zeit in die Fabrik gehen und wieviel sie verlassen. Zur Durchführung dieser Zählungen ist er gezwungen, willkürlich einen „Standardzustand“ der Fabrik festzusetzen, z.B. durch die Annahme, um 0 Uhr eines bestimmten Tages befinde sich niemand in der Fabrik. Er nimmt durch diese Festsetzung allerdings in Kauf, daß seine Zählung eines Tages die Anwesenheit einer negativen Zahl von Menschen in der Fabrik ergeben kann. Daraus wird er jedoch nicht den Schluß ziehen, die Größe „Anzahl der Menschen in der Fabrik“ könne nicht nur positive, sondern auch negative Werte haben. Er wird sich vielmehr bemühen, den „natürlichen“ Nullpunkt dieser Größe festzustellen. Dazu bedarf es jedoch eines größeren Aufwands. Der Beobachter könnte z.B. eine Katastrophe ankündigen und hoffen, daß daraufhin alle Menschen die Fabrik verlassen.

Die Erfahrung lehrt nun, daß folgende generelle Regel besteht: Ändert ein physikalisches System seine Energie – wozu es wegen der Energieerhaltung den Änderungsbetrag an ein anderes System abgeben oder von einem anderen System erhalten muß –, so ändert gleichzeitig mindestens eine weitere mengenartige Größe des Systems ihren Wert. Energieübertragungen zwischen Systemen sind da-

her mit der Übertragung anderer mengenartiger physikalischer Größen verknüpft, die als *Träger der Energie* angesehen werden können. Diese als Träger von übertragener Energie dienenden Größen lassen sich dazu verwenden, eine Klassifizierung der übertragenen Energie in verschiedene *Energieformen* vorzunehmen.

Im oben benutzten Beispiel der Fabrik stellen die Menschen die Energie dar. Man könnte sie klassifizieren nach den Verkehrsmitteln, die sie benutzen, um in die Fabrik zu kommen oder diese zu verlassen. Auch hier läßt sich eine eindeutige, zweifelsfreie Einteilung der Menschen in Straßenbahn-, Omnibus-, Auto- oder Fahrradfahrer nur so lange vornehmen, wie sie auf dem Weg in die Fabrik oder aus der Fabrik sind; denn es ist durchaus möglich, daß die verschiedenen Verkehrsmittel nach Lust und Laune auf dem Hinweg und Rückweg unterschiedlich benutzt werden und daß sie sich auch von Tag zu Tag ändern.

Gängige Transportmittel der Energie bei ihrer Übertragung von einem physikalischen System auf ein anderes sind z.B. Masse, elektrische Ladung und Entropie. Die zugehörigen Energieformen heißen Gravitationsenergie, elektrische Energie und Wärme. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Energieformen findet man z.B. in Heft 1 dieser Reihe (*F. Herrmann, Energie und Energieformen*). Der quantitative Zusammenhang zwischen dem Träger und der zugehörigen Energieform soll im folgenden an den Beispielen Gravitationsenergie und elektrische Energie erläutert werden.

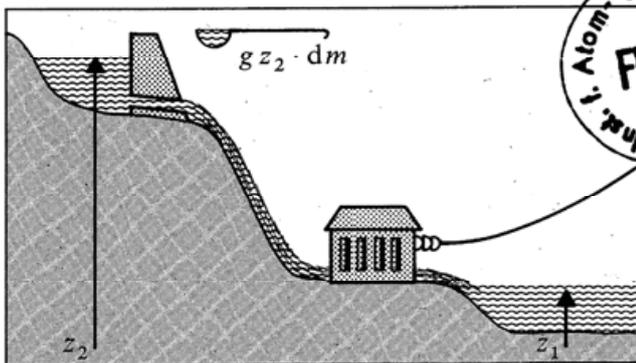


Abb. 1 Nutzung der Gravitationsenergie $g(z_2 - z_1) \cdot dm$ durch ein Pumpspeicherwerk

Abb. 1 zeigt ein Pumpspeicherwerk. Es besteht aus einem hochgelegenen und einem tieferliegenden Stausee. Entnimmt man dem oberen, auf der Höhe z_2 gelegenen Stausee Wasser der Masse dm , so entzieht man dem Stausee gleichzeitig den Energiebetrag $(g z_2) dm$. Führt man das dem oberen Stausee entzogene Wasser dem unteren auf der Höhe z_1 gelegenen Stausee wieder zu, so erhält dieser gleich-

zeitig den Energiebetrag $(g z_1) dm$. Insgesamt gibt das Pumpspeicherwerk damit den Energiebetrag $g(z_2 - z_1) dm$ an ein anderes, als Verbraucher wirkendes System ab. Das Produkt aus Schwerebeschleunigung g und Höhe z bezeichnet man als *Gravitationspotential*.

Die mathematische Form dieser Bilanz enthält übrigens nichts über die physikalische Tatsache, daß das dem oberen Stausee entzogene Wasser stetig alle Werte der Höhe z von z_2 bis z_1 durchlaufen muß, um dem unteren Stausee wieder zugeführt zu werden. Die Bilanz lautete wörtlich ebenso, wenn es möglich wäre, die Masse des oberen Stausees durch Vernichtung um den Betrag dm zu verkleinern und die Masse des unteren durch Erzeugung von Masse des Betrages dm zu vergrößern. Eine mögliche und manchmal bequeme Sprechweise ist somit die folgende: Dem oberen Stausee wird die Energie in Form von Gravitationsenergie $(g z_2) dm$ entzogen durch Vernichtung der Masse dm , und dem unteren Stausee Energie in Form von Gravitationsenergie $(g z_1) dm$ zugeführt durch Erzeugung der Masse dm .

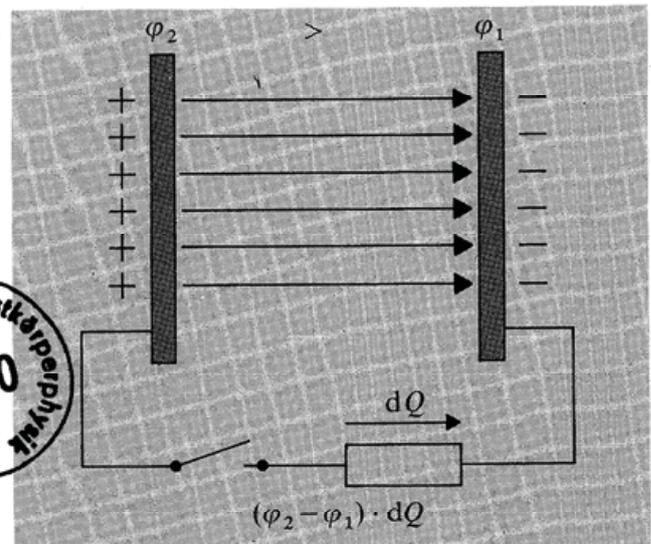


Abb. 2 Entladung eines Kondensators bis zum elektrischen Gleichgewicht $\varphi_2 = \varphi_1$ (Gleichgewicht bezüglich Ladungsaustausch)

In der Elektrizitätslehre ist die Verwendung des Potentialbegriffs viel geläufiger. Es erscheint deshalb nützlich, einen dem Entleeren des oberen Stausees und dem Auffüllen des unteren völlig analogen elektrischen Vorgang, nämlich das Entladen eines Kondensators, noch kurz zu betrachten. In Abb. 2 ist die experimentelle Anordnung dargestellt. Schließt man den Schalter, so fließt die Ladung dQ von der linken Platte auf die rechte, weil deren Potential φ_1 kleiner ist als das der linken Platte, φ_2 . Bei diesem Ladungsaustausch ändert

Inst. f. Atom- u. Festkörperphysik
FB 20

sich die Energie des Kondensators um:

$$-\varphi_1 dQ + \varphi_2 dQ = +(\varphi_2 - \varphi_1) dQ < 0.$$

Diese Energie gibt der Kondensator ab. Sie wird unter Entropieerzeugung von dem Widerstand R aufgenommen und bei Konstanthalten der Temperatur als Wärme an seine Umgebung weitergegeben. Dieser Vorgang ist dem Entleeren des Stausees weitgehend analog. Allerdings gibt es einen wichtigen Unterschied: Die Masse kann nur positive Werte annehmen, die elektrische Ladung hingegen auch negative.

Die Änderung, die die Energie eines Systems bei der Übertragung von Masse oder Ladung auf das System erfährt, hängt, wie die beiden Beispiele zeigen, nicht nur vom Betrag der übertragenen Größe ab, also der Masse oder der Ladung, sondern auch vom Wert des Gravitationspotentials bzw. des elektrischen Potentials. Die Potentiale selbst sind keine mengenartigen Größen, sondern sogenannte intensive Größen. Sie haben eine ähnlich charakteristische Eigenschaft wie die mengenartigen Größen beim Zusammensetzen von zwei gleichen Systemen im selben Zustand: Während die mengenartigen Größen bei dieser Zusammensetzung ihren Wert verdoppeln, ändern die intensiven Größen ihren Wert nicht.

Es ist eine allgemeine Regel, daß jede Energieform das Produkt aus einer mengenartigen und einer intensiven Größe ist. Es gilt:

Änderung der Energie eines Systems = Wert der intensiven Größe \times aufgenommener (abgegebener) Betrag der mengenartigen Größe.

In Abschnitt 4 werden das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf, die Osmose und die barometrische Höhenformel behandelt. Dazu benötigt man außer der Gravitationsenergie $gz dm$ noch die folgenden Energieformen:

$$T dS = \text{Wärme}$$

dS = Änderung der Entropie S des Systems

T = Temperatur, bei der die Entropieänderung dS erfolgt

$$-p dV = \text{Kompressionsenergie}$$

dV = Änderung des Volumens V des Systems

p = Druck, bei dem die Volumenänderung dV erfolgt

$$\mu_i dn_i = \text{chemische Energie}$$

dn_i = Änderung der Menge des Stoffes i

μ_i = chemisches Potential des Stoffes i , bei dem die Mengenänderung dn_i erfolgt

Wichtig bei diesen Ausdrücken ist, daß es nicht darauf ankommt, wie, d.h. durch welche Operationen die Änderungen der Entropie, des Volumens oder der Menge zustande kommen. So kann eine Zunahme dS der Entropie S des Systems durch Erzeugung des Entropiebetrags dS zustande kommen oder durch Übertragung von einem anderen System. An dem Ausdruck $T dS$ ist das nicht zu erkennen.

Mit den Energieformen Wärme und Kompressionsenergie wird der Leser vertraut sein; die chemische Energie dagegen, insbesondere das chemische Potential, findet man nur in Lehrbüchern der physikalischen Chemie. Deshalb wird darauf in Abschnitt 3 näher eingegangen. Abschnitt 4 handelt unter anderem vom Phasengleichgewicht. Deshalb muß hier noch kurz erläutert werden, was die Aussage, zwei physikalische Systeme seien im Gleichgewicht, bedeutet. Dazu betrachten wir zunächst noch einmal die in Abb. 2 dargestellte Anordnung. Wenn man den Schalter geschlossen hält, fließt solange Ladung von der linken zur rechten Platte, bis das Potential auf beiden Platten den gleichen Wert hat. Dieses Ergebnis kann man verallgemeinern: Gleichgewicht bezüglich der Übertragung einer mengenartigen Größe ist erreicht, sobald die zugehörige intensive Größe in den beiden Systemen, zwischen denen die Übertragung erfolgt, denselben Wert hat.

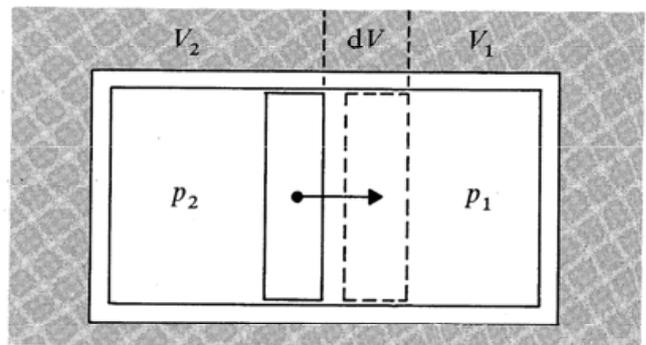


Abb. 3 Einstellen des Gleichgewichts zwischen zwei Gasen bezüglich gekoppelter Volumenänderungen ($dV_2 = -dV_1$)

Besonders vertraut ist die Einstellung des Gleichgewichts bei der Kompressionsenergie, d.h. wenn die Volumina zweier Systeme so gekoppelt sind, daß sich das Volumen des einen Systems nur auf Kosten des Volumens des anderen ändern kann. Abb. 3 zeigt als Beispiel zwei Gase in einem Zylinder, die durch einen beweglichen Kolben voneinander getrennt sind. Kolben und Zylinderwände sollen die Übertragung aller von V unabhängigen mengenartigen Größen, insbesondere von Entropie S und Menge n , verhindern. Weil wir ein Gefühl für die physikalische Größe Druck haben, können wir

ohne Überlegung die Gleichgewichtsbedingung angeben: Wenn im Ausgangszustand $p_2 > p_1$ ist, wird das Volumen V_2 des einen Systems solange auf Kosten von V_1 des anderen Systems wachsen, bis $p_1 = p_2$ ist. Das ist der Gleichgewichtszustand der beiden Gase bezüglich „Volumenübertragung“.

Analog führt die Übertragung von Entropie von einem System auf ein anderes (in herkömmlichen Darstellungen spricht man in diesem Fall von Wärmeübertragung) zu einem Gleichgewichtszustand, der durch die Gleichheit der Temperaturen beider Systeme gekennzeichnet ist. Die Mengenübertragung schließlich, oder in gewohnter Weise ausgedrückt, die Übertragung von Teilchen, führt zu einem Gleichgewicht, das durch die Gleichheit der chemischen Potentiale in beiden Systemen gekennzeichnet ist. Das ist das chemische Gleichgewicht.

Die Beispiele zeigen, daß es keinen Sinn hat, vom Gleichgewicht eines Systems schlechthin zu sprechen, sondern daß man immer angeben muß, welche mengenartige Größe von dem einen zum anderen System übertragen wird (zwischen den Systemen ausgetauscht wird), also bezüglich welcher mengenartigen Größe Gleichgewicht zwischen beiden Systemen herrscht.

3. Das chemische Potential

Voneinander unabhängige chemische Energieformen

Die physikalische Größe Menge, von der die drei ersten Aufsätze handeln, charakterisiert die Energieform chemische Energie. Die intensive Größe dieser Energieform ist das chemische Potential.

Zur Beschreibung eines physikalischen Systems, das l verschiedene Stoffe enthält, benutzt man im allgemeinen l voneinander unabhängige Mengenvariablen n_i ($i = 1, 2, \dots, l$). Um etwa die Menge der Luft in einem Zimmer anzugeben, sagt man, wie groß die Menge des Stickstoffs n_{N_2} , die des Sauerstoffs n_{O_2} und die des Wassers n_{H_2O} ist (die anderen, mit sehr geringer Menge vorhandenen Bestandteile der Luft sollen der Einfachheit halber vernachlässigt werden). Zu jeder dieser drei Mengenvariablen n_i gehört ein chemisches Potential μ_i . Die Luft hat demnach drei voneinander unabhängige Formen chemischer Energie:

$$\mu_{N_2} \cdot dn_{N_2}, \quad \mu_{O_2} \cdot dn_{O_2} \quad \text{und} \quad \mu_{H_2O} \cdot dn_{H_2O}.$$

Aber selbst wenn man ein System betrachtet, das nur eine Teilchensorte, z.B. Wassermoleküle, ent-

hält, sind zu seiner Beschreibung im allgemeinen mehrere Mengengrößen notwendig, nämlich genau so viele, wie verschiedene Phasen in dem System existieren. In einer Tripelpunktzelle z.B. sind Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf miteinander im Gleichgewicht; eine vollständige Beschreibung erfordert drei Mengengrößen, etwa n_{fest} , $n_{\text{flüss}}$ und n_{gas} (neben anderen Größen). Auch dieses System besitzt dann drei Formen chemischer Energie:

$$\mu_{\text{fest}} \cdot dn_{\text{fest}}, \quad \mu_{\text{flüss}} \cdot dn_{\text{flüss}} \quad \text{und} \\ \mu_{\text{gas}} \cdot dn_{\text{gas}}.$$

Die Abhängigkeit des chemischen Potentials von Druck und Temperatur

Druck und Temperatur sind zwei der wichtigsten in der Praxis des Experimentators vorkommenden Variablen. Deshalb liegt die Frage nahe, wie das chemische Potential von diesen beiden Größen abhängt. Ob das chemische Potential mit wachsendem Druck größer oder kleiner wird, kann man sich folgendermaßen überlegen: Zwei feste Volumina seien mit dem gleichen Gas gefüllt (Abb. 4); die Temperatur sei in beiden dieselbe, der Druck jedoch im rechten Behälter kleiner als im linken. Beim Öffnen des Ventils strömt Gas, und damit Menge aus dem linken in den rechten Behälter, so wie beim Schließen des Schalters in Abb. 2 Ladung von der linken Platte mit dem höheren elektrischen Potential auf die rechte Platte mit dem niedrigeren Potential geflossen ist. Demnach muß das chemische Potential im linken Behälter größer als im rechten sein. Das chemische Potential vergrößert also seinen Wert, wenn der Druck zunimmt. Die Frage, ob das chemische Potential mit steigender Temperatur kleiner oder größer wird, läßt sich nicht mit einer ähnlichen einfachen Überlegung beantworten.

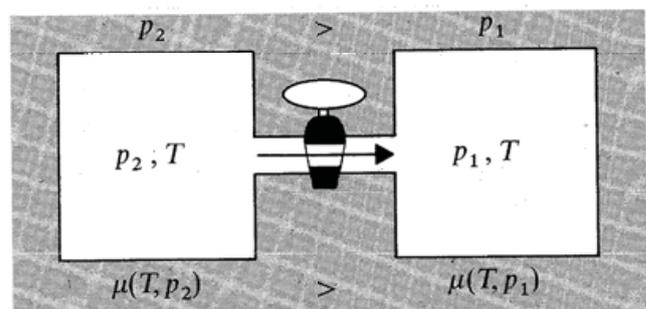


Abb. 4 Das Strömen des Gases von links nach rechts zeigt an, daß das chemische Potential im linken Behälter größer ist als im rechten.

Quantitativ beschreibt man Druck- und Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials durch

seine Ableitungen nach Druck und Temperatur. Es gilt

$$\frac{d\mu(T,p)}{dp} = v \quad \text{bei konstanter Temperatur } T, \quad (1)$$

$$\frac{d\mu(T,p)}{dT} = -s \quad \text{bei konstantem Druck } p. \quad (2)$$

Dabei ist $v = \frac{V}{n}$ das Volumen pro Menge, auch spezifisches, molares oder Molvolumen genannt, und $s = \frac{S}{n}$ die Entropie pro Menge, und zwar ihr Absolutwert. Die Änderung des chemischen Potentials mit dem Druck ist nach (1) gleich dem spezifischen Volumen, einer Größe, die experimentell sehr leicht zu bestimmen ist. Das spezifische Volumen kann nur positive Werte annehmen, das chemische Potential muß also, bei konstant gehaltener Temperatur, mit wachsendem Druck stets größer werden, in Übereinstimmung mit der Plausibilitätsbetrachtung am Anfang dieses Abschnitts (vgl. Abb. 5).

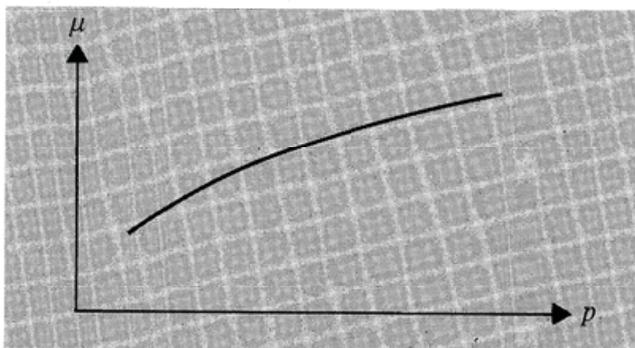


Abb. 5 Verlauf des chemischen Potentials mit dem Druck bei konstanter Temperatur

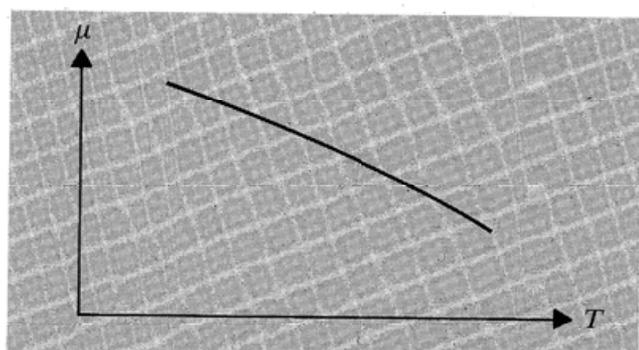


Abb. 6 Verlauf des chemischen Potentials mit der Temperatur bei konstantem Druck

Zur Interpretation der Gl. (2) sei zunächst daran erinnert, daß die Entropie pro Menge nur positive Werte annehmen kann und daß sie mit wachsender Temperatur größer wird. Aus Gl. (2) kann man also entnehmen, daß das chemische Poten-

tial bei konstantem Druck mit wachsender Temperatur stets kleiner werden muß, wobei die Steilheit dieses Abfalls mit wachsender Temperatur immer größer wird (vgl. Abb. 6).

Zum Beweis der Gln. (1) und (2) schreibt man zunächst auf, in welchen Formen das System Energie austauschen kann:

$$dE = T dS + p dV + \mu dn \quad (3)$$

oder, nach der chemischen Energie aufgelöst:

$$dE - T dS + p dV = \mu dn \quad (4)$$

Um von den Variablen S und V in (3) bzw. (4) auf p und T überzugehen, bildet man das Differential der Funktion $G = E - TS + pV$ (freie Enthalpie) und setzt (4) ein:

$$dG = dE - T dS - S dT - p dV + V dp + \mu dn = -S dT + V dp + \mu dn. \quad (5)$$

Durch Vergleich von (5) mit

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial n} dn \quad (6)$$

findet man

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S(T,p,n) = -n \cdot s(T,p), \quad (7)$$

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V(T,p,n) = n \cdot v(T,p), \quad (8)$$

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \mu(T,p,n), \quad (9)$$

wobei in den ersten beiden Zeilen die Mengenartigkeit von Entropie und Volumen benutzt wurde: Beim Zusammensetzen von zwei gleichen Systemen im selben Zustand, d.h. mit den gleichen Werten aller physikalischen Größen, verdoppeln sich die Werte der mengenartigen Größen, oder anders ausgedrückt, Entropie und Volumen sind der Menge proportional.

Wenn man (9) weiter differenziert, erhält man unter Verwendung von (7) bzw. (8) unmittelbar die gewünschten Ableitungen des chemischen Potentials:

$$\frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial p} = \frac{\partial V}{\partial n} = v(T,p)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial T} = -\frac{\partial S}{\partial n} = -s(T,p).$$

Druckabhängigkeit des chemischen Potentials für Gase und Flüssigkeiten

Aus der Gasgleichung

$$pV = nRT \quad (10)$$

und Gleichung (1) ergibt sich

$$\frac{\partial \mu_{\text{gas}}(T,p)}{\partial p} = v = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p},$$

oder in integrierter Form

$$\mu_{\text{gas}}(T,p) - \mu_{\text{gas}}(T,p_0) = \int_{p_0}^p \frac{RT}{p'} dp' = RT \cdot \ln \frac{p}{p_0}. \quad (11)$$

Dabei ist p_0 ein willkürlich wählbarer Bezugsdruck und $\mu_{\text{gas}}(T, p_0)$ eine „temperaturabhängige Integrationskonstante“, die natürlich von der Wahl des Bezugsdrucks p_0 abhängt. Die Festlegung des Wertes dieser Integrationskonstante und damit des Absolutwertes des chemischen Potentials ist ein schwieriges Problem, auf das hier nicht eingegangen werden kann. Das wichtige Ergebnis von (11) ist der logarithmische Anstieg des chemischen Potentials eines Gases mit wachsendem Druck bei konstanter Temperatur.

Noch einfacher ist die Berechnung der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials inkompressibler Flüssigkeiten, d.h. solcher, deren Dichte bzw. spezifisches Volumen unabhängig vom Druck ist.

Aus $\frac{\partial \mu(T, p)}{\partial p} = v = \text{const.}$ folgt nämlich

$$\mu_{\text{fl}}(T, p) - \mu_{\text{fl}}(T, p_0) = v(p - p_0), \quad (12)$$

wobei p_0 wieder der Bezugsdruck und $\mu_{\text{fl}}(T, p_0)$ die „Integrationskonstante“ ist. In diesem Fall steigt das chemische Potential linear mit dem Druck an; der Anstieg ist allerdings sehr flach, denn das spezifische Volumen von Flüssigkeiten ist etwa um einen Faktor 1000 kleiner als das von Gasen unter Normalbedingungen. In vielen Fällen wird man deshalb das chemische Potential von Flüssigkeiten als druckunabhängig ansehen können.

Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Ein Blick auf Gl. (2) zeigt, daß man zunächst die Entropie als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck berechnen muß. Das ist aber sehr leicht durchzuführen, solange man sich auf einen Temperaturbereich beschränkt, in dem man die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p als temperaturunabhängig ansehen kann. Die einem Stoff bei konstantem Druck als Wärme zugeführte Energie ist (bezogen auf die Menge) $T ds = c_p dT$, die dabei zugeführte Entropie pro Menge $ds = \frac{c_p}{T} dT$. Durch Integration erhält man die Entropie pro Menge als Funktion der Temperatur:

$$s(T, p) - s(T_0, p) = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T'} dT' = c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad (13)$$

(13) in (2) eingesetzt und integriert ergibt:

$$\begin{aligned} \mu(T, p) - \mu(T_0, p) &= - \int_{T_0}^T c_p \ln \frac{T'}{T_0} dT' - \int_{T_0}^T s(T_0, p) dT', \\ &= -c_p \left(T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) - s(T_0, p)(T - T_0). \quad (14) \end{aligned}$$

Gl. (14) zeigt noch einmal, welche wichtige Rolle der Absolutwert der Entropie für das chemische Potential spielt: er bestimmt ganz wesentlich seine Temperaturabhängigkeit.

4. Anwendungsbeispiele

Phasengleichgewichte

Das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen, z.B. zwischen Wasser und Dampf, ist ein chemisches Gleichgewicht, denn es beruht auf dem Austausch der physikalischen Größe Menge (anschaulich: auf dem Übergang von Wassermolekülen aus dem Dampf in die Flüssigkeit und umgekehrt) und damit von chemischer Energie zwischen den beiden Phasen. Beim Übergang der Menge dn aus der flüssigen Phase in die dampfförmige vermindert sich die Menge der flüssigen Phase um dn , während sich gleichzeitig die Dampfmenge um dn vermehrt, mit anderen Worten: Die Flüssigkeitsmenge dn wird vernichtet, die Dampfmenge dn erzeugt. Das Verdampfen einer Flüssigkeit oder das Kondensieren eines Dampfes ist deshalb ebenso eine chemische Reaktion wie z.B. die Reaktion eines Wasserstoff-Chlor-Gemisches zu Chlorwasserstoff, bei der ebenfalls eine bestimmte Menge Wasserstoff und Chlor vernichtet, und gleichzeitig die gleiche Menge Chlorwasserstoff erzeugt wird.

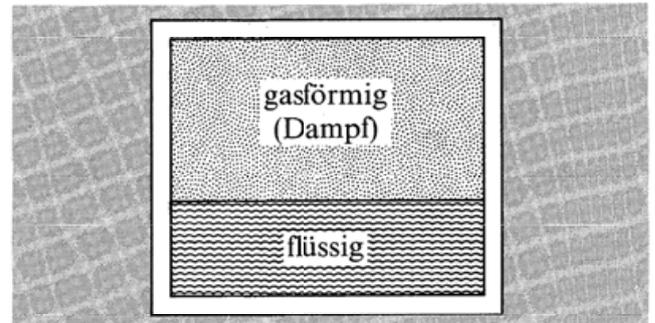


Abb. 7 Chemisches Gleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf

Zur genaueren Beschreibung des Gleichgewichts einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf müssen wir zu-

nächst die Versuchsbedingungen festlegen. Flüssige und gasförmige Phase seien in ein Gefäß mit konstantem Volumen eingesperrt (Abb. 7), das außerdem den Austausch aller mengenartigen Größen dieses Systems mit der Umgebung verhindert. Ein solches System heißt „abgeschlossen“. Die flüssige Phase befinde sich im unteren Teil des Behälters und habe eine ebene Oberfläche, so wie wir es auf Grund des Schwerfelds der Erde beim Experimentieren erleben. Trotzdem wird die Gravitationsenergie bei der Berechnung des Gleichgewichts vernachlässigt, da sie das Ergebnis praktisch nicht beeinflusst, sondern nur eine unnötige Komplikation darstellt.

Da das hier betrachtete System zwei verschiedene Phasen besitzt, nämlich eine flüssige und eine gasförmige, ist es zweckmäßig, für jede dieser Phasen eine Mengengröße einzuführen, die im folgenden mit n_{fl} und n_g bezeichnet werden (vgl. Abschnitt 2). Es treten dann zwei Formen chemischer Energie auf, $\mu_{fl} dn_{fl}$ und $\mu_g dn_g$. Dazu kommt noch die Energieform Wärme, $T dS$. Ein abgeschlossenes System kann zwar weder Entropie aufnehmen noch abgeben; trotzdem kann sich seine Entropie vergrößern, denn es kann ja Entropie erzeugt werden. Für die Entropieänderung des Systems gilt also unter diesen Umständen $dS > 0$.

Die Energieform Kompressionsenergie tritt nicht auf, weil das Volumen des Systems konstant und damit $dV = 0$ ist. Wenn man noch beachtet, daß die Menge der flüssigen Phase nur auf Kosten der gasförmigen wachsen kann und umgekehrt, also $dn_{fl} = -dn_g$ gilt, und daß die Energie des Systems konstant ist, also $dE = 0$, so erhält man

$$T dS + (\mu_{fl} - \mu_g) dn_{fl} = 0 \quad (15)$$

oder, nach der Entropieänderung aufgelöst,

$$dS = \frac{\mu_g - \mu_{fl}}{T} dn_{fl}. \quad (16)$$

Wenn das chemische Potential der gasförmigen Phase μ_g in dem in Abb. 7 dargestellten Behälter größer ist als das der flüssigen Phase μ_{fl} , folgt aus Gl. (16), daß wegen $dS > 0$ auch $dn_{fl} > 0$ sein muß, d.h. ein Teil des Gases kondensiert unter Entropieerzeugung in die flüssige Phase. Zustände mit $\mu_g > \mu_{fl}$ werden als Übersättigung bezeichnet. Man kann sie sich folgendermaßen erzeugen denken: Auf die Wasseroberfläche wird eine Folie gelegt, die den Mengenaustausch zwischen flüssiger und gasförmiger Phase verhindert. Dann erhöht man den Druck; nach Gl. (1) wächst dabei μ_g stärker als μ_{fl} . Es ist also stets ein Zustand erreichbar, für den die Bedingung $\mu_g > \mu_{fl}$ erfüllt ist. Danach wird

die Folie wieder entfernt. Nun setzt die Kondensation ein; dabei sinkt der Druck, und die Temperatur steigt wegen der Entropieerzeugung an. Die Kondensation schreitet so lange fort, bis die Gleichheit der chemischen Potentiale und damit das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Die Bedingung für das Phasengleichgewicht lautet demnach

$$\mu_g(T, p) = \mu_{fl}(T, p). \quad (17)$$

Wenn man diese Bedingung in Gl. (16) einsetzt, findet man $dS = 0$, d.h. die Entropie des Systems hat im Gleichgewicht einen Extremwert. Da wegen der Abgeschlossenheit die Entropie des Systems nur zunehmen kann, muß dieses Extremum ein Maximum sein. Dieses Verhalten unseres speziellen Systems hat allgemeine Gültigkeit: Ein abgeschlossenes System ist im chemischen Gleichgewicht, wenn die Entropie ihren Maximalwert erreicht hat.

Aus der Bedingung (17) folgt, daß jedem Temperaturwert im Phasengleichgewicht ein Wert des Drucks zugeordnet ist, der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der vorgegebenen Temperatur. Der Dampfdruck p_D ist also eine Funktion der Temperatur allein, und diese Funktion erhält man durch Auflösen von (17) nach dem Druck, wenn die Funktionen $\mu_g(T, p)$ und $\mu_{fl}(T, p)$ explizit vorliegen.

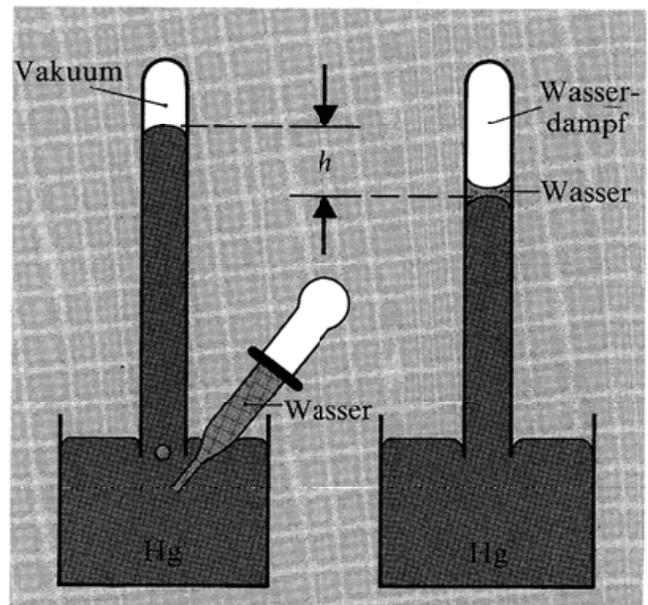


Abb. 8 Einfache Anordnung zur Messung des Dampfdrucks von Wasser

Abb. 8 zeigt ein einfaches Experiment zur Messung des Dampfdrucks einer Flüssigkeit. Im linken Teilbild wird mit einer Pipette in ein Quecksilberbarometer ein Wassertropfen eingebracht, der wegen seiner im Vergleich zum Quecksilber sehr geringen Dichte in dem Barometerrohr aufsteigt. Ein Teil des Wassers verdampft, und der Druck des Wasser-

dampfes drückt die Quecksilbersäule gegen den äußeren Luftdruck nach unten. Die Niveaudifferenz h ist ein Maß für den Dampfdruck des Wassers bei Zimmertemperatur. Ein Erwärmen des Rohrs läßt h rasch ansteigen, da der Dampfdruck etwa exponentiell mit der Temperatur wächst. Natürlich muß man darauf achten, daß sich stets noch etwas flüssiges Wasser auf dem Quecksilber befindet, damit die Dampfphase im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase ist.

Gewöhnlich wird die Dampfdruckkurve $p_D(T)$ aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung gewonnen, die mit Hilfe eines speziellen Kreisprozesses hergeleitet wird. Die Benutzung des chemischen Potentials vereinfacht die Herleitung erheblich: Aus

$$0 = \frac{d(\mu_g - \mu_{fl})}{dT} = \frac{\partial \mu_g}{\partial T} - \frac{\partial \mu_{fl}}{\partial T} + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} - \frac{\partial \mu_{fl}}{\partial p} \right) \frac{dp_D}{dT} = -s_g + s_{fl} + (v_g - v_{fl}) \frac{dp_D}{dT} \quad (18)$$

folgt sofort:

$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{s_g - s_{fl}}{v_g - v_{fl}} \quad (19)$$

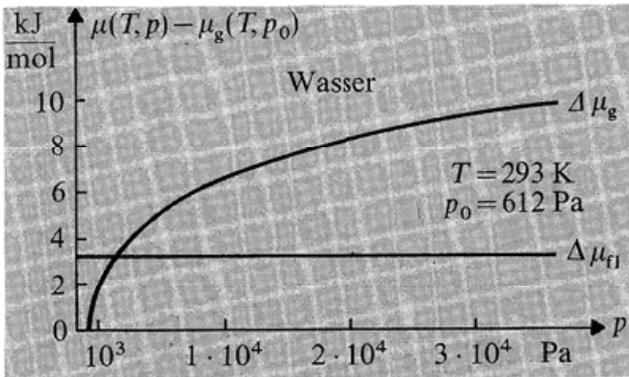


Abb. 9 Verlauf des chemischen Potentials von flüssigem Wasser $\Delta\mu_{fl}$ und Wasserdampf $\Delta\mu_g$ mit dem Druck bei $T=293\text{K}$

Ein Beispiel für den Übergang von Wasser aus der flüssigen in die gasförmige Phase bei konstanter Temperatur stellt das „Verdunsten“ von Wasser dar. Um diesen Vorgang anhand der chemischen Potentiale zu diskutieren, ist in Abb. 9 das chemische Potential von Wasserdampf, bezogen auf das chemische Potential beim Druck $p_0 = 612\text{ Pa}$ (Tripelpunktendruck),

$$\Delta\mu_g = \mu_g(T, p) - \mu_g(T, p_0) = RT \ln \frac{p}{p_0}$$

bei der Temperatur $T=293\text{ K}$ und das des flüssigen Wassers bei derselben Temperatur und demselben Bezugspotential

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{fl} &= \mu_{fl}(T, p) - \mu_g(T, p_0) \\ &= v_{fl}(p - p_0) + \mu_{fl}(T, p_0) - \mu_g(T, p_0) \end{aligned}$$

als Funktion des Drucks aufgetragen*. Der Schnittpunkt beider Kurven stellt den Gleichgewichtszustand bei $T=293\text{ K}$ dar, sein Abszissenwert ist der Dampfdruck des Wassers bei $T=293\text{ K}$. Der Partialdruck des Wasserdampfs in einem Zimmer ist fast immer wesentlich kleiner als der Dampfdruck bei der im Zimmer herrschenden Temperatur. Der Partialdruck sei z.B. 10^3 Pa . Für diesen Partialdruck ist, wenn $T=293\text{ K}$ ist, $\Delta\mu_g \approx 1\text{ kJ/mol}$, während $\Delta\mu_{fl}$ um mehr als 2 kJ/mol darüber liegt. Deshalb verdunstet Wasser, d.h. es strömt von dem höheren Potential μ_{fl} zu dem niedrigeren μ_g und vergrößert den Partialdruck und damit auch das chemische Potential des Wasserdampfes in der Zimmerluft.

Der Übergang von Wasser aus der gasförmigen in die flüssige Phase bei konstantem Druck findet z.B. bei der Nebelbildung statt. Bei feuchtem Wetter sei am Abend bei $T=290\text{ K}$ der Partialdruck des Wasserdampfs in der Atmosphäre gerade gleich dem Dampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur, die relative Luftfeuchtigkeit also 100% . In Abb. 11 sind für diese Situation in derselben Weise wie in Abb. 9 die chemischen Potentiale $\Delta\mu_g$ und $\Delta\mu_{fl}$ aufgetragen, diesmal aber als Funktion der Temperatur (zur Berechnung dieser Kurven wurde die Gl. (14) benutzt mit $T_0=305,4\text{ K}$ und unter Verwendung der Absolutwerte der Entropie aus Abb. 10). Im Laufe der Nacht sinkt die Temperatur der Atmosphäre, die Partialdrucke ihrer Bestandteile und der Gesamtdruck bleiben jedoch zunächst konstant. Infolge der Abkühlung wächst $\Delta\mu_g$, und nun ist es für den Wasserdampf „günstiger“ zu kondensieren, da $\Delta\mu_{fl}$ jetzt unterhalb $\Delta\mu_g$ verläuft: Es bildet sich die flüssige Phase in Form kleiner Tröpfchen, d.h. des Nebels.

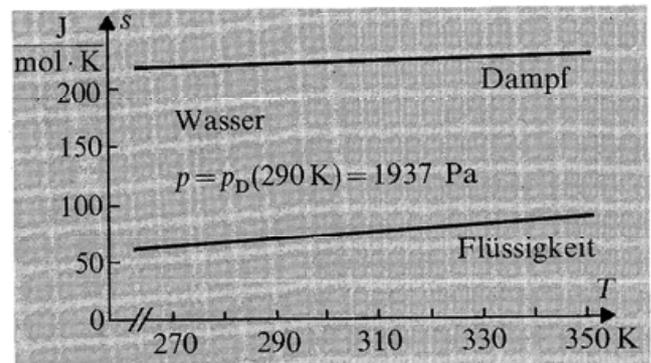


Abb. 10 Verlauf des Absolutwertes der Entropie pro Menge von flüssigem Wasser und Wasserdampf mit der Temperatur bei $p=1937\text{ Pa}$ (Dampfdruck des Wassers bei $T=290\text{ K}$)

* Die Konstante $\mu_{fl}(T, p_0) - \mu_g(T, p_0)$ wurde aus dem Phasengleichgewicht bei $T=293\text{ K}$ bestimmt.

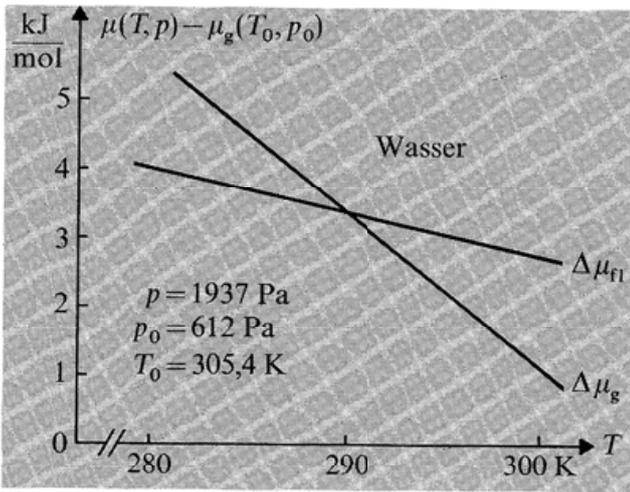


Abb. 11 Verlauf des chemischen Potentials von flüssigem Wasser $\Delta\mu_{fl}$ und Wasserdampf $\Delta\mu_g$ mit der Temperatur bei $p = 1937 \text{ Pa}$ (Dampfdruck des Wassers bei $T = 290 \text{ K}$)

In den letzten beiden Beispielen war neben der flüssigen und gasförmigen Phase des Wassers auch die Luft unserer Atmosphäre mit im Spiel. Sie wurde aber bei der Berechnung der chemischen Potentiale völlig ignoriert. Hat die Anwesenheit der Atmosphäre nicht doch einen Einfluß auf den Wert des Dampfdrucks einer Flüssigkeit? Die Antwort ist ja, allerdings ist dieser Einfluß sehr gering. Die einzige Änderung, die die Anwesenheit der Atmosphäre bewirkt, ist eine Erhöhung des Drucks in der Flüssigkeit, deren chemisches Potential sich deshalb um den Betrag $v_{fl} \cdot p_{Atm}$ erhöht. Es ist ja nach Gl. (12)

$$\begin{aligned} \mu_{fl}(T, p + p_{Atm}) &= v_{fl}(p + p_{Atm} - p_0) + \mu_{fl}(T, p_0) \\ &= \mu_{fl}(T, p) + v_{fl} p_{Atm}. \end{aligned} \quad (20)$$

Wie aus Abb. 12 zu ersehen ist, hat diese Vergrößerung von μ_{fl} eine kleine Dampfdruckerhöhung Δp zur Folge. Bei $T = 290 \text{ K}$ ist $\Delta p = 1,5 \text{ Pa}$ und damit klein gegen den Dampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur.

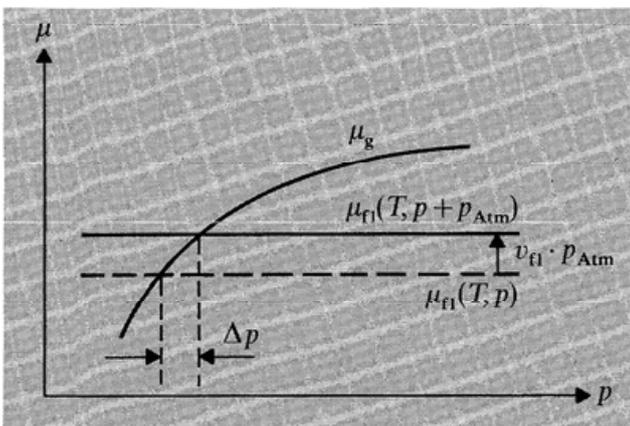


Abb. 12 Dampfdruckerhöhung Δp einer Flüssigkeit beim Erhöhen des Drucks in der Flüssigkeit von 0 auf p_{Atm}

Osmose

In dem Aufsatz von *W. Möller* in diesem Heft wird gezeigt, daß ein in einer Flüssigkeit gelöster Stoff sich wie ein Gas verhält und daß mit dieser Vorstellung die Osmose verstanden werden kann. Hier soll gezeigt werden, wie man die Osmose mit Hilfe des chemischen Potentials beschreibt. Druck und Menge des gelösten Stoffs, p_{gel} und n_{gel} , und das Volumen der Lösung V_{fl} , in der der gelöste Stoff „eingesperrt“ ist, erfüllen die Gleichung

$$p_{gel} \frac{V_{fl}}{n_{gel}} = p_{gel} v_{gel} = RT. \quad (21)$$

Im Gegensatz zum Druck der Atmosphäre, der von außen auf die Flüssigkeit wirkt und deshalb ihren Druck erhöht, wirkt der Druck des gelösten Stoffs von innen auf die Oberfläche der Flüssigkeit und verkleinert deshalb ihren Druck und damit auch ihr chemisches Potential; man muß also in Gleichung (20) nur p_{Atm} durch $-p_{gel}$ ersetzen:

$$\mu_{fl}(T, p - p_{gel}) = \mu_{fl}(T, p) - v_{fl} p_{gel}. \quad (22)$$

Wenn man den Molenbruch

$$x = \frac{n_{gel}}{n_{fl} + n_{gel}} \approx \frac{n_{gel}}{n_{fl}} = \frac{v_{fl}}{v_{gel}} \quad (23)$$

des gelösten Stoffs einführt, kann man den Zusatzterm $v_{fl} p_{gel}$ folgendermaßen umformen:

$$v_{fl} \cdot p_{gel} = x \cdot v_{gel} \cdot p_{gel} = x RT. \quad (24)$$

Das Lösen eines Stoffs in einer Flüssigkeit verkleinert also deren chemisches Potential um den Betrag $x RT$, der nur von der Konzentration, nicht aber von der Art des gelösten Stoffs abhängt.

Den osmotischen Druck kann man mit einer *Pfefferschen Zelle* (Abb. 13) oder einem Osmometer messen. Das reine Lösungsmittel setzt sich dabei mit der Lösung über eine semipermeable Membran ins Gleichgewicht. Semipermeabel heißt eine Membran, wenn sie eine Teilchensorte, in diesem Fall die Moleküle des Lösungsmittels durchläßt, für die andere hingegen, nämlich die Moleküle des gelösten Stoffs, völlig undurchlässig ist. Durch die Membran kann das Lösungsmittel und damit dessen Menge frei hindurchtreten, also ist im Gleichgewicht (die Bedeutung der Indizes 1 und 2 ist aus Abb. 13 zu ersehen)

$$\mu_{fl}(T, p_1) = \mu_{fl}(T, p_2 - p_{gel}). \quad (25)$$

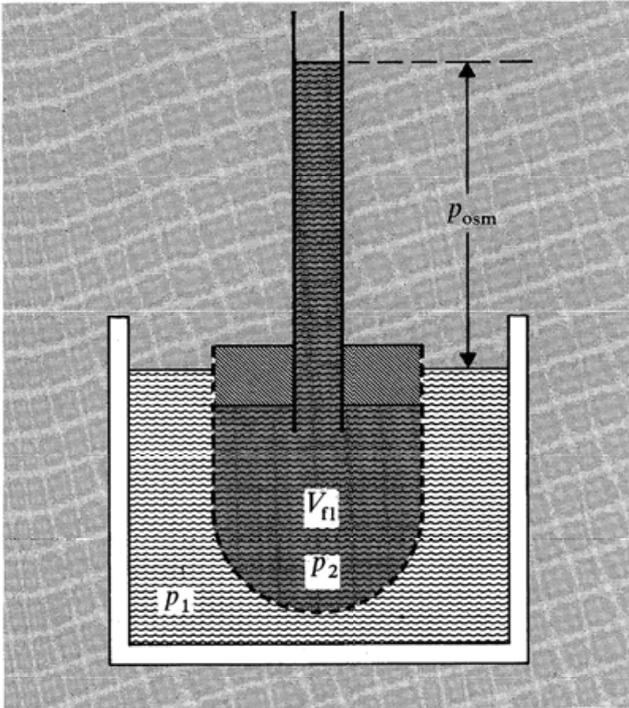


Abb. 13 Messung des osmotischen Drucks p_{osm} mit einer Pfefferfischen Zelle

Mit Hilfe der Gl. (12) kann man (25) umformen in

$$v_1(p_1 - p_0) + \mu_{fl}(T, p_0) = v_2(p_2 - p_{gel} - p_0) + \mu_{fl}(T, p_0) \quad (26)$$

und mit der Näherung $v_1 \approx v_2$ folgt

$$p_1 = p_2 - p_{gel} \quad (27)$$

bei chemischem Gleichgewicht zwischen Lösungsmittel und Lösung. Die Druckdifferenz $p_2 - p_1$ heißt osmotischer Druck, der in dieser Näherung gleich dem Druck des gelösten Stoffs ist:

$$p_{osm} = p_2 - p_1 = p_{gel}. \quad (28)$$

Gelingt es, die Änderung von μ_{fl} beim Lösen eines Stoffs, d.h. die Größe x , zu messen, so hat man damit eine Meßmethode für die Menge n_{gel} des gelösten Stoffs. Das ist in der Tat möglich, allerdings nicht direkt, sondern über den Dampfdruck der Flüssigkeit. Die Dampfdruckerniedrigung hat eine Erhöhung des Siedepunkts bei konstantem Atmosphärendruck und eine Erniedrigung des Gefrierpunkts zur Folge. Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung ist eine der wichtigsten Methoden der Chemie zur „Molekulargewichtsbestimmung“. Wie unsere Überlegungen gezeigt haben, handelt es sich aber nicht um eine Messung der Molekülmasse, sondern der Menge des gelösten Stoffs. Natürlich kann man daraus bei bekannter „Einwaage“, d.h. bei bekannter Masse m des gelösten Stoffs, die Masse pro Menge $M = \frac{m}{n}$, oder in der chemischen Ter-

minologie ausgedrückt: das Molekulargewicht, bestimmen.

Die barometrische Höhenformel

Schreibt man die Formen auf, in denen ein System, etwa ein Gas, im homogenen Schwerfeld der Erde seine Energie ändern kann, so wird man neben Wärme und chemischer Energie auch die Gravitationsenergie $gz \, dm$ aufführen. Denkt man sich das Gas in Schichten gleicher, konstanter Dicke zerlegt, die sich auf verschiedenen Höhen z_i befinden, so gilt für die Änderung dE_i der Energie E_i der Schicht in der Höhe z_i

$$dE_i = T_i \, dS_i + \mu_i \, dn_i + g z_i \, dm_i. \quad (29)$$

Mit der Dicke jeder Schicht ist auch ihr Volumen konstant, d.h. $dV_i = 0$. Deshalb tritt in (29) der Term $-p_i \, dV_i$ nicht auf.

Die Mengen n_i in den Schichten sind aber nicht unabhängig von den Massen m_i , sondern es gilt

$$m_i = M n_i, \quad (30)$$

wobei M die Masse pro Menge, herkömmlich Molmasse genannt, bedeutet. Da also $dm_i = M \, dn_i$ ist, reduziert sich (29) auf

$$dE_i = T_i \, dS_i + (\mu_i + M g z_i) \, dn_i = T_i \, dS_i + \gamma_i \, dn_i. \quad (31)$$

Statt der beiden Energieformen $\mu \, dn$ und $gz \, dm$ tritt also nur noch eine Energieform $\gamma \, dn$ auf, deren intensive Variable

$$\gamma = \mu + M g z \quad (32)$$

man gravitochemisches Potential nennen könnte.

Kann sich das Gas im Schwerfeld frei bewegen, so kann Gas, und damit Menge, aus der Schicht in der Höhe z_1 in die Schicht in der Höhe z_2 gelangen und umgekehrt, und es stellt sich ein Gleichgewicht ein bezüglich der Mengenübertragung. Das Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn die zu n gehörige intensive Variable γ in den beiden Höhen z_1 und z_2 denselben Wert hat:

$$\gamma_1 = \gamma_2. \quad (33)$$

Das chemische Gleichgewicht im Gravitationsfeld ist also gekennzeichnet durch die Gleichheit des gravitochemischen Potentials und nicht des chemischen Potentials.

Da γ_1 und γ_2 für Schichten beliebiger Höhe genommen werden können, ist im Gleichgewicht γ unabhängig von der Höhe, d.h. es ist

$$\gamma = \mu(z) + M g z = \mu(0).$$

Wir erhalten daraus einen Ausdruck für das chemische Potential als Funktion der Höhe:

$$\mu(z) = \mu(0) - Mgz. \quad (34)$$

Da Gl. (11) das chemische Potential als Funktion des Drucks p bei konstanter Temperatur beschreibt, erhalten wir durch Gleichsetzen der rechten Seiten von (11) und von (34) einen Zusammenhang zwischen Druck p und Höhe z , falls die Temperatur des Gases in jeder Höhe dieselbe ist:

$$RT \ln \frac{p}{p_0} + \mu(T, p_0) = \mu(0) - Mgz.$$

Bezeichnet p_0 den Druck des Gases bei $z=0$, so ist $\mu(T, p_0) = \mu(0)$ und man erhält

$$RT \ln \frac{p}{p_0} = -Mgz$$

oder $p = p_0 \cdot e^{-\frac{Mgz}{RT}}.$ (35)

Dies ist die bekannte barometrische Höhenformel.

5. Schluß

Aus der Fülle der möglichen Anwendungsbeispiele wurden hier das Phasengleichgewicht, die Osmose und die barometrische Höhenformel ausgewählt, weil diese Vorgänge besonders einfach sind, und den meisten Lesern in anderer Darstellung vertraut sein werden. Die Begriffe chemisches Potential und chemische Energie werden aber nicht nur in der Wärmelehre, sondern auch in anderen Bereichen der Physik, z.B. in der Festkörperphysik, mit Erfolg verwendet. Außerdem dienen die beiden Begriffe auch zur Beschreibung von Reaktionen in der üblichen Bedeutung des Wortes; davon wird im letzten Aufsatz dieser Reihe die Rede sein.

Chemische Energie in der Schule

1. Einleitung

In diesem Aufsatz soll untersucht werden, wie weit sich die chemische Energie eignet, im Physikunterricht der Schule behandelt zu werden. Zur Zeit spielt die chemische Energie im Unterricht fast keine Rolle. Das Wort wird zwar benutzt, aber erstens häufig falsch [1] und zweitens wird nicht erklärt, woran man erkennt, ob Energie chemisch ist oder nicht.

Wir werden zunächst begründen, weshalb es wünschenswert wäre, der chemischen Energie im Unterricht einen wichtigeren Platz als bisher einzuräumen. Wir werden dann untersuchen, welches die Gründe dafür sind, daß die chemische Energie bisher so stiefmütterlich behandelt wurde. Aus dem Vergleich des chemischen Potentials mit anderen intensiven Größen wird sich ergeben, daß es objektive Schwierigkeiten bei der Einführung der chemischen Energie gibt. Als Ausweg aus diesem Dilemma hilft die Tatsache, daß der Ausdruck μdn dieselbe Struktur hat wie andere Energieformen. In Abschnitt 4 wird ein Vorschlag für die Einführung der chemischen Energie im Unterricht der Oberstufe unterbreitet, der auf dieser Strukturgleichheit beruht. Zu diesem Zweck werden wir Energiewandler untersuchen, bei denen chemische Energie im Spiele ist. Der 5. Abschnitt schließlich enthält Übungsaufgaben zur chemischen Energie.

2. Die Wichtigkeit der Energieform chemische Energie

Chemische Energie ist eine Energieform. Man erkennt ihr Auftreten daran, daß ein System seine Energie E gleichzeitig mit der Menge n eines Stoffes ändert:

$$dE \propto dn$$

oder daran, daß ein Energiestrom von einem Mengenstrom begleitet ist:

$$\frac{dE}{dt} \propto \frac{dn}{dt}$$

In der Reihe der Energieformen (siehe [1] und den Artikel von *W. Stöbel* in diesem Heft) nimmt die

chemische Energie einen wichtigen Platz ein. Sie repräsentiert in dieser Reihe die zur Chemie gerechneten Vorgänge, denn bei chemischen Reaktionen ändern sich stets Mengen. Physiker haben wohl oft auch das Gefühl, die chemische Energie gehe sie nicht viel an. Der Name dieser Energieform trägt vielleicht mit dazu bei.

Tatsächlich spielt die chemische Energie aber bei sehr vielen Vorgängen, die man üblicherweise als physikalisch bezeichnet, ebenfalls eine wichtige Rolle. Wir haben im ersten Aufsatz in diesem Heft von *G. Falk* gesehen, daß die Mengen-Variable auch bei Systemen ihren Wert ändert, die in der Physik untersucht werden. Die Bedeutung der chemischen Energie tritt in der Physik besonders bei solchen Prozessen zutage, bei denen sich die Umgebung von Teilchen ändert, also z.B.

- bei einem Gas, das von einem Ort hohen Drucks zu einem Ort niedrigen Drucks strömt
- bei einer Flüssigkeit, die von einem Gebiet niedriger Temperatur in ein Gebiet höherer Temperatur strömt
- bei einem Stoff, der aus der flüssigen in die gasförmige Phase übertritt
- bei Elektronen (einem Elektronen-Gas), die in einem Festkörper von einem Ort hoher Konzentration zu einem Ort niedrigerer Konzentration diffundieren.

Bei diesen Vorgängen nimmt die Menge n_1 in einem System ab, und die Menge n_2 in einem anderen System zu, allerdings immer so, daß $dn_1 = -dn_2$ ist. Wir können sie deshalb auch als Reaktionen auffassen, nämlich solche, die durch die Reaktionsgleichung $A \leftrightarrow B$ charakterisiert werden, bei denen also die Gesamtmenge $n_1 + n_2$ eine Erhaltungsgröße ist. Wir befassen uns in diesem Aufsatz ausschließlich mit diesen „physikalischen“ Prozessen.

3. Schwierigkeiten bei der Einführung der chemischen Energie

Daß die chemische Energie im Physikunterricht so stark vernachlässigt wird, verdankt sie nicht nur

ihrem Namen. Unter den Standard-Energieformen ($v dP$, $F dr$, ωdL , $-p dV$, $T dS$, φdQ , μdn) ist μdn vermutlich diejenige, deren Einführung die größten methodischen Schwierigkeiten bereitet. Selbst die Einführung der Wärme, und damit der Entropie, dürfte weniger problematisch sein [2], [3]. Schuld daran ist die intensive Variable μ , das chemische Potential.

Um das einzusehen, wollen wir die Größe μ vergleichen mit analogen Größen in den Ausdrücken anderer Energieformen, etwa mit dem Druck p , der Temperatur T und dem elektrischen Potential φ bzw. der Spannung $U = \Delta\varphi$, über deren Behandlung im Unterricht jeder Lehrer reiche Erfahrungen hat.

Wie kommt es, daß ein Schüler nach einiger Beschäftigung mit einer der Größen p , T oder U ein recht vertrautes Verhältnis zu ihr hat, und daß er rechnerisch mit ihr umgehen kann? Das hat mindestens zwei Gründe:

- Er kennt praktikable Meßvorschriften und Meßgeräte: Manometer, Thermometer, Voltmeter.
- Er kennt eine Reihe von Beziehungen dieser Größen zu anderen, ihm ebenfalls vertrauten Größen.

Wenn beides für das chemische Potential zu erreichen wäre, stünde seiner Einführung im Physikunterricht nichts im Wege. Wir wollen untersuchen, wie es bei μ mit der Erfüllung dieser beiden Punkte steht.

Praktikable Meßvorschriften für μ gibt es nicht. Die oben angegebenen Geräte zur Messung von p , T und U beruhen darauf, daß man das System 1, an dem der Wert der Größe gemessen werden soll, ins Gleichgewicht bringt mit einem System 2, dem Meßinstrument. Man sorgt dafür, daß zwischen beiden Systemen Energie in der entsprechenden Form frei übertragen werden kann, während die Übertragung aller anderen Energieformen blockiert ist. Beim Manometer ist dies die Energieform $-p dV$, beim Thermometer $T dS$ und beim Voltmeter $U dQ$.

Ein μ -Meßgerät müßte ein System sein, das mit einem anderen System Energie in der Form μdn und keiner anderen Form austauschen kann. In fast allen Fällen ist aber Mengenübertragung mit Entropieübertragung verknüpft (eine Ausnahme ist supraflüssiges Helium). Deshalb muß eine Vorrichtung zur Messung des chemischen Potentials komplizierter sein, als die Meßgeräte für die Größen p , T und U .

Die zweite für das Verständnis einer Größe wichtige Voraussetzung ist die, daß man möglichst viele Beziehungen zu vertrauten Größen kennen sollte. Dies ist bei unseren Vergleichsgrößen p , T und U der Fall. Die Schüler lernen kennen:

$$p = \frac{F}{A}, \quad pV = nRT, \quad l = l_0[1 + \alpha(T - 273 \text{ K})],$$

$$U = RI, \quad U = \frac{Q}{C}.$$

Auch in dieser Beziehung gibt es beim chemischen Potential Schwierigkeiten. μ ändert seinen Wert mit T und p oder der Konzentration c . Der einzige einfache Zusammenhang ist der zwischen chemischem Potential und Druck bei inkompressiblen Flüssigkeiten, oder, damit zusammenhängend, zwischen dem chemischen Potential eines Lösungsmittels und der Konzentration des gelösten Stoffes. μ als Funktion von p bei $T = \text{const.}$ für Gase ist zwar noch recht einfach, enthält aber die Logarithmusfunktion und μ als Funktion von T bei $p = \text{const.}$ ist so undurchschaubar, daß die Behandlung dieser Beziehung im Unterricht in der Schule nicht zu empfehlen ist. Auch die allgemeingültigen Beziehungen

$$\frac{\partial \mu(p, T)}{\partial T} = -\frac{S}{n} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \mu(p, T)}{\partial p} = \frac{V}{n}$$

eignen sich nicht für den Unterricht, denn erstens erfordert ihre Herleitung die partielle Differentiation, zweitens ist ihre Anwendbarkeit im Rahmen der Schulphysik sehr begrenzt, und drittens ist die erste der beiden Beziehungen sehr schwer interpretierbar, abgesehen davon, daß sie die Behandlung der Entropie voraussetzt.

Der bisherige Teil unserer Analyse zeigt, daß es nicht verwunderlich ist, daß chemisches Potential und chemische Energie im Unterricht nicht vorkommen. Wir werden nun sehen, daß es trotzdem einen Zugang zu μ und μdn gibt, der der Schulphysik angemessen ist.

Einen Hinweis auf diesen Zugang bekommt man, wenn man nachsieht, wie die elektrische Spannung in modernen Physikbüchern definiert wird, nämlich als Quotient von Energie und elektrischer Ladung:

$$\Delta\varphi = U = \frac{dE/dt}{dQ/dt}. \quad (1)$$

Hier ist $U = \Delta\varphi =$ Differenz der elektrischen Potentiale. Sowohl die Energie als auch die elektrische Ladung werden vorher behandelt.

Da der Term μdn dieselbe Struktur hat wie φdQ , gilt:

$$\Delta\mu = \frac{dE/dt}{dn/dt}. \quad (2)$$

In Analogie zur elektrischen Spannung U als Differenz $\Delta\varphi$ des elektrischen Potentials φ führen wir die Differenz $\Delta\mu$ des chemischen Potentials μ ein als den Quotienten aus dem Energiestrom und zugehörigem Mengenstrom.

Wie sieht eine Vorrichtung aus, mit der man $\Delta\mu$ messen kann und deren Funktionieren auf (2) beruht? Wir wollen das wieder durch Vergleich mit der elektrischen Energie herausfinden. Nach (1) und (2) sind in beiden Fällen zu messen

- ein Energiestrom und
- der Strom der extensiven Größe, die die Energieform festlegt.

Die Messung des Stroms dieser extensiven Größe ist beide Male nicht schwer: Im elektrischen Fall mit dem Amperemeter, im chemischen z.B. mit einem Wasserzähler. Den Energiestrom mißt man in beiden Fällen dadurch, daß man in einem Energiewandler die elektrische bzw. chemische Energie in eine leicht meßbare Form überführt, z.B. in Kompressionsenergie oder in Verschiebungsenergie.

Im Fall der elektrischen Energie fließt in den Energiewandler, z.B. einen Elektromotor, ein elektrischer Strom auf dem Potential φ_2 hinein. Auf einem anderen Potential φ_1 fließt er wieder heraus. Aus dem Strom der abgegebenen Energie und dem elektrischen Strom bestimmt man die Potentialdifferenz $U = \varphi_2 - \varphi_1$.

Im Fall der chemischen Energie fließt in den Energiewandler, z.B. eine Wasserturbine, ein Mengenstrom auf dem chemischen Potential μ_2 hinein. Auf einem anderen Potential μ_1 fließt er wieder heraus.

Aus dem Strom dE/dt der abgegebenen Energie, nämlich der Differenz zwischen zufließendem und abfließendem Energiestrom, und dem Mengenstrom bestimmt man die Potentialdifferenz

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1.$$

4. Energiewandler für chemische Energie

Die nun folgende Betrachtung von Energiewandlern ist als Vorschlag für eine Einführung der chemischen Energie im Unterricht gedacht. Damit die

Formel für das chemische Potential von Gasen als Funktion des Druckes behandelt werden kann, ist es nötig, daß die Schüler das Integral

$$\int \frac{dx}{x} \text{ kennen.}$$

Es ist selbstverständlich, daß man im Unterricht dafür sorgt, daß unabhängig von einer strengen Definition ein Gefühl für die Größe μ angestrebt wird. Wir würden keinen Nachteil darin sehen, Differenzen von μ als den Antrieb, die Ursache von Mengenströmen einzuführen, so wie man die elektrische Spannung als die Ursache für elektrische Ströme, oder Temperaturunterschiede als Ursache für Entropieströme bezeichnen kann.

Genau wie bei der Entropie beobachtet man bei Materie, charakterisiert durch die Variable n , ein „Ausbreitungsbestreben“. Teilchen „möchten“ sich von Stellen höheren chemischen Potentials zu Stellen niedrigeren chemischen Potentials bewegen.

Im Rahmen dieses Unterrichts-Konzepts betrachten wir Energiewandler, und zwar solche, die erstens reversibel, d.h. ohne Entropieerzeugung, arbeiten, und zweitens die Energie *einer* Form in Energie *einer* anderen Form umsetzen. Es gibt wichtige und interessante Energiewandler, bei denen mehr als 2 Energieformen im Spiele sind, z.B. die Dampfturbine. Diese sind aber für die thermodynamische Behandlung im Physikunterricht der Schule zu schwierig.

Die Energiewandler, die wir untersuchen werden, sind ähnlich wie die in 4 Schritten arbeitende *Carnot-Maschine*, technisch nicht realisierbar. Es gibt aber zu jedem von ihnen reale technische Varianten, die zu unserer Modellmaschine in demselben Verhältnis stehen, wie etwa das Dampfkraftwerk zur *Carnot-Maschine*. Die Modellmaschinen sind physikalisch übersichtlicher, aber technisch unzureichend zweckmäßig.

Wir werden für jede der Maschinen zwei Diagramme zeichnen: In dem einen wird die intensive über der extensiven Variable der *hineinfließenden* Energieform dargestellt, also μ als Funktion von n , im anderen das entsprechende für die *herausfließende* Energieform, also p über V . Mit jeder Maschine werden wir einen Kreisprozeß ausführen, und zwar so, daß im μ - n -Diagramm ein Rechteck beschrieben wird. Dadurch wird die Funktionsweise besonders durchsichtig.

Die Wasserturbine

Wir betrachten zwei Wasser-Reservoirs R_2 und R_1 , die sich auf den Drücken p_2 und $p_1 < p_2$ befinden.

Man kann sich darunter z.B. einen Stausee vorstellen, an dem ein Wasserkraftwerk liegt. Am unteren Ende des Fallrohres herrscht ein hoher Druck p_2 , der durch den Stausee konstant gehalten wird. Der Druck p_1 sei der Atmosphärendruck.

Lassen wir nun das Wasser zwischen den beiden Reservoiren frei strömen, d.h. öffnen wir das Rohr, so daß das Wasser ins Freie fließen kann, so entsteht ein Mengenstrom dn/dt . Der Antrieb für Mengenströme ist ein Unterschied der chemischen Potentiale. Das chemische Potential μ_2 im Rohr muß also größer sein als das chemische Potential μ_1 des Wassers bei Atmosphärendruck, oder anders ausgedrückt: Mit zunehmendem Druck wächst auch das chemische Potential an.

Um den Unterschied $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$ zu messen oder zu berechnen, lassen wir das Wasser nicht aus dem Rohr irreversibel Herausschießen, sondern lassen es Energie über einen Energiewandler in einer nützlichen Form abgeben. So ein Energiewandler ist z.B. eine Wasserturbine. Alte Waschmaschinen hatten sogenannte Wassermotoren. Ölmotoren, wie sie zum Antrieb von modernen Baggern verwendet werden, sind Geräte von derselben Art. Wir wollen eine Version eines solchen Wandlers betrachten, die physikalisch besonders einfach ist.

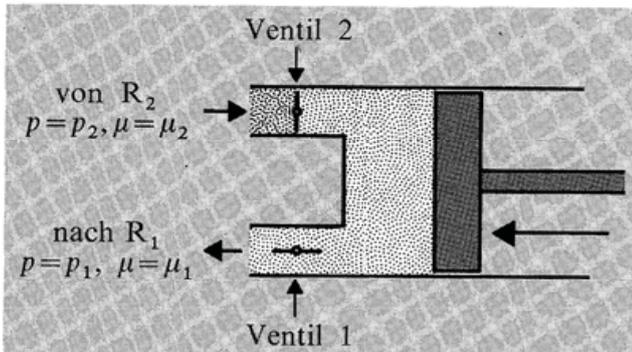


Abb. 1 Eine Maschine, die chemische Energie in Kompressionsenergie umwandelt. Eine Flüssigkeit oder ein Gas strömt vom Reservoir R_2 (hoher Druck) durch die Maschine hindurch ins Reservoir R_1 (niedriger Druck).

Die Maschine ist in Abb. 1, ihr μ - n Diagramm und p - V -Diagramm sind in Abb. 2 dargestellt. Der Kreisprozeß läuft in 4 Schritten ab. Im 1. Schritt ist das Ventil 2 geöffnet; es wird Wasser oder irgendeine andere inkompressible Flüssigkeit aus dem Reservoir R_2 aufgenommen. Im zweiten sind beide Ventile geschlossen, und das Wasser wird auf den Druck p_1 entspannt. Im dritten Schritt wird es bei geöffnetem Ventil 1 an das Reservoir R_1 abgegeben. Im vierten Schritt wird das Volumen 0 m^3 vom Druck p_1 auf p_2 komprimiert. Dazu braucht man natürlich nichts zu tun.

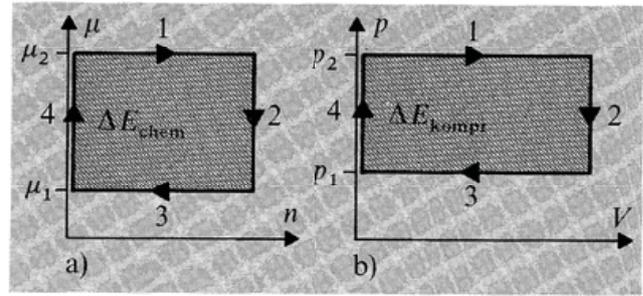


Abb. 2 Der Zusammenhang (a) zwischen chemischem Potential μ und Menge n und (b) zwischen Druck p und Volumen V bei der Maschine der Abb. 1, wenn diese mit einer Flüssigkeit betrieben wird.

Sowohl im μ - n -Diagramm als auch im p - V -Diagramm wird der Prozeß durch ein Rechteck beschrieben. Die eingeschlossene Fläche im μ - n -Diagramm stellt die aufgenommene chemische Energie ΔE_{chem} , die im p - V -Diagramm die abgegebene Kompressionsenergie ΔE_{kompr} dar. Wegen des Energiesatzes sind beide Flächen gleich groß. Da die Flächen Rechtecke sind, gilt

$$[\mu(p_2) - \mu(p_1)]n = (p_2 - p_1)V,$$

oder

$$\mu(p_2) - \mu(p_1) = (p_2 - p_1)v, \quad (3)$$

wobei $v = V/n$ das Volumen/Menge, kurz das „Molvolumen“, ist. Wir führen nun noch die folgende Umbenennung durch:

$$p_1 = p_0 \quad \text{und} \quad p_2 = p$$

und addieren $\mu(p_1)$ auf beiden Seiten von Gl.(3):

$$\mu(p) = (p - p_0)v + \mu(p_0) \quad \text{für Flüssigkeiten.} \quad (4)$$

Wir haben damit einen Ausdruck für das chemische Potential einer inkompressiblen Flüssigkeit als Funktion des Druckes gewonnen. Genauer gesagt können wir damit Änderungen des chemischen Potentials $\mu(p) - \mu(p_0)$ berechnen, nicht aber den Absolutwert von μ . Wir sind damit in derselben Lage wie beim elektrischen Potential, dessen Absolutwert man auch nicht kennt. Seinen Nullpunkt setzt man gewöhnlich willkürlich fest.

Bisher könnte es so aussehen, als sei μ nur ein anderes Wort für den Druck. Der lineare Zusammenhang zwischen μ und p ist aber auf inkompressible Flüssigkeiten beschränkt. Wir werden im nächsten Abschnitt ein Beispiel kennenlernen, für das er nicht mehr gilt.

Die Preßluftmaschine

Wir wollen nun die zuvor beschriebene Maschine statt mit Wasser mit Preßluft, oder allgemeiner,

mit einem Gas betreiben. Im Reservoir R_2 befindet sich also Luft auf dem hohen Druck p_2 , während das Reservoir R_1 die Atmosphäre sei. An Abb. 1 ändert sich also nichts. Technische Realisierungen dieser Maschine findet man z.B. in alten preßluftgetriebenen Bergwerkslokomotiven, beim Preßlufthammer oder, in umgekehrter Form, bei jeder Luftpumpe und jedem Kompressor. Allerdings laufen diese Maschinen alle so schnell, daß die Prozesse isentrop sind, d.h., daß die Energieform Wärme an der Energiebilanz nicht beteiligt ist. Wir wollen unsere 4-Takt-Maschine der Abb. 1 aber *isotherm* laufen lassen. Das bedeutet, daß sie beim 2. Schritt so langsam läuft, daß Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden kann. Die zugehörigen μ - n - und p - V -Diagramme sind in Abb. 3 dargestellt. Das μ - n -Diagramm ist wegen der einfachen Prozeßführung nach wie vor ein Rechteck. Im p - V -Diagramm ist der zweite Schritt wegen $pV = nRT$ eine Hyperbel.

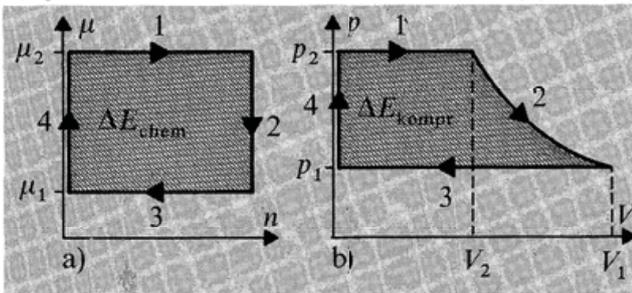


Abb. 3 Der Zusammenhang (a) zwischen chemischem Potential μ und Menge n und (b) zwischen Druck p und Volumen V bei der Maschine der Abb. 1, wenn diese mit einem Gas betrieben wird.

Mit Hilfe dieser Maschine können wir das chemische Potential als Funktion des Drucks für Gase berechnen, und zwar wieder durch Gleichsetzen der Flächen des μ - n - und des p - V -Diagramms.

Die Berechnung der Fläche ΔE_{kompr} im p - V -Diagramm, d.h. des Wertes der abgegebenen Energie, ist diesmal etwas komplizierter. Wir schreiben ΔE_{kompr} zunächst als Summe der Flächen unter den 3 Kurvenstücken der Abb. 3b:

$$\Delta E_{\text{kompr}} = p_2 V_2 + \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV - p_1 V_1.$$

Da n und T im 1. und 3. Schritt gleich groß sind, ist

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Also ist

$$\Delta E_{\text{kompr}} = \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV.$$

Mit $p(V) = nRT/V$ wird

$$\Delta E_{\text{kompr}} = nRT \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

und mit $p_1 V_1 = p_2 V_2$

$$\Delta E_{\text{kompr}} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Die aufgenommene Energie ΔE_{chem} ist, wie vorher,

$$\Delta E_{\text{chem}} = [\mu(p_2) - \mu(p_1)] n.$$

Durch Gleichsetzen von ΔE_{chem} und ΔE_{kompr} entsteht

$$\mu(p_2) - \mu(p_1) = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

und mit der Umbenennung $p_2 = p$ und $p_1 = p_0$

$$\mu(p) = RT \ln \frac{p}{p_0} + \mu(p_0) \quad \text{bei } T = \text{const.} \\ \text{für Gase.}$$

An diesem Ausdruck wird deutlich, daß μ nicht einfach ein anderes Maß für den Druck ist. Da μ der „Antrieb“ für den Mengenstrom ist, kann p nicht das richtige Maß für diesen Antrieb sein. Außerdem hängt μ außer vom Druck noch von der Temperatur ab. Auf die Temperaturabhängigkeit kommen wir noch zu sprechen.

Ein osmotischer Energiewandler

Wir betrachten wieder eine Maschine, die so gebaut ist wie die beiden bereits behandelten, nur ist die Arbeitssubstanz diesmal ein in Wasser gelöster Stoff, etwa ein Salz. Im Reservoir R_1 befindet sich eine Lösung der Mengendichte oder Konzentration c_1 , im Reservoir R_2 eine Lösung der Konzentration $c_2 > c_1$. Beide Lösungen haben denselben Gesamtdruck.

Die Werte des osmotischen Drucks des Salzes dagegen sind verschieden. Man erhält sie mit der Gasgleichung aus der Konzentration $c = n/V$:

$$p = \frac{nRT}{V} = cRT.$$

Das Lösungsmittel soll nur die Rolle des Trägers der Arbeitssubstanz spielen. Daher muß der Kolben der Maschine nur für Wasser, nicht dagegen für Salz durchlässig sein, Abb. 4.

Die Prozeßführung ist dieselbe wie bei den beiden bereits besprochenen Maschinen. Im ersten Schritt ist Ventil 2 geöffnet, der Kolben bewegt sich nach

rechts und es diffundiert Salz in den Zylinder hinein. Im zweiten Schritt sind beide Ventile geschlossen, das Salz expandiert bis es die Konzentration c_1 erreicht hat. Im dritten Schritt wird das Salz bei geöffnetem Ventil 1 in das Reservoir R_1 hinausgeschoben.

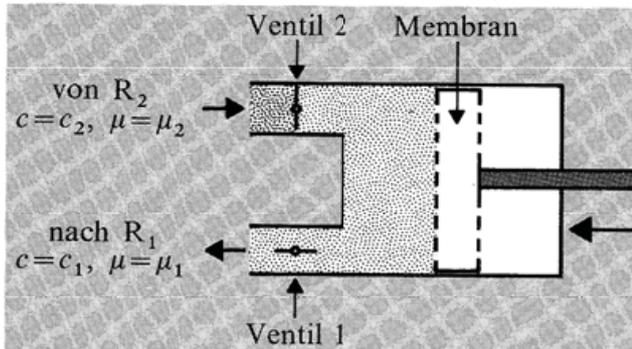


Abb. 4 Eine osmotische Kraftmaschine. Die gelöste Substanz diffundiert vom Reservoir R_2 (hohe Konzentration) durch die Maschine hindurch ins Reservoir R_1 (niedrige Konzentration).

Da sich das gelöste Salz wie ein Gas verhält, sieht nicht nur das μ - n -, sondern auch das p - V -Diagramm genau so aus wie bei der Preßluftmaschine. Der Gang der Berechnung des chemischen Potentials ist demzufolge ebenfalls identisch mit dem im vorigen Abschnitt und man erhält:

$$\mu(p) = RT \ln \frac{p}{p_0} + \mu(p_0)$$

oder, da $p = RTc$, als Funktion der Konzentration:

$$\mu(c) = RT \ln \frac{c}{c_0} + \mu(c_0) \quad \text{bei } T = \text{const.} \\ \text{für gelöste Stoffe}$$

Diese Maschine hat als „Kraftmaschine“ kein technisches Analogon. Eine solche Maschine könnte nur sehr langsam laufen, weil das Wasser durch die Membran des Kolbens nicht hindurchströmt, sondern diffundiert. Könnte man eine gut funktionierende Maschine dieser Art bauen, so ließe sich viel Energie dadurch gewinnen, daß man das Süßwasser eines Flusses über diese Maschine ins Meer laufen ließe. Ein entsprechendes Kraftwerk an der Rheinmündung würde etwa 2 GW liefern (siehe Abschnitt 5, Aufgabe 3). Dieser Energiestrom ist von derselben Größenordnung, wie der, den man mit Flußwasserkraftwerken dem Rhein maximal entziehen könnte.

Die Umkehrung dieser Maschine dagegen wird technisch verwendet, und zwar zur Meerwasserentsalzung. Salzwasser wird mit hohem Druck gegen Membranen gepreßt, die Wasser, aber kein Salz

durchlassen. Allerdings arbeiten diese Anlagen stark irreversibel.

In der Natur kommen solche „Maschinen“ an vielen Stellen vor, nämlich in den Zellen der Lebewesen.

Eine andere Version des osmotischen Energiewandlers

Das Resultat des Funktionierens der eben beschriebenen Maschine ist die Abnahme der Salzkonzentration der Lösung in Reservoir R_2 und die Zunahme der Salzkonzentration der Lösung in Reservoir R_1 . Das geschieht, indem die Maschine Salz nach R_2 nach R_1 transportiert. Man kann dasselbe Ergebnis aber auch dadurch erreichen, daß man Lösungsmittel von R_1 nach R_2 transportiert. Eine Maschine, die das bewerkstelligt, ist in Abb. 5 dargestellt. Der Kolben ist diesmal sowohl für Salz als auch für Wasser undurchlässig. Dagegen befinden sich in den beiden Zuleitungen Membranen, die nur für Wasser, nicht aber für Salz durchlässig sind. Im Zylinder befindet sich reines Wasser.

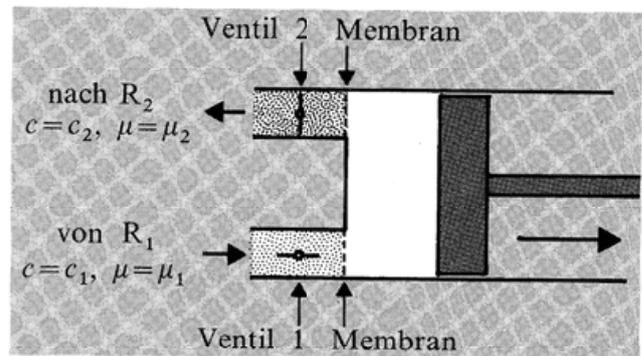


Abb. 5 Andere Version einer osmotischen Kraftmaschine. Das Lösungsmittel strömt vom Reservoir R_1 (niedrige Konzentration) durch die Maschine hindurch ins Reservoir R_2 (hohe Konzentration).

Die Diagramme sind identisch mit denen der zuerst beschriebenen Maschine (Wasserturbine), Abb. 2. Auch diese Maschine kann zur Berechnung eines chemischen Potentials benutzt werden, nämlich des chemischen Potentials des Wassers als Funktion der Konzentration des gelösten Salzes. Da beide Diagramme Rechtecke sind, ist:

$$[\mu(p_2) - \mu(p_1)] n = (p_2 - p_1) V.$$

Daraus folgt wieder

$$\mu(p) = (p - p_0) v + \mu(p_0)$$

und mit $p = RTc$

$$\mu(c) = (c - c_0) RTv + \mu(c_0) \quad \text{für Lösungsmittel.}$$

Diese Berechnung ist nicht zu unterscheiden von der, die wir bei der Wasserturbine angestellt hatten. Tatsächlich merkt auch die Maschine der Abb. 5 gar nichts davon, ob sie an 2 Reservoirs mit unterschiedlicher Salzkonzentration und gleichem Gesamtdruck oder an 2 Reservoirs ohne Salz mit Wasser unterschiedlichen Druckes angeschlossen ist. Das Salz in der Anordnung der Abb. 5 spielt nur die Rolle, in den Reservoirs verschiedene Partialdrücke des Wasser bei demselben Gesamtdruck zu erzeugen.

Wärmetauscher

Die Maschine, die wir in diesem Abschnitt untersuchen werden, verwandelt chemische Energie μdn nicht, wie bisher, in Kompressionsenergie $-p dV$, sondern in Wärme $T dS$. Genauso wie wir mit Hilfe der bisher betrachteten Maschinen das chemische Potential als Funktion der intensiven Variable p angegeben haben, können wir nun μ als Funktion der intensiven Variable T berechnen.

Die folgenden Überlegungen zeigen einerseits, wie nützlich und verallgemeinerungsfähig die Betrachtung von Maschinen ist. Andererseits werden wir aber sehen, daß sich die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials nicht für die Behandlung im Physikunterricht der Schule eignet.

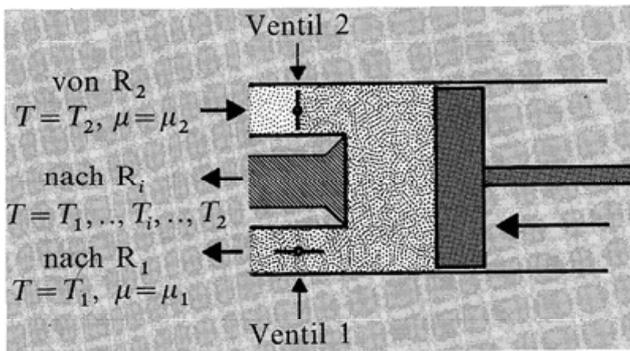


Abb. 6 Eine Maschine, die dasselbe leistet wie ein Wärmetauscher. Ein Gas strömt vom Reservoir R_2 (hohe Temperatur) durch die Maschine hindurch ins Reservoir R_1 (niedrige Temperatur). Dabei gibt es Entropie an Wärmereservoirs auf den Temperaturen $T_1, \dots, T_i, \dots, T_2$ ab.

Die Maschine ist in Abb. 6 dargestellt. Wie die Preßluftmaschine überführt sie Gas von einem Reservoir R_2 in ein Reservoir R_1 . Diesmal sind aber die Drucke der Reservoirs gleich, dagegen sind die Temperaturen unterschiedlich: $T_2 > T_1$. Der Zylinder der Maschine kann außerdem Wärme reversibel an Wärmereservoirs abgeben, und zwar bei allen Temperaturen T_i zwischen T_2 und T_1 . An den Pro-

zessen dieser Maschine ist also außer den Energieformen $-p dV$ und μdn noch Wärme $T dS$ beteiligt.

Zur Beschreibung der Funktionsweise betrachten wir die drei entsprechenden Diagramme, Abb. 7. Die Maschine nimmt im ersten Schritt Gas und damit Menge *und* Entropie aus R_2 auf. Im zweiten Schritt sind beide Ventile geschlossen, und das Gas gibt bei konstantem Druck Wärme, und damit Entropie, an die Wärmereservoirs R_i ab, bis seine Temperatur den Wert T_1 erreicht hat. Dabei nimmt sein Volumen ab, der Kolben wird also nach links verschoben. Im dritten Schritt ist das Ventil 1 geöffnet, und das Gas wird zusammen mit seiner Entropie und seiner Menge an das Reservoir R_1 abgegeben.

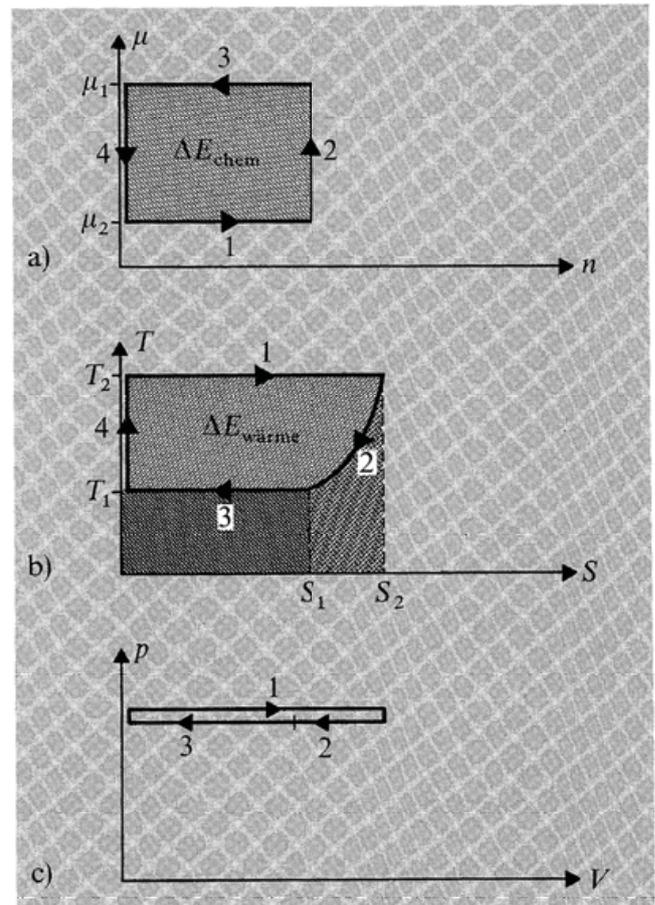


Abb. 7 Der Zusammenhang zwischen μ und n , zwischen T und S und zwischen p und V für die in Abb. 6 dargestellte Maschine. Der Flächeninhalt im p - V -Diagramm ist Null. Die drei Gebiete unterschiedlicher Schraffur im T - S -Diagramm stellen die drei Terme in den Gleichungen (7) und (8) dar.

Da der Druck bei dem ganzen Kreisprozeß konstant geblieben ist, ist der Flächeninhalt im p - V -Diagramm Null. Zur Energiebilanz trägt keine Kompressionsenergie bei. Das Resultat dieses Zyklus besteht darin, daß eine bestimmte Gasmenge abgekühlt wurde, die an den Zylinder angeschlosse-

nen Wärmereservoir dagegen Wärme aufgenommen haben. Die Maschine hat also dasselbe gemacht wie ein Wärmetauscher.

Da der Prozeß im μ - n -Diagramm durch ein Rechteck beschrieben wird, können wir wieder das chemische Potential berechnen, diesmal als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck.

Der Flächeninhalt ΔE_{chem} im μ - n -Diagramm muß gleich dem Flächeninhalt $\Delta E_{\text{Wärme}}$ im T - S -Diagramm sein. Wir wollen zuerst $\Delta E_{\text{Wärme}}$ berechnen. Dazu brauchen wir die Entropie des Gases als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck. Wir gehen aus von

$$n c_p = T \frac{dS(T, p)}{dT}.$$

Hier ist c_p die molare spezifische Wärme bei konstantem Druck. Daraus folgt

$$dS(T, p) = n c_p \frac{dT}{T} \quad \text{bei } p = \text{const.} \quad (5)$$

Integration ergibt

$$S(T, p) = n c_p \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = n c_p \ln \frac{T}{T_0} + S(T_0, p). \quad (6)$$

Wir können nun die Fläche im T - S -Diagramm berechnen (Abb. 7b):

$$\Delta E_{\text{Wärme}} = T_2 S_2 - T_1 S_1 - \int_{S_1}^{S_2} T dS. \quad (7)$$

Wir wählen als Bezugstemperatur in (6) $T_0 = T_1$. Damit wird der erste Term auf der rechten Seite von (7)

$$T_2 S_2 = T_2 \left(S_1 + n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

Den zweiten Term lassen wir unverändert, da er die Entropie bei der Bezugstemperatur T_1 enthält, und der dritte Term ist unter Verwendung von (5) leicht zu berechnen:

$$\int_{S_1}^{S_2} T dS = n c_p \int_{T_1}^{T_2} dT = n c_p (T_2 - T_1).$$

Damit wird

$$\Delta E_{\text{Wärme}} = T_2 \left(S_1 + n c_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right) - T_1 S_1 - n c_p (T_2 - T_1). \quad (8)$$

Dieser Ausdruck ist gleich ΔE_{chem} , der Fläche $[\mu(T_2) - \mu(T_1)] n$ im μ - n -Diagramm. Nach Umbenennung $T_2 = T$, $T_1 = T_0$ und $S_1 = S(T_0)$ folgt

$$\mu(T) = T \left(\frac{S(T_0)}{n} + c_p \ln \frac{T}{T_0} \right) - T_0 \frac{S(T_0)}{n} - c_p (T - T_0) + \mu(T_0) \quad (9)$$

bei $p = \text{const.}$ für Gase.

Was uns hier die Rechnung ohne viel Nachdenken geliefert hat, ist allerdings nicht leicht zu durchschauen. Das liegt daran, daß Eingang und Ausgang der Energie bei dieser Maschine nicht mehr so sauber getrennt sind, wie bei den vorher behandelten Maschinen. Wärme, und damit Entropie, wird nämlich nicht nur an die Reservoir R_i abgegeben. Auch das Gas transportiert Entropie. Da diese von der Maschine auf einer anderen Temperatur aufgenommen als abgegeben wird, spielt sie bei der Wärmebilanz eine Rolle.

Der erste Term der rechten Seite von (7) und (8) stellt die Wärme dar, die mit dem Gas in die Maschine hineinströmt, und der zweite Term gibt die Wärme an, die die Maschine mit dem Gas wieder verläßt. Allein der dritte Term stellt die Wärme dar, die ohne Gas und ohne Menge an die Reservoir R_i abgegeben wird. Diese 3 Anteile sind in Abb. 7b durch unterschiedliche Schraffur hervorgehoben.

Wir erkennen nun den Grund dafür, daß (8), und damit die Formel (9) für das chemische Potential so kompliziert sind: Es liegt daran, daß an den Mengenstrom des Gases ein Entropiestrom gekoppelt ist. Bereits bei der Diskussion eines Meßgerätes für das chemische Potential in Abschnitt 3 hatte sich diese Kopplung als Schwierigkeit erwiesen.

Die Vorstellung eines Mengenstroms ohne Entropiestrom ist übrigens keineswegs absurd. Dieser Fall ist in der Natur sogar realisiert: Supraflüssiges Helium kann durch extrem feine Kapillaren als Mengenstrom ohne Entropie hindurchfließen, d.h. seine Entropie vor diesen Kapillaren zurücklassen.

Die Maschine, die wir zuletzt diskutiert haben, ist für eine Behandlung im Schulunterricht sicher zu kompliziert. Außerdem würde sie natürlich die Kenntnis der Entropie voraussetzen.

5. Aufgaben mit Lösungen

Um Vertrauen zu einer neuen physikalischen Größe zu gewinnen, ist es wichtig, rechnerisch mit der Größe umzugehen und eine Vorstellung von der Größenordnung ihrer Werte zu bekommen.

Daher geben wir einige Beispiele für Aufgaben mit Lösungen, zu deren Bearbeitung man mit dem chemischen Potential operieren muß.

1. Ein Preßlufthammer entnimmt aus einem Preßluftreservoir, in dem ein Druck von 10 bar herrscht, 20 mol Luft. Berechne den Unterschied des chemischen Potentials zwischen Reservoir und Atmosphäre! Wieviel (chemische) Energie wird dabei umgesetzt?

Lösung:

$$\begin{aligned} n &= 20 \text{ mol} \\ p_2 &= 10 \text{ bar} \\ p_1 &= \text{Atmosphärendruck} = 1 \text{ bar} \\ T &= 300 \text{ K} \\ R &= 8,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln 10 \\ &= 8,3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot 2,3 = 5,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E &= (\mu_2 - \mu_1) n = \Delta\mu \cdot n \\ &= 5,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 20 \text{ mol} = 114 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. In einem Luft- und in einem Wasserreservoir soll ein konstanter Druck von 10 bar herrschen. Vergleiche die Energie, die abgegeben wird, wenn 1 mol Luft und 1 mol Wasser auf Atmosphärendruck gebracht werden! Berechne dazu die Differenzen der chemischen Potentiale!

Lösung:

a) Luft

$$p_2 = 10 \text{ bar} \quad p_1 = 1 \text{ bar}, \quad n = 1 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= RT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= 8,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K} \cdot \ln 10 = 5,7 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$E = \Delta\mu \cdot 1 \text{ mol} = 5,7 \cdot 10^3 \text{ J}$$

b) Wasser

$$p_2 = 10 \text{ bar} \quad p_1 = 1 \text{ bar} \quad n = 1 \text{ mol}$$

$$\Delta\mu = \Delta p \cdot \frac{V}{n} = 9 \text{ bar} \cdot 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 1,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$E = \Delta\mu \cdot 1 \text{ mol} = 1,6 \text{ J}$$

1 mol Luft liefert also 3500mal mehr Energie als 1 mol Wasser.

3. An der Mündung eines Flusses soll ein Kraftwerk errichtet werden, das den Unterschied der Energie zwischen Salzwasser und Süßwasser ausnutzt. Im Fluß fließen 2000 m³/s. Die Konzentration des Salzes (Kochsalz) im Meerwasser beträgt 0,5 mol/l, im Flußwasser ist sie Null. Welchen Energiestrom kann das Kraftwerk maximal abgeben?

Lösung:

Wir benutzen zur Berechnung die auf Seite 63 beschriebene Variante des osmotischen Energiewandlers. Die zuerst beschriebene Maschine ist ungeeignet, denn sie bewirkt einen Salzstrom vom Meer

zum Fluß. Wir wollen aber einen Süßwasserstrom vom Fluß ins Meer.

$$\frac{V}{t} = 2000 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Mit } \frac{V}{n} = \frac{18 \text{ cm}^3}{\text{mol}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{l}}{\text{mol}} \text{ wird}$$

$$\frac{n}{t} = 1,11 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

$$\frac{E}{t} = \Delta\mu \cdot \frac{n}{t}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \Delta c \cdot R \cdot T \cdot v \\ &= 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 8,3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K} \cdot 1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{l}}{\text{mol}} \\ &= 22,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\frac{E}{t} = 22,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot 1,11 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{s}} = 2,5 \cdot 10^9 \frac{\text{J}}{\text{s}} = 2500 \text{ MW}$$

6. Schlußbemerkungen

Die Betrachtungen des 2. und 3. Abschnitts haben gezeigt, daß das chemische Potential zwar eine wichtige physikalische Größe ist, daß seine Einführung aber zunächst schwieriger erscheint als die anderer intensiver Größen. In Abschnitt 4 wurde ein Weg für die Einführung von μ vorgeschlagen, der sich die Betrachtung von Maschinen zunutze macht. Geht man diesen Weg, so braucht man für die Berechnung des chemischen Potentials von Flüssigkeiten als Funktion des Druckes oder der Konzentration eines gelösten Stoffes nur die 4 Grundrechenarten. Die Berechnung des chemischen Potentials von Gasen und gelösten Substanzen erfordert die Lösung des Integrals $\int \frac{dx}{x}$, kann also in Klasse 12 oder 13 erfolgen.

Der vorgeschlagene Weg hat den Vorteil, daß er verallgemeinerungsfähig ist. Er wird vor allem das Verständnis von Maschinen erleichtern, bei denen die Entropie eine Rolle spielt, etwa der *Carnot-Maschine*.

Literatur

- [1] F. Herrmann: „Energie und Energieformen“, K. z. P. (Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts), Heft 1, S. 7
- [2] F. Herrmann: „Entropie in der Schule“, K. z. P., Heft 1, S. 29
- [3] G. Falk: „Eine Einführung der Entropie – Thema eines Leistungskurses“, K. z. P., Heft 1, S. 37

Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht

1. Einleitung

Die allgemeine Thermodynamik umfaßt als Teilgebiet die sogenannte chemische Thermodynamik, die man als Lehre von den „Triebkräften“ stofflicher Veränderungen betrachten kann. Was dieses Gebiet für den Physiker und Chemiker wertvoll macht, aber auch für Biologen und andere Naturwissenschaftler, ist die Vielfalt ihrer Anwendungen. Sie erlaubt es, grundsätzlich vorzuberechnen,

- ob eine ins Auge gefaßte chemische Umsetzung überhaupt möglich ist,
- welche Ausbeuten hierbei zu erwarten sind,
- welchen Einfluß eine Druck-, Temperatur-, Konzentrationsänderung auf den Reaktionsablauf haben,
- wie stark sich das Reaktionsgemisch erwärmt oder abkühlt, ausdehnt oder zusammenzieht.

Keineswegs ist die chemische Thermodynamik nur auf chemische Reaktionen beschränkt. Sie ist im Prinzip auf alle Vorgänge anwendbar, bei denen Stoffe oder „Teilchensorten“ (Ionen, Elektronen, Assoziate, Fehlstellen u.ä.) ausgetauscht, verfrachtet, umgewandelt oder umgesetzt werden. Mit ihrer Hilfe lassen sich, sofern die nötigen Daten verfügbar sind, so verschiedenartige Aufgaben behandeln wie die Berechnung der

- Energielieferung einer Wassermühle,
- Dichteverteilung in der Atmosphäre,
- Schmelz- und Siedetemperatur einer Substanz,
- Löslichkeit eines Stoffes in irgendeinem Lösungsmittel,
- Gestalt eines Zustandsdiagramms,
- Fehlstellenhäufigkeit in einem Kristall,
- Kontaktspannungen zwischen verschiedenen elektrischen Leitern

und vieles andere mehr. Auch bei der Erörterung von Diffusions- oder Adsorptionsvorgängen, des Stoffwechsels und Stofftransports in lebenden Zellen, bei der Materieumwandlung im Sterninnern und in Kernreaktoren kann sie nützliche Dienste leisten.

Im Gegensatz zu ihrem Ruf sind dabei die Hilfsmittel, die zur Beschreibung der aufgezählten Erscheinungen *wirklich* nötig sind, keineswegs sonderlich schwierig, sondern gerade in den für die Anwendung interessantesten Teilen ausgesprochen einfach. Daß die chemische Thermodynamik wie die Thermodynamik überhaupt bisher dennoch keinen Eingang in den Schulunterricht gefunden hat, kann man dem Umstand zuschreiben, daß gewisse Herleitungen direkt oder indirekt den Entropiebegriff voraussetzen, der als sehr schwierig gilt. Ob diese Einschätzung zu Recht oder zu Unrecht besteht, sei dahingestellt. Wichtig ist im Augenblick nur die Feststellung, daß man den Entropiebegriff umgehen kann, wenn man von geeignet gewählten Grundannahmen über das Verhalten der Stoffe ausgeht. Diese Annahmen sind aus den thermodynamischen Hauptsätzen begründbar, sie sind aber auch als solche für den Schüler leicht einzusehen, so daß man zunächst auf eine Herleitung verzichten kann. Dadurch gelingt es, chemische Thermodynamik und Wärmelehre weitgehend zu entkoppeln, so daß z.B. die für chemische Fragen nützlichsten Hilfsmittel bereits vorhanden sind, bevor im Physikunterricht die sonst notwendigen Grundlagen dafür geschaffen worden sind.

Sobald ein Schüler begriffen hat, daß es verschiedene Stoffe gibt, die sich ineinander umwandeln können, und so etwas ähnliches wie eine Reaktionsgleichung in Worten niederschreiben oder auch nur lesen kann, könnte er im Prinzip auch entscheiden, und zwar auf wissenschaftlich korrekte und zugleich für ihn verständliche Weise, ob die formulierte Umsetzung möglich ist oder nicht. Dazu braucht er nichts an Physik, und an Mathematik braucht er nicht mehr, als addieren zu können. Er wäre z.B. in der Lage, anhand noch für ihn geeignet aufzubereiteter thermodynamischer Daten festzustellen, ob weißer oder roter Phosphor die beständigere Zustandsform ist, ob Silber sich mit Luftsauerstoff verbinden kann oder ob sich Salzsäuregas aus Kochsalz und Schwefelsäure herstellen läßt, noch ehe er die chemischen Formeln der Stoffe kennt!

Aber auch die nächst schwierigeren Begriffe lassen sich so plausibel einfügen, daß ein Schüler der Mittelstufe damit noch keine ernsten Probleme haben dürfte. Auf diesem Niveau könnte er z.B. den

Sprengdruck von gefrierendem Wasser in einer Felsspalte oder die Zersetzungstemperatur des Quecksilberoxids näherungsweise berechnen, oder er könnte entscheiden, ob sich NO in einem Lichtbogen aus N_2 und O_2 bilden kann. Das dazu notwendige Datenmaterial ist bescheiden, die mathematischen Anforderungen beschränken sich auf lineare Gleichungen mit einer Unbekannten und die vier Grundrechenarten. Auch die Dampfdrucksenkung, Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen lassen sich auf diesem Niveau bereits thermodynamisch verstehen und ohne verwickelte Überlegungen berechnen.

Erst wenn man das Massenwirkungsgesetz herleiten möchte, die Konzentrationsabhängigkeit für das Elektrodenpotential begründen oder die Dampfdruckkurve eines Stoffs berechnen will, wäre es nützlich, wenn auch nicht notwendig, Logarithmus und Exponentialfunktion zur Verfügung zu haben. Einen solchen Lehrstoff würde man also, wenn die Zeit überhaupt dafür reicht, erst in der Sekundarstufe II vorsehen. Das, worauf es hier ankommt, ist die Feststellung, daß Aufgaben dieser Art das Denk- und Vorstellungsvermögen eines Schülers nicht zu überschreiten brauchen. Ob man derartige Aufgaben in der Schule behandeln will, ist eine gesonderte Frage. Hier soll vor allem gezeigt werden, daß es möglich ist, unmittelbar in das Zentrum der chemischen Thermodynamik vorzudringen, ohne all die gelehrten Bildungen und Begriffe zu kennen, die man sonst für unumgänglich hält.

2. Die Grundannahmen

Den Schlüssel zum Verständnis bildet eine von *W. Gibbs* um 1873 eingeführte Größe, das *chemische Potential* μ . Diese Größe ist für jeden Stoff definierbar und kennzeichnet dessen thermodynamisches Verhalten. Sie wird häufig nur für die Komponenten von Mischphasen erklärt, und zwar meist als partielle Ableitung der freien Enthalpie G nach den Stoffmengen. Diese Definition läßt weder die grundlegende Bedeutung dieser Größe erkennen noch ihre einfachen und anschaulichen Eigenschaften. Die beiden vorangegangenen Aufsätze haben gezeigt, daß es einfacherere und mathematisch durchsichtigerere Definitionsweisen gibt, doch setzen sie gewisse physikalische Vorkenntnisse voraus. Genau das aber muß man vermeiden, wenn man die Vorteile, die die chemische Thermodynamik bietet, von Anfang an etwa im Chemieunterricht nutzen will.

Ein Verfahren, das sich hier anbietet und das auch bei der Einführung anderer physikalischer Größen verwendet wird, ist, das chemische Potential durch seine Eigenschaften zu kennzeichnen. Die wesentlichen Merkmale können in wenigen, als solche verständlichen Sätzen zusammengefaßt werden. Wir wollen sie hier einem noch zu besprechenden Einstieg vorwegnehmen, um von vornherein das Ziel vor Augen zu haben, das wir ansteuern.

(a) Die Neigung eines Stoffs A

- sich mit irgendwelchen anderen Substanzen umzusetzen,
- sich in irgendeine andere Zustandsform umzuwandeln,
- an einen anderen Ort abzuwandern,

läßt sich zahlenmäßig durch eine einzige Größe, die wir mit μ_A bezeichnen wollen, ausdrücken.

(b) Die Stärke dieser Neigung, also der Wert von μ_A , wird durch die Art des Stoffs, aber auch durch den Zustand des Materiebereichs bestimmt, in dem sich der Stoff befindet.

(c) Eine Umsetzung, Umwandlung oder Abwanderung eines Stoffs A ist freiwillig möglich, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, d.h.

- bei einer Umsetzung, wenn die Summe der μ -Werte aller Ausgangsstoffe größer ist als die aller Endstoffe,
- bei einer Umwandlung, wenn μ_A in der Ausgangsform von A einen größeren Wert hat als in der Endform,
- beim Stofftransport, wenn μ_A am Startort größer ist als am Zielort.

Zur thermodynamischen Begründung dieser Sätze einige Anmerkungen:

Die Aussage (c), zunächst beschränkt auf den Fall einer Reaktion, etwa



ergibt sich unmittelbar daraus, daß sich die Affinität A der Umsetzung in der Form

$$A = (\mu_B + \mu_C + \dots) - (\mu_D + \mu_E + \dots)$$

darstellen läßt. A ist positiv, d.h. die Reaktion freiwillig möglich, wenn, wie behauptet,

$$\sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}} > \sum \mu_{\text{Endstoffe}}$$

Dabei denken wir uns einen Stoff mit einer (ganzzahligen) Stöchiometriezahl $\neq 1$ entsprechend vielfach als gleichen Summanden in der Reaktionsgleichung aufgeführt.

Die Umwandlung in eine andere Zustandsform $A' \rightarrow A''$ oder die Abwanderung eines Stoffs $A_{\text{am Start}} \rightarrow A_{\text{am Ziel}}$ lassen sich als spezielle Reaktionen auffassen, so daß (c) auch für diese Fälle gilt. Die Aussage (b) besagt lediglich, daß das chemische Potential Zustandsfunktion ist, was ebenfalls zutrifft. Satz (a) schließlich behauptet für einen betrachteten Stoff A in Einklang mit der Thermodynamik, daß dessen chemisches Potential existiert und dieses sowohl das reaktive als auch das diffusive Verhalten des Stoffs bestimmt.

Begrifflich fällt auf, daß die Größe μ nicht wie sonst als eine stoffmengenbezogene Energie auftritt, sondern als Maß für eine „Neigung“, eine „Kraft“ oder, sagen wir, für einen „Trieb“, um nicht ein schon vergebenes Wort zu benutzen. Wie in der Mechanik Gleichgewicht herrscht, wenn sich die Kräfte gegenseitig wegheben, so ist in der chemischen Thermodynamik Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht, daß sich die „Trieb“ kompensieren.

Die Sätze (a), (b), (c) spielen hier die Rolle von Grundannahmen. Die Anwendung auf konkrete Fälle setzt voraus, daß die μ -Werte zahlenmäßig bekannt sind. Unsere Grundannahmen wären daher durch eine Meß- oder Berechnungsvorschrift zu ergänzen. Wir wollen diesen Weg jedoch nicht beschreiten, weil dies aufwendigere Überlegungen erfordert und wir uns damit vom Ziel eines möglichst einfachen Aufbaus entfernen würden. Vielmehr betrachten wir die μ -Werte im ersten Lernschritt als gegeben. Entsprechende Daten sind grundsätzlich verfügbar, eine Auswahl zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1 Chemische Potentiale (Normwerte)

Stoff	μ in kJ/mol
Eisen	0
Marmor	-1128
(Sand) Quarz	-805
Kochsalz	-384
Zucker	-1544
Wasser	-237
Schwefelsäure	-690
Azetylen	+209

Ehe wir uns praktischen Beispielen zuwenden, seien noch einige terminologische und methodische Fragen erörtert, insbesondere die Frage des Einstiegs, weil dies zugleich den Inhalt unserer Grundannahmen verdeutlicht.

3. Größennamen, Einheiten, Werte

Leider wird bei der Benennung von Größen und Begriffen und bei der Aufstellung von Bezeichnungsgrundsätzen oft die sprachliche Seite sehr stiefmütterlich behandelt. Die Folge sind vielfach recht umständliche Wortgebilde. Definiert man die Größe μ wie üblich als partielle Ableitung der freien Enthalpie, so lautet ihr folgerichtiger und häufig benutzter Name „partielle molare freie Enthalpie“. Für die von μ abgeleiteten Größen ergeben sich ebenso folgerichtig Namen wie „mittlere partielle molare freie Enthalpie“ oder „mittlere partielle molare freie Zusatzenthalpie“. Diese Beispiele machen deutlich, daß ein paar Gedanken mehr bei der Namenswahl sich bezahlt machen können.

Noch ein weiterer Gesichtspunkt ist zu beachten. Die Bezeichnung eines Begriffs ist zugleich eine wichtige Orientierungshilfe für dessen Bedeutung. Unter diesem Blickwinkel ist der genannte Name für μ undiskutabel, da er nur in einem Zusammenhang verständlich ist, der für die Schule bedeutungslos ist. Der Ausdruck *chemisches Potential*, lesbar als „reaktives Vermögen“ oder „chemische Kraft“, ist dagegen auch in der weiter oben erörterten Deutung als Maß für eine *Stärke* vertretbar. Leider ist er reichlich lang, um daraus die nötigen Zusammensetzungen bilden zu können, und das Grundwort Potential als Namensbestandteil einer Reihe anderer Begriffe ziemlich überlastet, so daß sich eine andere und kürzere Bezeichnung empfehlen würde.

Als zur Stoffmenge konjugierte Größe böte sich für μ der Name „Stoffstärke“ an. Da sich „Stärken“ von Säuren, Basen, Oxidations-, Reduktions-, Chlorierungs-, Acetylierungsmitteln usw. unmittelbar durch chemische Potentiale ausdrücken lassen, stünde eine solche Benennung nicht beziehungslos da, sondern wäre sprachlich und begrifflich in einen logischen Zusammenhang eingebettet.

Noch kürzer und der besprochenen Bedeutung noch besser angepaßt scheint der Name „Trieb“ als Verkürzung oder Grundwort der Ausdrücke *Triebkraft*, *Umsetzungstrieb*, *Umwandlungstrieb*, *Ausbreitungstrieb*, die sich aufdrängen, wenn man die Eigenschaften von μ sprachlich zu fassen und verständlich zu machen sucht. Der gelegentlich vorkommende, recht treffende Ausdruck *Antrieb* für die auf einer überholten Vorstellung beruhende Fachbezeichnung *Affinität* (wörtlich: Angrenzung, Verwandtschaft) erschiene in diesem Zusammenhang als natürliche Weiterbildung und sprachliche Stütze.

Für die Variable μ , gedeutet als mengenbezogene Energie, lautet die gesetzliche Einheit J/mol. Führt man μ jedoch als eine Art Grundgröße ein, von der sich verschiedene andere Größen ableiten, liegt es nahe, eine eigene Einheit zu verwenden, um zu umständliche Ausdrücke bei Wertangaben zu vermeiden. Dies hätte überdies den methodischen Vorzug, dem Schüler nicht gleich zu Beginn den Zusammenhang mit gegebenenfalls erst später einzuführenden Begriffen erklären zu müssen. Hier kann man auf einen Vorschlag *E. Wibergs*[1] zurückgreifen, der als Einheit des chemischen Potentials 1 Gibbs empfiehlt nach dem Namen des Schöpfers dieses Begriffs, wobei in Anpassung an das neue Einheitengesetz 1 Gibbs=1J/mol zu setzen wäre.

Ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, daß die Werte des chemischen Potentials meist negativ sind. Das ist der Fall, weil die Nullpunkte so gewählt sind, daß ihre Zahlenwerte möglichst eng mit den üblichen tabellierten thermodynamischen Daten zusammenhängen. Dadurch wird insbesondere (mit Ausnahme des Phosphors) für die stabilste Modifikation eines Elements bei 25 °C und normalem Luftdruck $\mu=0$. Da es im allgemeinen nur auf die Unterschiede des chemischen Potentials im Ausgangs- und Endzustand ankommt, spielt die absolute Höhe der Werte keine wesentliche Rolle. Wenn es aus irgendwelchen Gründen wünschenswert sein sollte, kann man durch andere Nullpunktswahl auch erreichen, daß alle Tabellenwerte positiv werden.

4. Das Umsetzungsbestreben der Stoffe

Wie schon gesagt, sind die Voraussetzungen, die die nützlichsten chemisch-thermodynamischen Verfahren erfordern, fast null. Es muß eine gewisse Vorstellung über die Existenz von Stoffen und deren Umwandlung ineinander vorhanden sein. Weder die chemische Formelsprache noch die Begriffe Element und Verbindung, Atom und Molekül, Molmasse und chemische Reaktion sind notwendig. Es genügt, wenn die Umwandlung der Stoffe zunächst durch Symbole wie

Eisen + Schwefel → Magnetkies,
 weißer Phosphor → roter Phosphor,
 Kalkstein → Brantkalk + Kohlensäuregas

beschrieben wird. Um in einem etwas späteren Stadium das wechselnde Mengenverhältnis der Reaktionspartner auszudrücken, könnte man sich für

die Belange der Thermodynamik mit Schreibweisen begnügen wie

Eisen + Schwefel + Schwefel → Eisenkies
 Kupfer + Sauerstoff → schwarzes Kupferoxid
 Kupfer + Kupfer + Sauerstoff → rotes Kupferoxid

Einen guten Anknüpfungspunkt, den Schüler schon im Anfangsunterricht auf die Neigung der Stoffe zur Umwandlung aufmerksam zu machen oder ihm eine solche Vorstellung nahelegen, ist die alltägliche Erfahrung, daß die uns umgebenden Dinge sich gestaltlich wie auch stofflich mehr oder weniger langsam verändern, verschleifen, verfallen, eine Fcststellung, die schon *Heraklit* in seinem berühmten Satz „*πάντα ῥετ*“ – alles fließt – zusammengefaßt hat. Neigt man zunächst dazu, äußere Einwirkungen als Antrieb der Veränderungen anzusehen, so weist die begrenzte Haltbarkeit selbst luft- und lichtdicht eingeschlossener Lebensmittel, Drogen, Arzneien und Reagenzien auf innere Ursachen hin, auf ein allgemeines Bestreben der Stoffe, sich zu verändern. Die Modifizierung auch reiner Stoffe, etwa das Verwittern von Soda und Glaubersalz, der langsame Übergang des monoklinen in den rhombischen Schwefel, des weißen in den roten Phosphor oder die Zersetzung und Umbildung vieler Chemikalien, wenn sie lange lagern, zeigt, daß nicht eine Wechselbeziehung zwischen Reaktionspartnern der Motor stofflicher Änderungen ist, sondern daß offenbar jedem einzelnen Stoff ein „Umwandlungstrieb“ zuzuschreiben ist.

Als Demonstrationsobjekt eignet sich z.B. das in fast jeder Chemikaliensammlung vorhandene Anilin, das beim längeren Lagern tiefbraun wird, während es in frisch destilliertem Zustand farblos ist (Abb. 1).

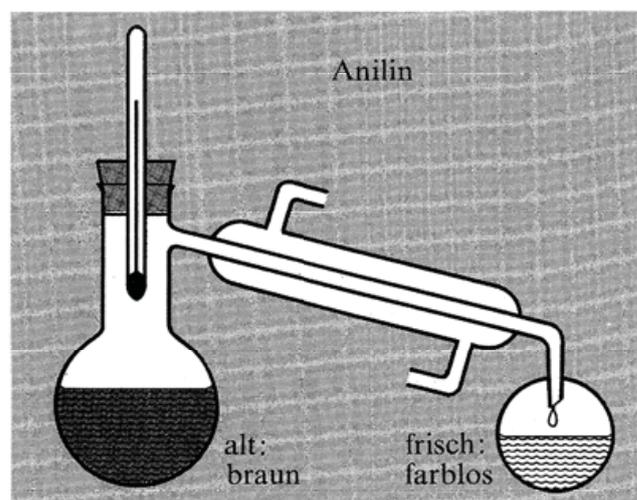


Abb. 1 Farbe von frischem und altem Anilin ($C_6H_5-NH_2$)

Ähnlich neigt das wasserlösliche und leicht flüchtige Äthanal (Acetaldehyd) beim Lagern dazu, in das mit Wasser nicht mehr mischbare viel höher siedende Trimere überzugehen, eine Veränderung, die sich leicht demonstrieren läßt (Abb. 2).

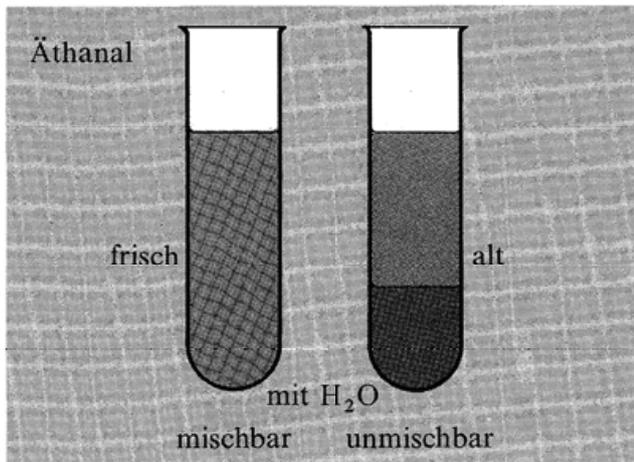


Abb. 2 Löslichkeit von frischem und altem Äthanal ($\text{CH}_3\text{-CHO}$)

Der Übergang des weißen in den roten Phosphor ist so zu verstehen, daß die weiße Zustandsform die stärkere Neigung besitzt, sich stofflich zu verändern, und dadurch die Bildung der roten Form gegen deren Neigung zur Umwandlung erzwingt. Ähnlich haben wir uns vorzustellen, daß sich Eisensulfid bildet, weil die Ausgangsstoffe Eisen und Schwefel zusammen eine stärkere Umwandlungstendenz besitzen als das Produkt FeS . Vergleicht man experimentell die Reaktion verschiedener Metallpulver mit Schwefel, etwa Magnesium, Zink, Eisen, Kupfer, Gold, wovon das erste Metall, Magnesium, mit Schwefel vermennt und gezündet, heftig explodiert und das letzte, Gold, praktisch nicht mehr reagiert, dann wird für den zuschauenden Schüler unmittelbar erkennbar, daß die angenommene Umwandlungsneigung bei den einzelnen Metallsulfiden ganz unterschiedlich ausgeprägt ist. Nach der Heftigkeit der Reaktion geurteilt, ergibt sich folgende Reihung:



Magnesiumsulfid entsteht offenbar am leichtesten, hat also den schwächsten Umsetzungstrieb, während Goldsulfid den relativ stärksten haben müßte, kaum noch niedriger als der der Ausgangsstoffe $\text{Au} + \text{S}$, da sich ja AuS nicht ohne weiteres bildet (ebenso wenig wie Au_2S oder Au_2S_3).

Mit der Einsicht, daß eine Umwandlung nicht von außen erzwungen wird, sondern auf einem eigenen Bestreben der Stoffe beruht, entsteht ganz von selbst das Bedürfnis nach einem quantitativen Maß

für die Umwandlungsneigung der Stoffe. Nach einer solchen Vorbereitung sollte es nicht schwer sein, die Größe μ als das gesuchte Maß vorzustellen, sei es unter dem Namen chemisches Potential, sei es unter irgendeinem anderen passenden Namen. Eine Datenliste nach dem Muster der Tabelle 1 kann dem Schüler verdeutlichen, daß nicht nur irgendwelche exotische Substanzen ein chemisches Potential besitzen, sondern alle Stoffe.

Man könnte in die Liste durchaus auch Stoffe wie Glas, Holz, Kohle, Mehl, Erdöl, Spiritus, Messing usw. aufnehmen. Da dies jedoch Sammelnamen jeweils für eine ganze Gruppe von Substanzen unterschiedlicher Zusammensetzung sind, könnte man natürlich nur ungefähre Werte für μ angeben. Zudem wäre es notwendig, wenn man wie wir μ als eine stoffmengenbezogene und nicht etwa massenbezogene Größe einführt, den „Stoffen“ eine mittlere Bruttoformel zuzuweisen, damit deren Menge (in mol) überhaupt definiert ist, beispielsweise

Fichtenholz ($\approx \text{C}_{0,32} \text{H}_{0,47} \text{O}_{0,21}$),	$\mu \approx -30 \text{ kJ/mol}$,
Magerkohle ($\approx \text{C}_{0,65} \text{H}_{0,32} \text{O}_{0,02} \text{N}_{0,01}$),	$\mu \approx +10 \text{ kJ/mol}$,
Luft ($\approx \text{N}_{0,79} \text{O}_{0,21}$),	$\mu \approx -1 \text{ kJ/mol}$.

5. Vorzeichen des chemischen Potentials

Die vielfach negativen Vorzeichen der μ -Werte werden die Schüler überraschen und müssen erläutert werden. Wenn der Elementbegriff verfügbar ist, geht dies besonders einfach. Die Stärke des Umwandlungstriebes eines Stoffes ist in der Tabelle nicht in der absoluten Höhe angegeben – dazu wären elf-, zwölf-, dreizehnstellige Zahlen erforderlich (bei Angaben in kJ/mol) –, sondern stets nur der Unterschied gegenüber den Grundstoffen, aus denen er sich zusammensetzt. Dadurch bekommt man handlichere Zahlen, mit denen es sich bequemer und genauer rechnen läßt als mit den enorm großen und nur ungefähr bekannten Absolutwerten. Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie bei der Angabe von Bergeshöhen, die man zweckmäßigerweise auf den Meeresspiegel bezieht und nicht auf den Erdmittelpunkt.

Will man Elementumwandlungen in die Betrachtungen einbeziehen, etwa die „Verschmelzung“ von Wasserstoff zu Helium auf der Sonne, sind die obigen Relativwerte unbrauchbar, da es ja hierbei gerade auf die Unterschiede zwischen den Elementen selber ankommt. Die Absolutwerte, für die die Ta-

belle 2 einige Beispiele bietet, erhält man mittels der aus der Thermodynamik bekannten Gleichung

$$\mu = e + pv - Ts,$$

in der e , s , v die mengenbezogene Energie (Energie/Menge), Entropie und das mengenbezogene Volumen sowie p , T Druck und Temperatur bedeuten, indem man $e = Mc^2$ über die mengenbezogene Masse M („Molmasse“) nach der *Einsteinschen* Beziehung berechnet. Die Glieder pv und Ts sind übrigens unter irdischen Bedingungen gegen e völlig vernachlässigbar, so daß die chemischen Potentiale im Prinzip sehr leicht zu berechnen sind. Für Anwendungen in der Chemie sind die so erhaltenen Werte allerdings unzulänglich, da ihre Genauigkeit hierzu nicht im entferntesten ausreicht, wohl aber in der „Kernchemie“. Ganz bemerkenswert ist hier, daß das Eisen unter allen Nukliden, bezogen auf die Massenzahl, das niedrigste chemische Potential besitzt. Daraus kann man folgern, daß alle Materie unter den auf der Erde herrschenden Verhältnissen letztlich in Eisen übergehen müßte. Daß diese Tendenz nicht zum Zuge kommt, liegt daran, daß unter irdischen, ja selbst solaren Temperaturen die dafür notwendigen Kernreaktionen praktisch alle „eingefroren“ sind.

Tabelle 2 Chemische Potentiale (Absolutwerte)

Stoff	μ in kJ/mol
Wasserstoff ^1H	90 579 100 000
Helium ^4He	359 737 000 000
Sauerstoff ^{16}O	1 437 555 000 000

Nach diesem Vorspann lassen sich die Vorzeichen unserer chemischen Potentiale leicht deuten. Die Grundstoffe bekommen den Wert Null. Tritt ein Grundstoff in verschiedenen Zustandsformen auf, dann bekommt die unter Zimmerbedingungen stabile Form, also die mit der geringsten Umwandlungstendenz den Wert $\mu = 0$, da man die thermodynamischen Daten stets auf diese Formen zu beziehen pflegt. Nur Phosphor bildet eine Ausnahme. Hier wählt man die am leichtesten zugängliche weiße Modifikation als Bezugszustand obwohl roter (oder schwarzer) Phosphor stabiler ist. Die Tabelle 3 veranschaulicht diese Verhältnisse.

Ein Stoff mit negativem chemischen Potential kann freiwillig aus den Elementen entstehen, da er, anschaulich gesprochen, einen schwächeren Umwandlungstrieb besitzt als die Elemente, aus denen er besteht. Ist sein Potential dagegen positiv, wird er zum Zerfall in die Elemente neigen. Eine

solche Substanz ist instabil und damit etwa präparativ gar nicht faßbar oder immerhin metastabil, dann aber häufig explosiv, besonders wenn μ sehr groß ist.

Man kann dieses Verhalten demonstrieren, z.B. an dem schöne orange Kristalle bildenden Schwefelstickstoff S_4N_4 , der bei einem leichten Schlag mit dem Hammer zerknallt (Abb. 3), oder an dem leicht herzustellenden Stickstoffjodid NJ_3 , das schon durch einen Lichtblitz zum Zerfall gebracht werden kann (Abb. 4). Auch Schwermetalloxide, z.B. das als Initialzünder gebräuchliche Bleiazid $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ oder auch Silberazid AgN_3 eignen sich für derartige Schauversuche, die immer recht eindrucksvoll sind, bei denen aber auch größte Vorsicht geboten ist (siehe μ -Werte in Tabelle 3!).

Nicht immer bedeutet ein positives μ , daß der Stoff explosiv sein muß. Benzol ist beispielsweise trotz eines μ -Wertes von $+125$ kJ/mol sehr beständig. Die Abnahme des μ -Wertes ist eine notwendige, keine hinreichende Bedingung für den Ablauf einer Reaktion innerhalb einer endlichen, vorgegebenen Frist, weshalb wir aus der Möglichkeit einer Umsetzung nicht ohne weiteres schließen dürfen, daß sie auch in einer gedachten Zeitspanne ablaufen wird und betrage diese auch Jahre, Jahrtausende oder Jahrmilliarden.

Wie sich die Höhe des chemischen Potentials auf das Verhalten eines Stoffs auswirkt, kann man am

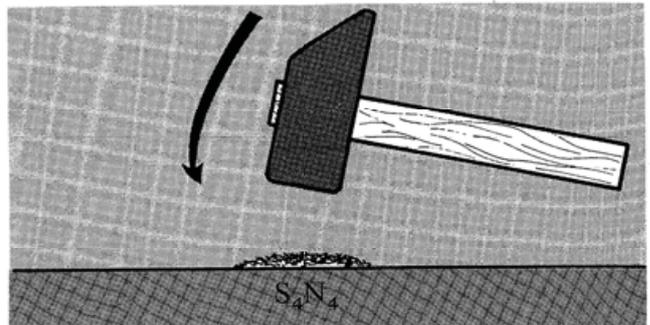


Abb. 3 Zerfall des Schwefelstickstoffs durch Schlag

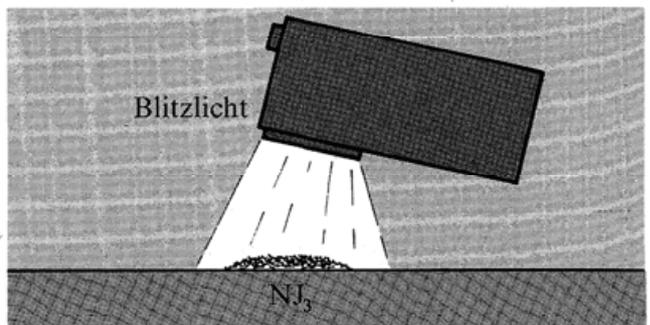


Abb. 4 Zerfall des Jodstickstoffs durch Blitzlicht

besten beim Vergleich analoger Substanzen erkennen. Zwei Beispiele seien herausgegriffen:

Gasförmige Dioxide	CO ₂	NO ₂	ClO ₂
μ :	-394	+52	+124 kJ/mol

Von den drei Elementen C, N, Cl ist nur der Kohlenstoff „brennbar“, vereinigt sich also freiwillig mit Sauerstoff. Die anderen Oxide, Stickstoffdioxid und Chlordioxid, sind so nicht erhältlich, im Gegenteil, sie neigen zum Zerfall. ClO₂ mit dem höchsten chemischen Potential ist sogar explosiv.

Metall- sulfide	MgS	ZnS	FeS	CuS	AuS
μ :	-347	-201	-100	-54	≈ 0 kJ/mol

Man sieht, daß die oben aus der Heftigkeit der Bildungsreaktion erschlossene Reihung tatsächlich mit den Werten der chemischen Potentiale parallel läuft. Natürlich kann ein so vages, von sehr verschiedenen Faktoren abhängiges Merkmal wie die Heftigkeit einer Reaktion nur unter ähnlichen Bedingungen als Indiz herangezogen werden.

6. Voraussage von Umsetzungen

Inzwischen wissen wir grundsätzlich alles Nötige, um entscheiden zu können, ob eine gedachte chemische Reaktion freiwillig ablaufen kann oder nicht. Nur einen Satz braucht sich der Schüler einzuprägen, um diese Aufgabe zu bewältigen:

Ausgangsstoffe \rightarrow Endstoffe möglich,
falls $\sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}} > \sum \mu_{\text{Endstoffe}}$.

Diese Aussage sollte er inhaltlich verstehen und anwenden lernen, wozu er zunächst weiter nichts zu können braucht, als ein paar Zahlen aus einer Tabelle herauszusuchen, sie zu addieren und miteinander zu vergleichen. Betrachten wir hierzu einige Beispiele, die wir so wählen, daß die Ergebnisse im Schulversuch überprüfbar sind. Die dazu notwendigen Daten kann man aus Tab. 3 entnehmen.

Der einfachste Fall ist die Umwandlung eines Stoffs in einen anderen:

A \rightarrow B.

Die Schwierigkeit ist hier, Beispiele zu finden, in denen der Vorgang langsam genug abläuft, damit

Tabelle 3 Chemische Potentiale, weitere Beispiele (Normwerte)

Stoff	μ in kJ/mol	Stoff	μ in kJ/mol
Sauerstoff, molekular	0	HgJ ₂ , rot	-100,8
Sauerstoff, atomar	+232	HgJ ₂ , gelb	-100,1
Ozon	+163	NaCl	-384
Graphit	0	HCl	-95
Diamant	+ 2,9	H ₂ SO ₄	-690
Schwefel, rhombisch	0	NaHSO ₄	\approx -990
Schwefel, monoklin	+ 0,077	Na ₂ SO ₄	-1265
Phosphor, weiß	0	CuSO ₄	-662
Phosphor, rot	- 12	CuS	- 49
S ₄ N ₄ (explosiv)	\approx +500	H ₂ S	- 33
NJ ₃ (explosiv)	\approx +300	CaC ₂	- 68
AgN ₃ (explosiv)	+376	Ca(OH) ₂	-898
Pb(N ₃) ₂ (explosiv)	+625	H ₂ O, fest	-236,5
Benzol (beständig)	+125	H ₂ O, flüssig	-237
CO ₂	-394	H ₂ O, gasförmig	-228,7
NO ₂	+ 52	C ₂ H ₂	+209
ClO ₂	+124	Fe ₂ O ₃	-741
MgS	-347	CO	-137
ZnS	-201		
FeS	-100		
CuS	- 54		
AuS	\approx 0		

mit positivem μ durch normale Reaktionen aus stabilen Stoffen gar nicht entstehen können. Die Bildung von Äthin (Acetylen) aus Calciumcarbid und Wasser (Abb. 7) zeigt, daß dies nicht zutrifft:

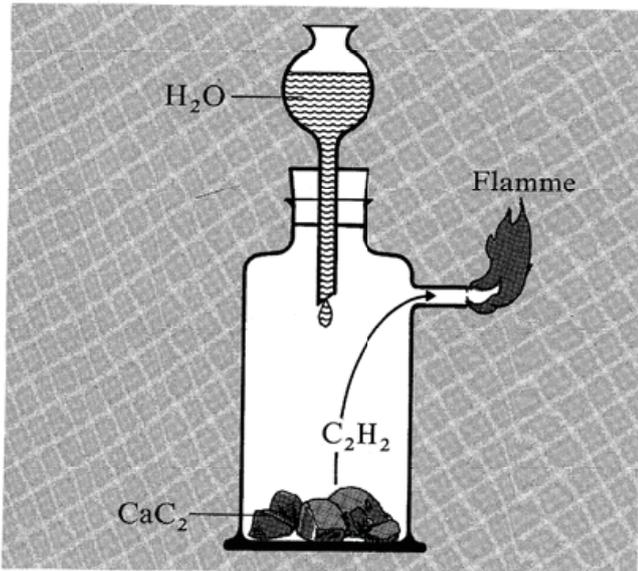
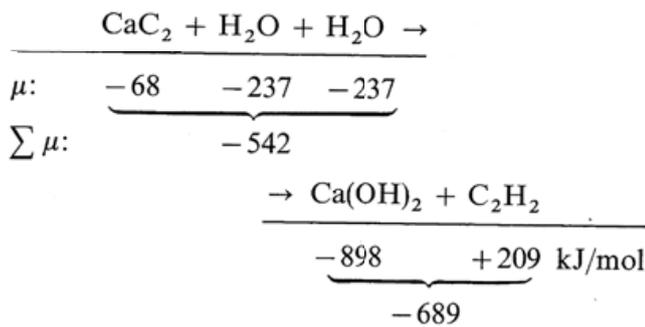


Abb. 7 Äthin-Entwicklung aus „Karbide“ und Wasser

Das sehr niedrige chemische Potential des Calciumhydroxids sorgt dafür, daß der Umsetzungstrieb der Endstoffe zusammengenommen unter den der Ausgangsstoffe sinkt, obwohl $\mu_{\text{Äthin}} > 0$ ist.

7. Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, daß sich eine der Grundaufgaben der chemischen Thermodynamik, nämlich die Möglichkeit einer Umsetzung vorauszusagen, auf ein einfaches Vergleichsverfahren zurückführen läßt. Dabei haben wir zunächst mit den festen μ -Werten aus unseren Tabellen gerechnet. Tatsächlich ist das chemische Potential keine Stoffkonstante, sondern wie z.B. die Masendichte abhängig von Druck, Temperatur und anderen Faktoren. Wenn es auch für das erste Ken-

nenlernen vorteilhaft ist, von diesen Abhängigkeiten abzusehen, so ist deren Kenntnis für das Verständnis vieler Einzelheiten stofflichen Verhaltens unentbehrlich. Schon aus einigen qualitativen Feststellungen hierüber lassen sich nützliche Schlüsse ziehen, wie wir noch sehen werden. Den Zugang zu einer Vielzahl weiterer interessanter Fragen eröffnet aber erst die quantitative Behandlung. Dabei kommt man in vielen Fällen mit einfachen linearen Ansätzen bereits zu recht brauchbaren Ergebnissen. Wir wollen dies am Beispiel der Temperaturabhängigkeit erörtern.

Aus den üblichen Tabellenwerken unmittelbar entnehmbar sind meist nur die sogenannten Normwerte (oder Standardwerte) der thermodynamischen Größen, die sich auf die Normaltemperatur (298,15 K) und Normaldruck (101,3 kPa) beziehen. Solange eine Umsetzung etwa unter Zimmerbedingungen abläuft, kann man diese Werte im allgemeinen als gute Näherung verwenden. Weicht ihre Temperatur stärker ab, müssen die Größen umgerechnet werden. Bei den chemischen Potentialen kann dies – für schulische Zwecke völlig ausreichend – mit dem ebenfalls aus den gebräuchlichen Tabellen entnehmbaren, hier als konstant betrachteten Temperaturbeiwert α geschehen gemäß

$$\mu = \mu_0 + \alpha(T - T_0). \quad (1)$$

Diese Umrechnung ist nicht aufwendiger als die Berechnung der Länge eines erwärmten Stabes. Da man das letztere einem Mittelstufenschüler zumutet, stellt das erstere für ihn wohl auch kein ernsthaftes Problem dar.

Einen Eindruck vom Betrag der α -Werte gibt die Tabelle 4, die sich auf dieselben Stoffe bezieht wie Tabelle 1. Überraschend ist zunächst das negative Vorzeichen: Die Umwandlungsneigung sinkt, wenn die Temperatur steigt (Vgl. hierzu auch Abb. 6 im Aufsatz von W. Stöbel, Seite 55).

Dies scheint im Widerspruch zu der Beobachtung zu stehen, daß Reaktionen bei höherer Temperatur offenbar viel leichter und schneller ablaufen als bei tieferer Temperatur. Dazu ist einmal zu bemerken, daß höhere Geschwindigkeit nicht notwendig einen stärkeren Antrieb bedeuten muß, sondern auch durch einen geringeren Widerstand verursacht sein kann, wie es bei chemischen Umsetzungen in der Tat der Fall ist. Zum anderen sind Ausgangs- und Endstoffe beim Erwärmen von der Senkung der Werte des chemischen Potentials in ähnlicher Weise betroffen, so daß der für den Reaktionsantrieb allein maßgebliche Potentialunterschied keineswegs abnehmen muß.

Tabelle 4 Temperatur- und Druckbeiwerte chemischer Potentiale

Stoff	μ in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	α in $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	β in $\frac{10^{-6} \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{Pa}}$
Eisen	0	- 27	7,1
Marmor	- 1128	- 93	36,9
Quarz	- 805	- 42	22,6
Kochsalz	- 384	- 72	27,0
Zucker	- 1544	- 360	217
Wasser	- 237	- 67	18,0
Schwefelsäure	- 690	- 157	53,5
Azetylen	+ 209	- 201	24466

Vergleicht man Stoffe mit derselben Anzahl und womöglich auch derselben Art der Atome in der Bruttoformel, erkennt man, daß Gase im allgemeinen beträchtlich „negativere“ Temperaturbeiwerte besitzen als feste oder flüssige Stoffe. μ_{Gas} fällt also beim Erwärmen am steilsten ab. Am deutlichsten wird das, wenn man die α -Werte „derselben“ Stoffe in den verschiedenen Aggregatzuständen einander gegenüberstellt (s. Tabelle 5). Wir finden

$$0 > \alpha_{\text{fest}} > \alpha_{\text{flüssig}} > \alpha_{\text{gasförmig}}$$

Diese Aussage ist deswegen bemerkens- und lernenswert, weil sie unter anderem die thermodynamische Begründung dafür liefert, daß alle Stoffe beim Erwärmen unter normalen Drücken schließlich in den Gaszustand übergehen, entweder, indem sie zuvor schmelzen, oder auch, indem sie direkt aus dem festen Zustand unzersetzt oder zersetzt verdampfen. Gleichgültig wie hoch $\mu_{\text{flüssig}}$ und $\mu_{\text{gasförmig}}$ anfangs oberhalb μ_{fest} gelegen haben, irgendwann unterschreiten sie beim Erwärmen den Wert von μ_{fest} .

Tabelle 5 Temperaturbeiwert α des chemischen Potentials bei Wechsel des Aggregatzustands in $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Stoff	fest	flüssig	gasförmig
Wasser	- 42	- 67	- 189
Benzol	- 137	- 173	- 269
Eisen	- 27	- 42	- 180

Wir wollen dieses Verhalten am Beispiel des Wassers genauer betrachten. Das chemische Potential von Eis, Wasser und Wasserdampf hat unter normalen Bedingungen folgende Werte:

	$\text{H}_2\text{O}_{\text{fest}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{flüssig}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{gasförmig}}$
μ :	- 236,5	- 237,4	- 228,7 kJ/mol

Daraus sieht man, daß unter diesen Bedingungen Eis schmelzen und Wasserdampf kondensieren muß, da Wasser in flüssigem Zustand die schwächste Umwandlungsneigung besitzt. Das ändert sich aber, sobald man die Temperatur weit genug erhöht oder erniedrigt. Um leichter rechnen zu können, betrachten wir eine Temperaturänderung $\pm 100 \text{ K}$. Dann ergibt sich mit unserem Ansatz (1) von Seite 75 und den α -Werten aus Tabelle 5:

	$\text{H}_2\text{O}_{\text{fest}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{flüssig}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{gasförmig}}$
$\mu(398 \text{ K})$:	- 241	- 244	- 248 kJ/mol
$\mu(198 \text{ K})$:	- 232	- 230	- 210 kJ/mol

Wir sehen, daß bei 398 K (also 125 °C) das chemische Potential des Wasserdampfes den kleinsten Wert hat und daher Wasserdampf aus den anderen Formen entstehen muß, während sich bei 198 K (also - 75 °C) umgekehrt Eis bilden muß. Die Abb. 8 versucht das Ergebnis graphisch zu veranschaulichen (Temperatur gerundet).

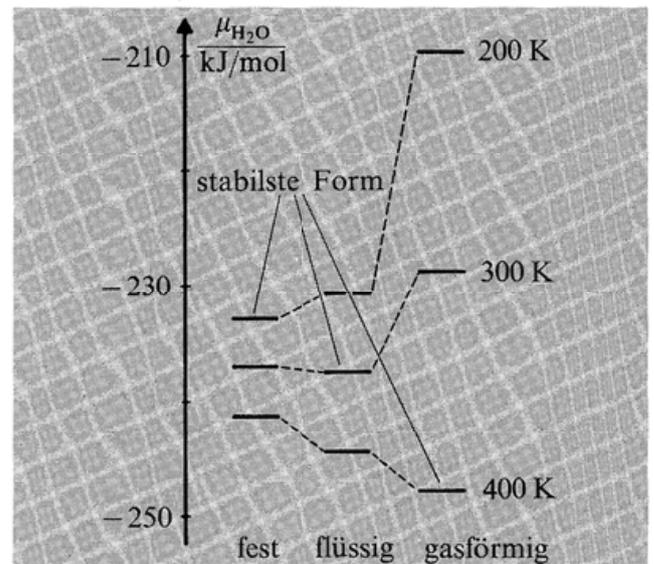


Abb. 8 Chemisches Potential des Wassers in verschiedenen Zustandsformen bei 200 K, 300 K, 400 K

Der Schritt zur thermodynamischen Berechnung des Gefrierpunkts oder Siedepunkts liegt jetzt so nahe, daß ihn ein aufgeweckter Schüler fast selbst vollziehen könnte. Der Gefrierpunkt etwa ist die Temperatur, wo Eis und Wasser nebeneinander vorliegen können, wo also deren Umwandlungsneigungen gerade ausgewogen, ihre chemischen Potentiale gleich sind. Wir suchen also die Temperaturänderung x , für die

$$\mu'_0 + \alpha' x = \mu''_0 + \alpha'' x$$

ist, wobei sich die einfach gestrichelten Größen auf Eis, die zweifach gestrichelten auf flüssiges Wasser

beziehen. Das, was wir als lineare Gleichung geschrieben haben, läßt sich ebensogut als Dreisatz mit konkreten Zahlenwerten formulieren, so daß auch solche Art Überlegungen und Rechnungen bereits in einem recht frühen Stadium des Schulunterrichts möglich wären. Nach x aufgelöst und die entsprechenden Daten eingesetzt ergibt die obige Gleichung $x = -24$ K. Der Gefrierpunkt sollte also 24 K unterhalb der Normaltemperatur von 298 K liegen, also bei 274 K (1 °C). Daß wir nicht genau 273 K herausbekommen, liegt einmal daran, daß unsere Ausgangsdaten gerundet sind, vor allem aber daran, daß unser Verfahren nur eine lineare Näherung darstellt.

Auf dieselbe Weise lassen sich auch andere Umwandlungen behandeln. Ein schönes Demonstrationsobjekt ist das schon erwähnte HgJ_2 :

	HgJ_2 , gelb	HgJ_2 , rot
μ (298 K):	-100,1	-100,8 kJ/mol
α :	-183	-176 J/(mol · K)

Wegen $\alpha_{\text{gelb}} < \alpha_{\text{rot}} < 0$ fällt μ_{gelb} beim Erwärmen schneller als μ_{rot} , so daß oberhalb einer gewissen Temperatur μ_{gelb} unter μ_{rot} absinkt und damit die beständigere Form wird. Die Umwandlungstemperatur – sic liegt bei 398 K – läßt sich wie der Gefrierpunkt beim Wasser berechnen und sehr hübsch experimentell prüfen (Abb. 9).

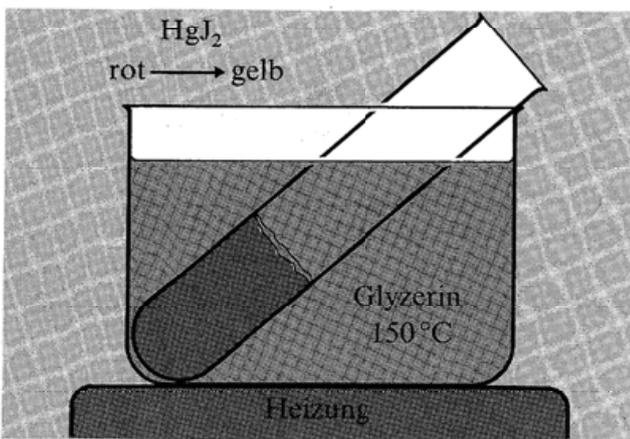
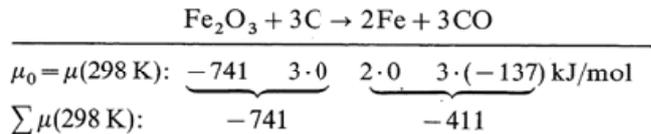


Abb. 9 Modifikationsänderung des Quecksilberjodids durch Erwärmen

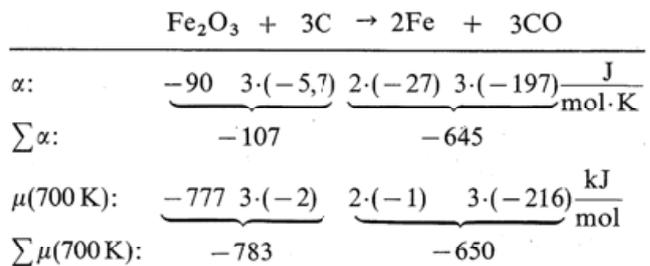
In Tabelle 4 ist der Vollständigkeit halber neben dem Temperaturbeiwert α noch der Druckbeiwert β angegeben. Wie die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials sich in guter Näherung, nämlich durch einen in T linearen Ausdruck der Form (1) beschreiben läßt, ist die Druckabhängigkeit durch einen in p linearen Ausdruck darstellbar; er hat die Form $\mu = \mu_0 + \beta(p - p_0)$, wobei p_0 den Normaldruck bezeichnet.

8. Chemische Reaktionen bei höheren oder tieferen Temperaturen

Die Übertragung unserer bisherigen Überlegungen auf allgemeine Umsetzungen bringt nichts grundsätzlich Neues. Wir können uns daher mit der Besprechung eines Beispiels begnügen. Die Gewinnung von Eisen im Hochofen ist ein Vorgang, der unter Zimmerbedingungen nicht ablaufen kann, wie ein Vergleich der chemischen Potentiale lehrt:



Rechts taucht ein Gas auf; dies läßt aber wegen des stark negativen Temperaturbeiwertes α für Gase erwarten, daß die Umsetzung bei höheren Temperaturen möglich sein wird. Will man etwa wissen, ob die 700 K oben im Schacht des Hochofens zur Reaktion des Eisens ausreichen, muß man die chemischen Potentiale auf diese Temperatur umrechnen, etwa näherungsweise gemäß unserer Gl. (1).



Zwar ist der Potentialunterschied zwischen Ausgangs- und Endstoffen jetzt geringer geworden, aber ablaufen kann die Reaktion noch immer nicht. Um herauszubekommen, bei welcher Temperatur die Umsetzung überhaupt beginnt, könnte ein Schüler dieselbe Rechnung für verschiedene Temperaturen wiederholen. Er kann den gesuchten Wert aber auch ganz gezielt aus der Bedingung erhalten, daß die zusammengefaßten chemischen Potentiale der Ausgangs- und Endstoffe gerade gleich sein müssen:

$$\sum (\mu(298 \text{ K}) + \alpha x)_{\text{Ausgangsstoffe}} = \sum (\mu(298 \text{ K}) + \alpha x)_{\text{Endstoffe}}$$

Dies mag in dieser Schreibweise verwickelt aussehen, ist es aber keineswegs. Wenn man die Zahlenwerte einsetzt und links und rechts addiert, entsteht wieder eine simple lineare Gleichung

$$\left(-741 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-107 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot x = \left(-411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-645 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot x,$$

die letztlich auch als einfacher Dreisatz formulierbar ist. Die Lösung lautet $x=613\text{ K}$ und damit $T=298\text{ K}+x\approx 900\text{ K}$.

Unser linearisierter Ansatz (1) liefert naturgemäß umso genauere Ergebnisse, je kleiner die Abweichung von der Normaltemperatur $T_0=298,15\text{ K}$ ist. Aber selbst bei Temperaturen, die einige hundert Kelvin oberhalb T_0 liegen, sind die bei dieser Art der Berechnung erzielbaren Ergebnisse noch als Anhaltswerte recht gut zu gebrauchen. Berechnet man z.B. die Zersetzungstemperatur des Kalksteins, der bei heller Rotglut gemäß



zerfällt, findet man $T=1105\text{ K}$ gegenüber dem experimentellen Wert von 1195 K . Diese, wenn auch recht grobe Übereinstimmung, muß überraschen, wenn man bedenkt, daß die α -Werte selbst ziemlich stark von der Temperatur T_0 abhängen, oder anders gesagt, daß die zweiten Ableitungen der chemischen Potentiale $[\partial^2 \mu / \partial T^2]_{T_0} = [\partial \alpha / \partial T]_{T_0}$ keineswegs vernachlässigbar klein sind. Daß die Abhängigkeit sich in den Endergebnissen so schwach auswirkt, ist dem Umstand zu verdanken, daß in einer chemischen Reaktionsgleichung links und rechts stets dieselbe Zahl von Atomen vorkommt und jedes Atom, zumindest bei höheren Temperaturen, etwa den gleichen Beitrag zu den Werten $\partial^2 \mu / \partial T^2$ der einzelnen Stoffe liefert. Für den Stoff mit z Atomen in seiner chemischen Formel gilt nämlich für große Werte von T :

$$\frac{\partial^2 \mu(T, p)}{\partial T^2} = -\frac{\partial s(T, p)}{\partial T} = -\frac{c_p(T, p)}{T} \approx -\frac{3zR}{T},$$

wobei s die mengenbezogene Entropie (Entropie/Menge), c_p die mengenbezogene Wärmekapazität und R die allgemeine Gaskonstante bedeuten. Bei Festkörpern entspricht das den Regeln von *Dulong-Petit* und *Kopp-Neumann*. Diese Eigenschaft sorgt dafür, daß sich der Einfluß der zweiten Ableitungen des chemischen Potentials bei der Berechnung des Potentialunterschieds zwischen Ausgangs- und Endstoffen weitgehend heraushebt, so daß man ähnliche Ergebnisse erzielt, wenn man deren Beiträge von vornherein vernachlässigt. Das gilt aller-

dings nur für höhere Temperaturen, so daß man bei Schlüssen auf das stoffliche Verhalten bei $T < T_0$ vorsichtiger sein muß, wenn hier der lineare Ansatz (1) herangezogen wird.

9. Ausblick

Auf grundsätzlich ähnliche Weise kann man auch die Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale behandeln. Damit wird nicht nur das Tor aufgestoßen zur Erörterung der in der Technik wichtigen Hochdruckreaktionen, sondern auch der Zugang zu einer Reihe anderer interessanter Fragen eröffnet, wie etwa der Regulation des Eises in Gletschern, der Siedepunktsschwankung bei Luftdruckwechsel und ähnliches mehr.

Auch die Übertragung auf gelöste Stoffe ist viel unproblematischer als die üblichen, formal äußerst aufwendigen Darstellungen der Mischphasen-Thermodynamik erwarten lassen. Es ist sofort einsehbar, daß auch ein gelöster Stoff oder eine einzelne Ionensorte eine Umwandlungsneigung und damit ein chemisches Potential besitzen wird. Die Konzentrationsabhängigkeit kann man in erster Näherung außer acht lassen, jedenfalls dann, wenn man dafür sorgt, daß die betrachteten Lösungen etwa normal konzentriert sind. Damit lassen sich die vielen Reaktionen zwischen gelösten Stoffen oder Ionen schon recht befriedigend diskutieren. Wenn man in einem zweiten Schritt die Abhängigkeit von der Zusammensetzung einbezieht, was zunächst rein qualitativ geschehen kann, erhält die Betrachtung begrifflich eine neue Dimension, ohne daß damit – was für die Schule entscheidend ist – die Grenzen einer elementaren Darstellung überschritten zu werden brauchen. Wie dies im einzelnen geschehen kann und welche Art von Fragen damit lösbar sind, wird Gegenstand einer gesonderten Darstellung sein.

Literatur:

- [1] *E. Wiberg* „Die chemische Affinität“, De Gruyter Verlag, Berlin 1972, S. 164

G. Falk, F. Herrmann

Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts

Die Schriftenreihe umfaßt bisher folgende Hefte:

Heft 1: **Thermodynamik – nicht Wärmelehre sondern Grundlage der Physik**

1. Teil: Energie und Entropie

ISBN 3-507-76081-9 56 Seiten (erschienen 1977)

Inhalt:

F. Herrmann

Energie und Energieformen

M. Fleig

Einführung der Energie in der Sekundarstufe I

F. Herrmann

Entropie in der Schule

G. Falk

Eine Einführung der Entropie – Thema eines Leistungskurses

W. Ruppel

Entropie und Wärme

Es wird ein Weg in die Physik vorgestellt, bei dem als Fundament Begriffsbildungen Verwendung finden, die traditionell zur Thermodynamik gezählt werden. Diese Begriffe, die im Laufe des letzten Jahrhunderts entwickelt worden sind, haben sich als besonders tragfähig erwiesen und erlauben eine weitgehend einheitliche Beschreibung der unterschiedlichsten Naturvorgänge. Sie eignen sich daher besonders gut dazu, die Grundlage der heutigen Physik zu bilden. Aus der Reihe dieser Begriffe werden hier zunächst die Größen Energie und Entropie behandelt. Wegen ihrer zentralen Rolle in der Physik werden sie nicht, wie es üblich ist, über komplizierte Hilfskonstruktionen, wie Kraft und Verschiebung oder Wärme und Temperatur eingeführt, sondern direkt und unter Betonung einer Anschaulichkeit, die auf einfachen Bilanzen beruht.

Heft 2: **Thermodynamik – nicht Wärmelehre sondern Grundlage der Physik**

2. Teil: Das Größenpaar Menge und chemisches Potential

ISBN 3-507-76082-7 80 Seiten

Heft 3: **Ein moderner Physikkurs für Anfänger und seine Begründung**

ISBN 3-507-76083-5 in Vorbereitung

Es wird ein Weg in die Physik vorgestellt, der den Ansprüchen der wissenschaftlichen Physik genügt, wirklichkeitsnah und elementarer ist als die traditionellen Wege. Der Weg ist geeignet für Anfänger unterschiedlicher Schulbildung und Altersstufen und ist fortsetzbar bis zum Studium.

Weitere Hefte in Vorbereitung

