

Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben

G. Job, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Bundesstraße 45, 20146 Hamburg

Lange hat man versucht, chemische Vorgänge als Wechselbeziehung zu begreifen, die sich aus einem Verwandtschaftsverhältnis der verschiedenen Stoffe zueinander ergeben sollte. Manches von diesen frühen Vorstellungen hat sich bis zum heutigen Tag und bis in die gegenwärtige chemische Fachsprache hinein erhalten. So das Wort "Affinität", das ja so viel wie "Verwandtschaft" bedeutet, als Name für eine Größe, die die Stärke des Reaktionsantriebes mißt.

Die Thermodynamik legt dagegen eine andere Deutung der Ursachen stofflicher Veränderungen nahe. Hiernach ist nicht einer bestimmten Kombination von Reaktanten, sondern jedem einzelnen Stoff ein ganz bestimmtes Umwandlungsbestreben zuzuschreiben, unabhängig davon, mit welchem Partner er reagiert. Ein Stoff A kann in einen Stoff B dann übergehen,



wenn die Umwandlungsneigung des Stoffes A größer ist als die von B, oder allgemeiner, eine Umsetzung



kann dann ablaufen, wenn die Umwandlungsneigung der Ausgangsstoffe zusammengenommen größer ist als die der Endstoffe. Natürlich muß dabei vorausgesetzt werden, daß die Reaktion stöchiometrisch möglich ist, die "Reaktionsgleichung" also erfüllt ist.

Das quantitative Maß für diese Umwandlungsneigung eines Stoffes ist sein *chemisches Potential*. Die Reaktion (1) kann demgemäß in der angegebenen Richtung ablaufen, wenn

$$\mu_A > \mu_B. \quad (3)$$

Im Fall (2) gilt entsprechend

$$\sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}} > \sum \mu_{\text{Endstoffe}} \quad (4)$$

Im folgenden werden wir diesen Sachverhalt von zwei Seiten aus beleuchten. In einem ersten Teil zeigen wir anhand von Beispielen, wie einfach, übersichtlich und wirksam Vorgänge, in denen stoffliche Veränderungen eine Rolle spielen, mit Hilfe des chemischen Potentials μ beschrieben werden können. Die Größe μ wird dabei intuitiv als Maß der Umwandlungsneigung der Stoffe verstanden, und ihre Werte werden einfach Tabellen entnommen.

In einem zweiten Teil gehen wir dann auf die physikalische Konstruktion der Größe μ ein, sowie auf die Begründung ihrer Eigenschaften. Dabei kommt auch die herkömmliche thermodynamische Einführung des chemischen Potentials zur Sprache, und es werden Gründe diskutiert, warum die übliche Art der Einführung von μ in der Tat schwer verständlich ist.

Wem es nur darum geht, die Grundregeln der chemischen Thermodynamik zu lernen und anzuwenden, der kann sich im Prinzip auf den ersten Teil dieses Aufsatzes beschränken.

I. Die Beschreibung stofflicher Vorgänge mit Hilfe des chemischen Potentials

1. Einleitung

Aus Alltag und Umgangssprache sind eine ganze Reihe von Vorgängen geläufig, die stoffliche Veränderungen bezeichnen: Brot trocknet beim Liegenlassen an Zimmerluft aus, Butter oder Fette werden ranzig, Zeitungspapier vergilbt, Gummibänder verspröden, Eisengegenstände rosten, Kupferdächer werden grün, selbst die sonst so beständigen Steine verwittern und vieles, vieles mehr. Diese Vorgänge zeigen, daß in der unbelebten Natur Kräfte wirksam sind, die die Materie verändern. Daß man Lebensmittel, Arzneien und auch Chemikalien in dichten Gläsern, verschweißten Kunststoffbeuteln und verlöteten Blechdosen nicht beliebig lange aufbewahren kann, macht deutlich, daß auch ohne äußere Einflüsse ein Antrieb für die stoffliche Veränderung vorhanden ist, die Stoffe selbst also eine Umwandlungsneigung besitzen. Ist diese Idee einer solchen Neigung erst einmal akzeptiert, so ist die Einführung eines Maßes dafür die natürlichste Sache der Welt.

Im ersten Stadium des Kennenlernens ist dazu keineswegs nötig, irgendwelche Meßverfahren zu diskutieren. Bekanntlich operieren Kinder ganz unbeschwert und durchaus sinnvoll mit Geschwindigkeiten oder Leistungsangaben von Kraftfahrzeugen längst bevor sie wissen, was diese Größen physikalisch bedeuten. Zunächst ist es daher völlig ausreichend zu wissen, daß ein höherer Zahlenwert von μ einer größeren "Stärke" entspricht und daß der "stärkere" Stoff oder – wenn mehrere Reaktanten oder Produkte auftreten – die "stärkere Stoffgemeinschaft" ihr Bestreben zur Umwandlung durchsetzt.

Es ist bemerkenswert, daß bei der ganzen Argumentation an keiner Stelle Begriffe wie Wärme, Energie, System, ja nicht einmal Temperatur oder Druck auftauchen. Man ist praktisch auf keinerlei physikalische und fast keine chemischen Vorkenntnisse angewiesen und benötigt nur ein bescheidenes Maß an Rechenfertigkeit, so daß die Frage naheliegt, ob dieses Verfahren nicht von Anfang an im Schulunterricht eingesetzt werden könnte [vgl. *G. Job* "Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht" in Heft 2 dieser Reihe].

Wir wollen diesem Gedanken jedoch hier nicht nachgehen, sondern uns die Behandlung chemischer Vorgänge nach der beschriebenen Methode näher ansehen.

2. Anwendungsbeispiele

Bei einem Blick in die Tabelle 1, in deren erster Zahlenspalte die chemischen Potentiale verschiedener Stoffe angegeben sind, fällt auf, daß die Zahlen meist negativ sind. Das ergibt sich daraus, daß dort nicht der absolute μ -Wert eines Stoffes angegeben ist, sondern die Differenz zwischen dem μ -Wert des Stoffes und dem μ -Wert der Grundstoffe (Elemente), aus denen der Stoff besteht, also z.B.

$$\bar{\mu}_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2} - [\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{O}_2}]. \quad (5)$$

Die $\bar{\mu}$ -Werte erfüllen denselben Zweck wie die absoluten Werte, weil sich bei Differenzen die eckigen Klammern herausheben. Als Einheit von μ wie auch von $\bar{\mu}$ benutzen wir J/mol, das wir "1 Gibbs" = 1 G nennen (s. 10. Abschnitt). Die für Zwecke der Chemie handlichere Einheit ist das Kilogibbs = kG.

Wenn für eine Substanz $\bar{\mu} < 0$ ist, so bedeutet das, daß sie eine kleinere Umwandlungsneigung besitzt als die sie bildenden Grundstoffe. Sie entsteht also freiwillig aus diesen, während $\bar{\mu} > 0$ umgekehrt heißt, daß sie zum Zerfall in ihre Grundstoffe neigt. Die folgenden Beispiele mögen dieses Verhalten veranschaulichen (1 kG = 1 kJ/mol):

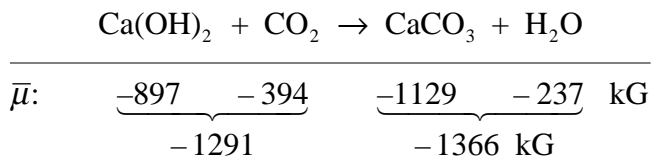
	CO ₂	NO ₂	ClO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Au ₂ O ₃	
$\bar{\mu}$:	-394	51	122	-1582	-744	164	kG

Nur Kohlenstoff, Aluminium und Eisen vereinigen sich bekanntlich direkt mit Sauerstoff zu ihren stabilen Oxiden, während umgekehrt das nur auf mittelbarem Wege gewinnbare ClO₂-Gas explosiv ist und das feste Au₂O₃ vorsichtig gehandhabt werden muß, damit es keinen Sauerstoff abspaltet.

Nur das NO₂ ist trotz seines positiven, wenn auch nicht sehr hohen Potentials relativ beständig, aber eben nur metastabil. Elemente haben in unserer Tabelle den Wert $\bar{\mu} = 0$, allerdings jeweils nur die unter Zimmerbedingungen ($T = 298$ K und $p = 1$ bar) stabile Form, weil man die thermodynamischen Daten auf diese zu beziehen pflegt. Zwei Beispiele hierzu:

	H ₂	H	C _{Graphit}	C _{Diamant}	
$\bar{\mu}$:	0	+203	0	+2,9	kG

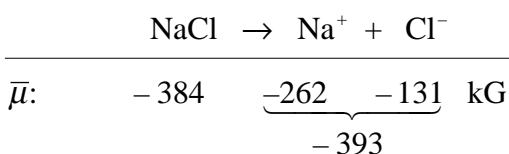
Wenden wir uns nach diesen Vorbereitungen dem Beispiel des Abbindevorgangs des Kalkmörtels zu, wobei wir zu jedem Stoff zugleich sein chemisches Potential aus der Tabelle 1 mit angeben:



Die Ausgangsstoffe haben zusammen eine Umwandlungsneigung von -1291 kG, die Endstoffe von -1366 kG, also einen um 75 kG niedrigeren Wert, so daß wir in Übereinstimmung mit den Erfahrungen am Bau folgern, daß die Umsetzung möglich ist.

Da Ionen ebenso Stoffcharakter haben wie neutrale Stoffe, besitzen auch sie eine Umwandlungsneigung, die sich durch den Wert des jeder Ionensorte zugeordneten chemischen Potentials ausdrückt. Nun entspricht die Einbeziehung von Ionen einer Erweiterung der Reihe der Grundstoffe um einen [s. G. Job "Stoffe und Grundstoffe"]. Da ein Grundstoff, also ein Element, gemäß der Verabredung (5) den Wert $\bar{\mu} = 0$ erhält, hat man also die Freiheit, einer bestimmten Ionensorte den Wert $\bar{\mu} = 0$ zu geben. Anders als bei der Festsetzung der Symbolik der chemischen Grundstoffe, wo man die Elektronen als zusätzlichen Grundstoff wählt, nimmt man nun die H⁺-Ionen als Grundstoff und gibt dementsprechend dem chemischen Potential des Wasserstoffions H⁺ in wässriger Lösung (unter Normbedingungen) den Wert $\bar{\mu}_{\text{H}^+} = 0$. Diese Festsetzung liegt den in Tabelle 1 angegebenen Werten zugrunde.

Thermodynamisch ist der Lösungsvorgang eines Salzes wie eine Reaktion zu behandeln. Kochsalz löst sich z.B. in Wasser, weil das chemische Potential der Na⁺- und Cl⁻-Ionen im Wasser zusammen niedriger ist als das des festen Salzes:

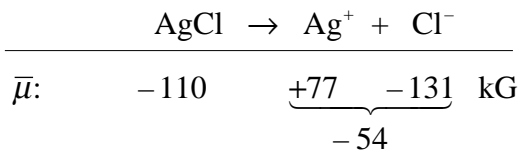


Dagegen ist Silberchlorid unlöslich, weil die entstehenden Ionen, Ag⁺ und Cl⁻, gegenüber dem festen

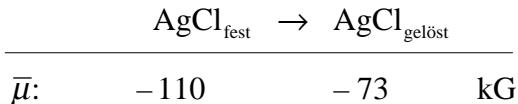
Tabelle 1 Chemische Potentiale (Normwerte)

Stoff	$\bar{\mu}$	α	β	Anmerkungen
	in kJ/mol = kG	in $\frac{\text{kJ/mol}}{\text{K}} = \frac{\text{kG}}{\text{K}}$	in $\frac{\text{kJ/mol}}{\text{kbar}} = \frac{\text{G}}{\text{bar}}$	
Eisen	0	-0,027	0,71	
Kalkstein	-1129	-0,093	3,69	
Zucker	-1544	-0,360	21,70	
Wasser	-237	-0,070	1,81	
Acetylen	209	-0,201	2446	
CO ₂	-394	-0,214	2446	brennbar
NO ₂	+51	-0,240	2446	unbrennbar
ClO ₂	+122	-0,257	2446	unbrennbar
Al ₂ O ₃	-1582	-0,051	2,56	oxidiert
Fe ₂ O ₃	-744	-0,087	3,04	rostet
Au ₂ O ₃	+164			beständig
Element	0			stabilste Form
H ₂	0	-0,131	2446	
H	+203	-0,115	2446	
Graphit	0	-0,0057	0,55	
Diamant	+2,9	-0,0024	0,55	
Ca(OH) ₂	-897	-0,076	3,32	
CaO	-604	-0,040	1,65	
H ⁺	0	0	0,02	
NaCl	-384	-0,072	2,7	
Na ⁺	-262	-0,059	-0,16	
Cl ⁻	-131	-0,056	1,8	
AgCl _{fest}	-110	-0,096	2,58	
AgCl _{gelöst}	-73	-0,154		
Ag ⁺	+77	-0,073	0,17	
HCl _{Gas}	-95	-0,187	2446	
HCl _{gel}	-131	-0,056	1,82	
NH _{3 Gas}	-16	-0,193	2446	
NH _{3 gel}	-27	-0,111	2,41	
Ca ⁺⁺	-553	+0,055		
Pb ⁺⁺	-24	-0,010	-1,78	
Zn ⁺⁺	-147	+0,112	-2,6	
Ba ⁺⁺	-561	-0,013	-1,24	
CO ₃ ⁻⁻	-528	-0,057	0,35	
S ⁻⁻	+86	-0,015		
J	-52	-0,111	3,66	$\Sigma \bar{\mu}$
PbCO ₃	-626	-0,131	4,05	Pb ⁺⁺ + CO ₃ ⁻⁻ -553
ZnCO ₃	-732	-0,082	2,82	Zn ⁺⁺ + CO ₃ ⁻⁻ -676
BaCO ₃	-1139	-0,112	4,46	Ba ⁺⁺ + CO ₃ ⁻⁻ -1090
PbS	-99	-0,091	3,19	Pb ⁺⁺ + S ⁻⁻ 62
ZnS	-201	-0,058	2,39	Zn ⁺⁺ + S ⁻⁻ -61
BaS	-461		3,99	Ba ⁺⁺ + S ⁻⁻ -475
PbJ ₂	-173	-0,175	7,61	Pb ⁺⁺ + 2J ⁻ -127
ZnJ ₂	-209	-0,161	6,74	Zn ⁺⁺ + 2J ⁻ -240
BaJ ₂	-598		7,60	Ba ⁺⁺ + 2J ⁻ -664
H ₂ O, fest	-236,59	-0,0448	1,973	
flüssig	-237,18	-0,0699	1,807	
gasig	-228,59	-0,1887	2446	

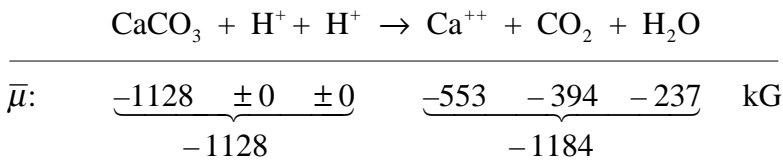
AgCl zu hohe chemische Potentiale haben:



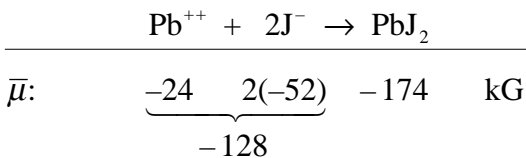
Neben einer Dissoziation in Ionen wäre grundsätzlich auch eine Lösung als ganze Molekel, hier AgCl, zu erwägen. Doch liegen die Verhältnisse für eine solche Reaktion auch nicht günstig:



Da Ionenreaktionen meist rasch und prompt ablaufen, eignen sie sich besonders gut zum Vergleich der thermodynamischen Voraussagen mit experimentellen Befunden im Lehrer- und Schülerversuch. Das Auflösen von Kalkstein in Salzsäure kann man als Ionenreaktion wie folgt beschreiben:



Auch die üblichen Fällungen sind am besten als Umsetzungen von Ionen formulierbar, etwa



Aus einem Gemisch, das Pb^{++} - und J^- -Ionen nebeneinander enthält, muß also Bleijodid ausfallen. Mischt man Pb^{++} -, Zn^{++} - oder Ba^{++} -haltige Lösungen mit solchen, die CO_3^{--} -, S^{--} - oder J^- -Ionen enthalten, so ist thermodynamisch nur in den mit einem Pluszeichen markierten Fällen ein Niederschlag zu erwarten, wenn man wie in dem vorgeführten Beispiel des Bleijodids rechnet:

	CO_3^{--}	S^{--}	J^-
Pb^{++}	+	+	+
Zn^{++}	+	+	-
Ba^{++}	+	-	-

Um dem Leser die Rechnung zu ersparen, ist in Tabelle 1 neben dem chemischen Potential des möglichen Niederschlages auch das zusammengefaßte Potential der ihn bildenden Ionen ausgedruckt. Das vorausgesagte Ergebnis läßt sich leicht im Schulversuch bestätigen (Abb. 1).

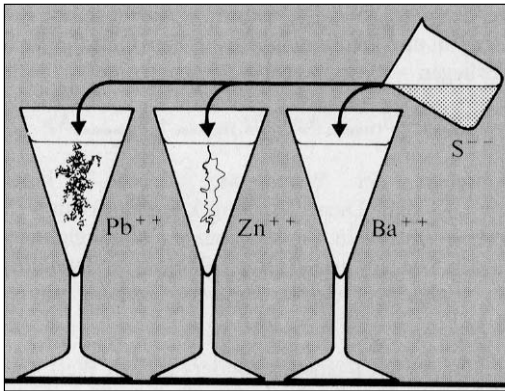


Abb. 1 Beispiele von Fällungsreaktionen

3. Druck- und Temperaturabhängigkeit

Das chemische Potential eines Stoffes ist wie z. B. auch seine Dichte abhängig von Druck und Temperatur. Dadurch kann eine Umsetzung unter bestimmten Bedingungen in der einen Richtung ablaufen, unter anderen in der entgegengesetzten. Die Tabellenwerte, mit denen wir bisher gerechnet hatten, waren die sogenannten Normwerte, die sich auf 298 K und 1,013 bar beziehen, also auf etwa Zimmertemperatur und Normaldruck. Bei gelösten Stoffen bezieht man zusätzlich auf die Normkonzentration 1 mol/l. Entsprechend gelten unsere Aussagen über die Möglichkeit einer Umsetzung zunächst nur für diese Bedingungen. Wenn man Tabellen besitzt, aus denen die μ -Werte auch für andere Drücke, Temperaturen usw. entnehmbar sind, könnte man die bisherigen Verfahren beibehalten. Andernfalls muß man die chemischen Potentiale – näherungsweise mittels ihrer Temperatur- und Druckkoeffizienten, α und β (s. Tabelle) – auf andere Bedingungen umrechnen. Bei einer Temperaturänderung $T_0 \rightarrow T$ gilt näherungsweise

$$\mu = \mu_0 + \alpha(T - T_0), \quad (6)$$

oder bei einer Druckänderung $p_0 \rightarrow p$

$$\mu = \mu_0 + \beta(p - p_0). \quad (7)$$

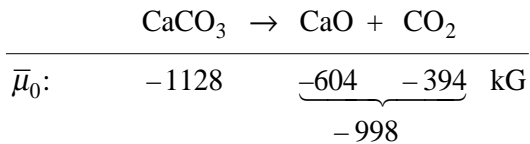
Als Beispiel betrachten wir die Umwandlung von Graphit in Diamant. Weil $\mu_{\text{Graphit}} < \mu_{\text{Diamant}}$, kann diese Umwandlung unter Normalbedingungen nicht ablaufen. Da jedoch wegen $\beta_{\text{Graphit}} > \beta_{\text{Diamant}} > 0$ das chemische Potential des Graphits mit wachsendem Druck schneller zunimmt als das des Diamants, muß bei hohen Drücken μ_{Graphit} schließlich größer als μ_{Diamant} und damit die gewünschte Umwandlung möglich werden. Die Druckerhöhung $\Delta p = p - p_0$ bei der $\mu_{\text{Graphit}} = \mu_{\text{Diamant}}$ wird, – was bedeutet, daß Graphit und Diamant im chemischen Gleichgewicht vorliegen – berechnet sich demnach aus

$$\mu_{0, \text{Graphit}} + \beta_{\text{Graphit}} \cdot \Delta p = \mu_{0, \text{Diamant}} + \beta_{\text{Diamant}} \cdot \Delta p$$

Einsetzen der Werte aus Tabelle 1 liefert $\Delta p = 13$ kbar. Dieses Ergebnis kann natürlich nicht streng richtig sein, weil die linearen Abhängigkeiten in den Gln. (6) und (7) nur Näherungen darstellen. Es ist aber als Orientierungswert durchaus brauchbar.

Bei Gasen hat β einen besonders großen Wert, (der außerdem für alle Gase derselbe ist). Das deutet darauf hin, daß die Näherung (7) für Gase nur bei kleinen relativen Druckänderungen verwendbar ist, während sie für feste und flüssige Stoffe bis zu Drücken von einigen kbar brauchbar ist. Auf die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Gasen gehen wir im 5. Abschnitt näher ein.

Was die Temperaturabhängigkeit angeht, fällt zunächst auf, daß der Temperaturkoeffizient in der Regel negativ und für Gase dem Betrage nach deutlich größer ist als der α -Wert für flüssige oder feste Substanzen. Eine Erwärmung begünstigt also die Bildung von Gasen, da deren Umwandlungsneigung dabei schneller sinkt als die kondensierter Stoffe. Bei genügend hoher Temperatur muß demnach – ähnlich wie bei Drucksenkung – alle Materie schließlich in den Gaszustand übergehen. Angewandt beispielsweise auf die Umsetzung



die, nach den chemischen Potentialen geurteilt, unter Zimmerbedingungen nicht ablaufen kann, folgern wir zunächst qualitativ, daß sie beim Erhitzen irgendwann einsetzen muß. Konkret können wir die Mindesttemperatur für die CaCO_3 -Zersetzung auf die gleiche Weise berechnen wie den Mindestdruck für die Umwandlung des Graphits in Diamant. Hierzu brauchen wir nur die Gleichung

$$\bar{\mu}_0, \text{CaCO}_3 + \alpha_{\text{CaCO}_3} \cdot \Delta T = \bar{\mu}_0, \text{CaO} + \alpha_{\text{CaO}} \cdot \Delta T + \bar{\mu}_0, \text{CO}_2 + \alpha_{\text{CO}_2} \cdot \Delta T$$

nach ΔT aufzulösen. Auch andere Umwandlungs- oder Reaktionstemperaturen lassen sich auf diesem Wege näherungsweise berechnen, etwa der Siedepunkt des Benzols, die Übergangstemperatur von rhombischem in monoklinen Schwefel oder die Mindesttemperatur für die Calciumcarbidbildung aus gebranntem Kalk und Kohle.

Es steht nichts im Wege, die Überlegungen auch auf Reaktionen auszudehnen, bei denen Druck und Temperatur gleichzeitig verändert sind. Hierzu ein bekanntes Beispiel, stellvertretend für unzählige andere. Eis von 273 K (0°C) schmilzt unter Druck, weil sein chemisches Potential, das unter Normaldruck mit dem von Eiswasser übereinstimmt, wegen $\beta_{\text{Eis}} > \beta_{\text{Wasser}} > 0$ (s. Tabelle 1) bei Druckerhöhung größer wird als das des Wassers.

Daß ein Eisblock beim Zusammendrücken dennoch nicht als ganzes schmilzt, liegt daran, daß er sich beim Schmelzen abkühlt. Wegen des negativen Temperaturkoeffizienten α steigen hierbei die chemischen Potentiale an, und zwar, weil $0 > \alpha_{\text{Eis}} > \alpha_{\text{Wasser}}$ ist, beim Wasser stärker als beim Eis. Dadurch gleicht sich der durch den Überdruck verursachte Potentialunterschied wieder aus und der Schmelzvorgang kommt zum Stillstand. Erst wenn man den Druck weiter erhöhte, würde das Eis weiter schmelzen, bis eine zusätzliche Abkühlung die Potentiale erneut nivelliert.

Die beschriebene Temperatursenkung des gepreßten Eises, die ja nichts anderes darstellt als die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers unter Druck, läßt sich leicht berechnen. Die Gleichgewichtsbedingung $\mu_{\text{Eis}} = \mu_{\text{Wasser}}$ nimmt wegen (6) und (7) die Form an

$$\mu_{0, \text{Eis}} + \beta_{\text{Eis}} \cdot \Delta p + \alpha_{\text{Eis}} \cdot \Delta T = \mu_{0, \text{Wasser}} + \beta_{\text{Wasser}} \cdot \Delta p + \alpha_{\text{Wasser}} \cdot \Delta T$$

Da $\mu_{0, \text{Eis}}$ und $\mu_{0, \text{Wasser}}$ gleich sind, fallen sie heraus, und es entsteht eine einfache Gleichung mit ΔT als einziger unbekanntem Größe. Die Lösung lautet:

$$\Delta T = - \frac{\beta_{\text{Wasser}} - \beta_{\text{Eis}}}{\alpha_{\text{Wasser}} - \alpha_{\text{Eis}}}$$

Für $\Delta p = 100$ bar ergibt sich mit den Zahlenwerten aus unserer Tabelle eine Gefrierpunktsänderung von

$$\Delta T = -0,66\text{K.}$$

4. Das Ausbreitungsbestreben der Stoffe

Daß das chemische Potential nicht nur auf Phasenumwandlungen oder chemische Umsetzungen anwendbar ist, sondern eine erheblich umfassendere Bedeutung für das Verhalten eines Stoffes besitzt, soll im folgenden gezeigt werden. Wir wollen uns der Kürze halber auf eine qualitative Erörterung beschränken, obwohl sich verschiedene Erscheinungen auch leicht quantitativ behandeln lassen.

Hatten wir unser Augenmerk bisher auf das Umwandlungsbestreben der Stoffe gerichtet, so ist daneben eine zweite Eigenschaft fast ebenso bedeutsam: die Neigung, sich im Raum auszubreiten, sei er leer oder materiefüllt. Auch diese Erscheinung kann man sich leicht an alltäglichen Vorgängen verdeutlichen. Die Stoffe wandern meist äußerst langsam in winzigsten Mengen und dadurch sehr unauffällig, aber es gibt genügend Beispiele, wo die Ausbreitung durchaus sinnfällig ist. Wenn die Aromastoffe aus frisch gemahlenem, unverpacktem Kaffee in Tagen entweichen, wenn Pfützen nach einem Regen in Stunden verdunsten, die Klebstofflösung aus der Tube in Minuten erstarrt und die aus dem Filzschreiber ausfließende "Tinte" in Augenblicken eintrocknet, dann zeigt das, wie beweglich und flüchtig manche Stoffe sein können. Daß die Stoffe nicht einfach verschwinden, sondern sich nur verteilen, wird an anderen Beispielen deutlich. Ein Stück Zwieback, das man im Kasten oder Frischhaltebeutel zusammen mit frischem Brot aufbewahrt, wird durch Wasseraufnahme ganz weich und biegsam, während eine Scheibe Brot in der Zwiebacktüte hart und brüchig wird, weil es seine Feuchte an den trockenen Zwieback verliert. Ein Effekt, der sich sehr hübsch demonstrieren läßt. Bei farbigen und stark riechenden Stoffen ist die Ausbreitung leicht verfolgbar. Der Duft eines Fliederstraußes, einer geschälten Apfelsine oder eines Harzer Käses erfüllt schnell das ganze Zimmer. Die Diffusion farbiger, niedermolekularer Stoffe in einer Flüssigkeit, oder besser in einem Gel, um die Konvektion zu unterbinden, läuft im Kleinen so schnell, daß man bequem zuschauen kann (Abb. 2). Daß Textilfarbstoffe dazu neigen, beim Waschen von einem Gewebe in das andere hinüberzuwandern, daß die Wirkstoffe einer Salbe in die Haut einzudringen vermögen oder daß die Tinte zu verlaufen beginnt, wenn Tränen oder Regentropfen auf das Geschriebene fallen, ist allgemeines Wissensgut. Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die Stoffausbreitung eine sehr allgemeine Eigenschaft stofflichen Verhaltens darstellt.

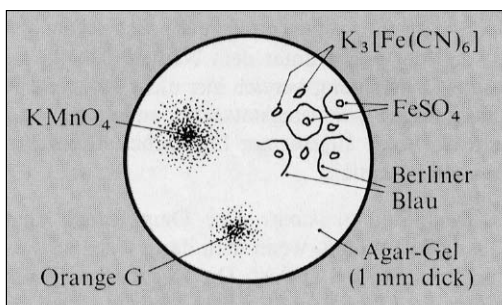
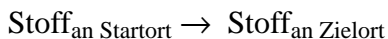


Abb. 2 Ausbreitung niedermolekularer Stoffe in einem Gel

Da man die Wanderung eines Stoffes von einem Ort an einen anderen als Reaktion auffassen kann:



ist es einleuchtend, daß das chemische Potential auch diese Vorgänge beherrscht. Tatsächlich ist es nicht schwer, thermodynamisch zu begründen, daß ein Stofftransport stets in Richtung eines Potentialgefälles abläuft, solange keine sonstigen energieliefernden Vorgänge im Spiele sind. Um viele der mit Stoffaustausch und Stoffverteilung zusammenhängenden Erscheinungen qualitativ zu verstehen, genügt es, eine zusätzliche Eigenschaft der Größe μ zu kennen:

Mit wachsender Verdünnung eines Stoffes fällt sein chemisches Potential, und zwar bei hinreichend hoher Verdünnung beliebig tief.

Welche Konsequenzen hat diese Eigenschaft der Größe μ ? Die Antwort soll anhand verschiedener Bei-

spiele gegeben werden.

a) *Homogene Verteilung*: Ein Stoff, sofern er hinreichend beweglich ist, muß sich in einem sonst homogenen Materie- oder Raumbereich am Ende gleichförmig verteilen. Denn an Stellen mit geringem Gehalt ist auch sein chemisches Potential kleiner, so daß der Stoff aus Gebieten höherer Konzentration dorthin gedrängt wird (Abb. 3). Wenn mehrere Stoffe in einem Raumgebiet gleichzeitig wandern, gilt für jeden von ihnen dasselbe. Die Materie strebt also von selbst homogene Verteilungen an.

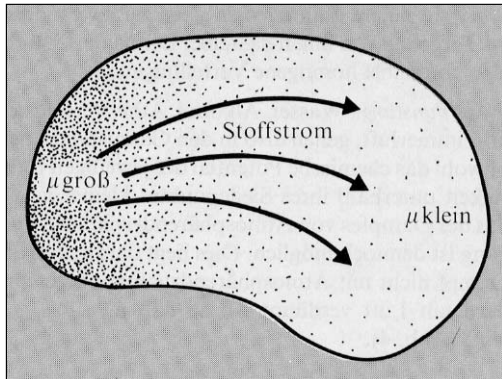


Abb. 3 Stoffstrom bei inhomogener Verteilung

b) *Verdunstung*: Wasser, Alkohol, Äther verdunsten an Zimmerluft, gehen also in den Gaszustand über, obwohl das chemische Potential der jeweiligen Flüssigkeit unterhalb ihres Siedepunktes kleiner ist als das des Dampfes von Atmosphärendruck. Der Vorgang ist dennoch möglich. Dies liegt daran, daß der Dampf nicht mit Atmosphärendruck vorliegt, sondern mit Luft verdünnt ist, so daß $\mu_{\text{gasig}} < \mu_{\text{flüssig}}$ wird (Abb. 4).

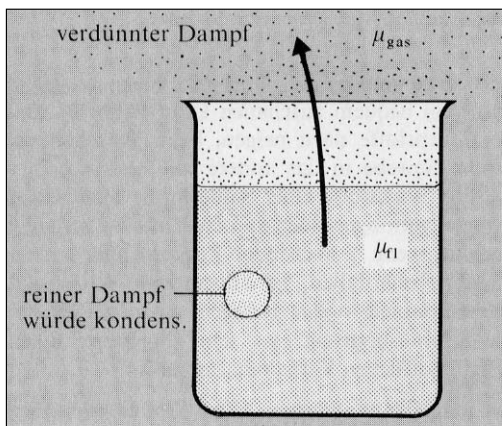


Abb. 4 Verdunsten einer Flüssigkeit

c) *Löslichkeit*: Jeder Stoff A löst sich in einem beliebigen anderen B in endlicher, wenn vielleicht auch unmeßbar kleiner Menge, denn bei hinreichender Verdünnung unterschreitet das chemische Potential des gelösten Stoffs A irgendwann den μ -Wert, den A im festen Bodenkörper hat, so daß A von dorthin abzuwandern beginnt (Abb. 5).



Abb. 5 Auflösung eines Stoffes A in einem anderen B

d) *Osmose*: Sind zwei verschieden konzentrierte Lösungen durch eine nur für das Lösemittel A durchlässige Wand getrennt (Abb. 6), dann wandert dieses von der dünneren in die dichtere Lösung, weil hier das chemische Potential μ_A niedriger ist, da ja hier der Stoff A durch seinen Lösungspartner stärker verdünnt ist. Dieser Effekt erklärt z.B., warum gezuckerte Früchte Saft "ziehen" oder Kirschen bei anhaltendem Regenwetter so stark quellen können, daß sie platzen. Im ersten Falle wandert das Wasser durch die Fruchtschale in die konzentrierte und damit wasserärmere Zuckerlösung nach außen, im zweiten Falle gerade umgekehrt nach innen, weil jetzt dort das Wasser stärker verdünnt vorliegt. Diesen zweiten Effekt kann man statt an Früchten ganz gut an einem in Wasser liegenden, entkalkten Ei demonstrieren.

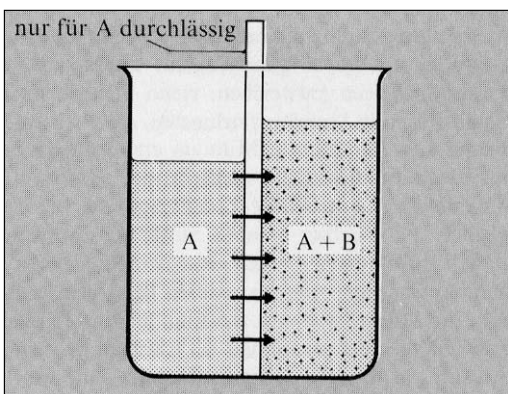


Abb. 6 Das Lösemittel A wandert entgegen einem Druckgefälle in eine Lösung ein

Infolge der Wanderung des Lösemittels A kann in der konzentrierten Lösung allmählich ein Überdruck entstehen (vgl. Abb. 6), durch den das chemische Potential μ_A dort langsam angehoben wird, so daß das Potentialgefälle abnimmt. Der Vorgang kommt zum Stillstand, wenn μ_A links und rechts der Wand gleich geworden ist (oder wenn der Stoff A auf der einen Seite ganz verschwunden ist). Bemerkenswert ist, daß der ganze unter dem Namen Osmose bekannte Erscheinungsbereich hier nicht wie sonst als selbständige Erfahrungstatsache auftaucht, sondern als Folge allgemeiner Eigenschaften des chemischen Potentials.

e) *Dampfdrucksenkung*: Der Dampfdruck einer Flüssigkeit A sinkt, wenn man darin einen schwerflüchtigen Stoff B auflöst. Die Zugabe von B verdünnt die Flüssigkeit A und erniedrigt damit ihr chemisches Potential. Waren am Anfang $\mu_{A,flüssig} = \mu_{A,gasig}$ so liegt jetzt $\mu_{A,flüssig}$ tiefer, so daß der Dampf kondensieren muß, wodurch der Druck fällt. Der Vorgang läuft solange, bis wieder Potentialgleichheit erreicht ist. Als Schauversuch eignet sich die einfache in Abb. 7 gezeigte Anordnung.

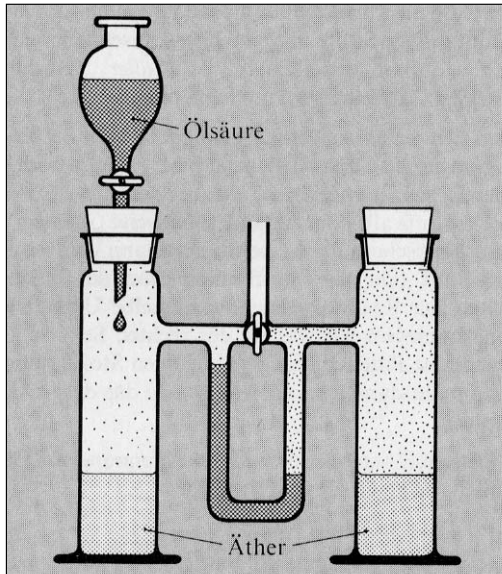


Abb. 7 Dampfdruckvergleich von Äther und einer ätherischen Lösung

f) *Zerfließlichkeit*: Manche kristallisierten Stoffe “zerfließen” an nicht zu trockener Zimmerluft, etwa Natrium- oder Kaliumhydroxid, Calcium- oder Magnesiumchlorid. Dies geschieht, weil in den hochkonzentrierten, wasserarmen Lösungen, die sich anfänglich durch H_2O -Adsorption an der Oberfläche bilden, das chemische Potential des Wassers dort so stark erniedrigt ist, daß es noch unterhalb des des Wasserdampfes in der Luft liegt. Dadurch wandert dauernd Wasser aus der Zimmerluft in die Lösung ein. Da eine Verdünnung aber andererseits das Potential des gelösten Salzes senkt (bzw. das der entstehenden Ionen) und dadurch ein Potentialgefälle vom Bodenkörper zur Lösung hin hervorruft, diffundiert auch das Salz laufend in die Lösung ein. Der Vorgang kommt nicht eher zum Halten, bis der ganze Bodenkörper “zerflossen” ist (Abb. 8).

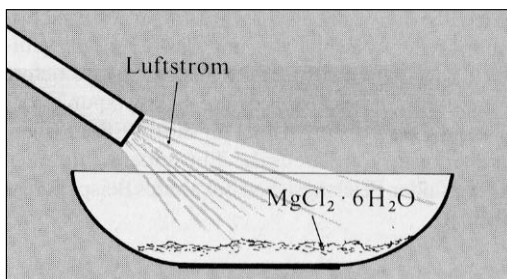


Abb. 8 Zerfließen eines hygroskopischen Salzes an feuchter Zimmerluft

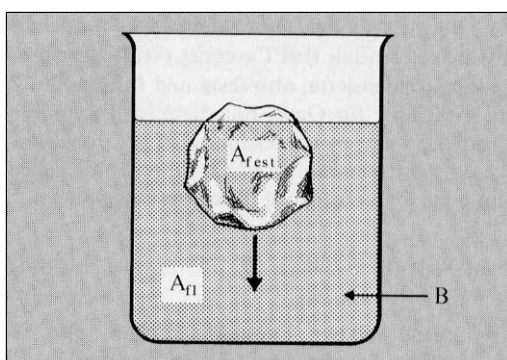


Abb. 9 Schmelzen von Eis in einer Lösung

g) *Gefrierpunktserniedrigung*: Eine gefrorene Flüssigkeit A schmilzt leichter, wenn man einen in der Flüssigkeit löslichen Stoff B zugibt (Abb. 9). Am normalen Gefrierpunkt von A sind die chemischen Potentiale im festen und flüssigen Zustand gerade gleich. Die Auflösung eines Fremdstoffes in der flüssigen Phase erniedrigt deren chemisches Potential, so daß es unter das der festen Phase sinkt, die daher

sich umzuwandeln, d.h. zu schmelzen beginnt. Dadurch kühlt sich das ganze Gemenge ab und die chemischen Potentiale steigen wegen ihrer negativen Temperaturkoeffizienten an. Da aber

$$a_{\text{flüssig}} < a_{\text{fest}} < 0$$

wächst $\mu_{\text{flüssig}}$ schneller als μ_{fest} , so daß das Potentialgefälle bei einer gewissen Temperaturenniedrigung wieder verschwindet und das Schmelzen aufhört. Die jetzt erreichte, leicht berechenbare tiefere Temperatur ist der erniedrigte Schmelzpunkt der Lösung. Das Musterbeispiel für diesen Effekt ist die Tauwirkung von Streusalz. Ein anderes aus dem Alltags- oder Feiertagsleben bekanntes Beispiel zeigt Abb. 10.

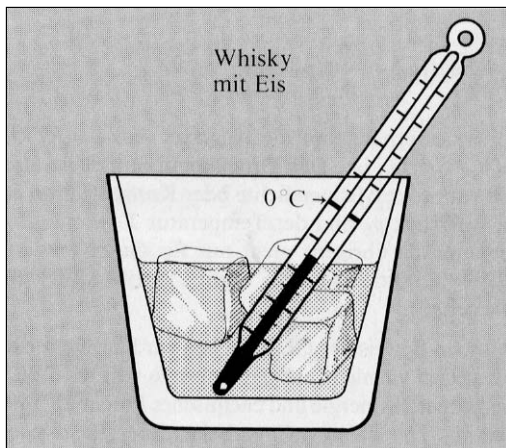


Abb. 10 Gefrierpunktsenkung durch Alkohol

5. Gleichgewichte, Massenwirkungsgesetz

Die Formel (7) der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials (bei $T = \text{const.}$) trifft zwar recht gut für kondensierte, also feste und flüssige Stoffe zu, nicht aber für Gase. Für diese ist (7) nur verwendbar, wenn es um kleine relative Druckänderungen geht. Tatsächlich ist die Druckabhängigkeit von μ bei Gasen gegeben durch die Beziehung

$$\mu(p) = \mu(p_0) + RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (8)$$

Für kleine relative Druckänderungen, also für $(p - p_0)/p_0 \ll 1$, geht diese Gleichung über in (7), denn es ist

$$\mu(p) = \mu(p_0) + RT \cdot \ln\left(\frac{p - p_0}{p_0}\right) \approx \mu(p_0) + \frac{RT}{p_0} \cdot (p - p_0)$$

Überdies erhält man die Aussage, daß $\beta = RT/p_0 = V_0/n = 1/\hat{n}_0$ ist. Der Druckkoeffizient β ist also die reziproke Mengendichte oder Konzentration \hat{n}_0 beim Druck p_0 und der Temperatur T – eine Beziehung die übrigens nicht nur für Gase, sondern auch für kondensierte Stoffe zutrifft (für die $\hat{n} \approx \text{const.}$).

Auf den Beweis der Gl. (8) gehen wir hier nicht ein, verweisen vielmehr auf die Aufsätze von *W. Stöbel* "Chemische Energie und chemisches Potential" und von *F. Herrmann* "Chemische Energie in der Schule" in Heft 2 dieser Reihe. Dort wird (8) auf zwei unterschiedlichen Wegen bewiesen.

Gl. (8) läßt sich noch anders schreiben, wenn man die Gasgleichung

$$p = \frac{n}{V} RT = \hat{n} RT \quad (9)$$

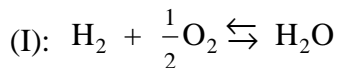
ausnutzt. Da in (8) bei der Änderung des Drucks p_0 auf den Wert p die Temperatur T als konstant vorausgesetzt ist, folgt $p / p_0 = \hat{n} / \hat{n}_0$ und damit

$$\mu(\hat{n}) = \mu(\hat{n}_0) + RT \cdot \ln\left(\frac{\hat{n}}{\hat{n}_0}\right). \quad (10)$$

Diese Gleichung gibt an, wie bei festgehaltener Temperatur das chemische Potential eines Gases von der Mengendichte \hat{n} abhängt. Sie gilt nicht nur für Gase im wörtlichen Sinn, sondern auch für verdünnt gelöste Stoffe, die sich physikalisch bekanntlich wie Gase verhalten [s. *W. Möller* "Die allgemeine Gasgleichung" in Heft 2 dieser Reihe].

Von den vielen Anwendungsmöglichkeiten der Beziehungen (8) und (10) gehen wir hier nur auf chemische Gleichgewichte ein, bei denen die beteiligten Stoffe alle oder zumindest teilweise Gase sind. Ein chemisches Gleichgewicht liegt dann vor, wenn der Stoff oder die Stoffkombination der linken Seite einer Reaktionsgleichung dasselbe Umwandlungsbestreben hat wie die der rechten Seite. Das chemische Potential der rechtsseitigen Stoffkombination hat dann denselben Wert wie das der linksseitigen.

Als Beispiel betrachten wir die Verbrennung von H_2 und O_2 zu H_2O , also die Reaktion



Im chemischen Gleichgewicht dieser Reaktion, das bereits durch den Doppelpfeil angedeutet ist, hat die Differenz $\Delta_{(I)}\mu$ des chemischen Potentials zwischen der linken und der rechten Seite der Reaktionsgleichung (I), also der Ausdruck

$$\Delta_{(I)} \mu = + \left[\mu_{H_2}(T, p_{H_2}) + \frac{1}{2} \mu_{O_2}(T, p_{O_2}) \right] - \mu_{H_2O}(T, p_{H_2O}) \quad (11)$$

den Wert null.

Zunächst fragen wir jedoch nicht nach dem chemischen Gleichgewicht, sondern bringen lediglich die Beziehung (11) in eine andere Form. Da die Reaktionsgleichung (I) die Bildung von H_2O aus den Elementen H_2 und O_2 beschreibt, ist $\Delta_{(I)}\mu$ für $T = 298 \text{ K}$ und $= 1 \text{ bar}$ gerade gleich dem Negativen der nach unserer Verabredung (5) gebildeten Größe $\bar{\mu}_{H_2O}$. Ersetzt man auf der rechten Seite der Gl. (11) alle chemischen Potentiale gemäß (8) durch ihre Werte für andere Drucke $p'_{H_2O} = p'_{H_2} = p'_{O_2}$ – was natürlich voraussetzt, daß alle drei Stoffe H_2 , O_2 und H_2O als Gase vorliegen –, so erhält man

$$\Delta_{(I)} \mu = \Delta_{(I)} \mu' + RT \ln \left[\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \cdot \frac{p'_{H_2O}}{p'_{H_2} \cdot p'_{O_2}^{1/2}} \right].$$

Diese Gleichung wiederum läßt sich schreiben

$$\frac{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \cdot e^{-\frac{\Delta_{(I)}\mu}{RT}} = \frac{p'_{H_2} \cdot p'_{O_2}^{1/2}}{p'_{H_2O}} \cdot e^{-\frac{\Delta_{(I)}\mu'}{RT}} = K_p(T). \quad (12)$$

Die Gl. (12) ist nichts als eine andere Form von Gl. (11).

Denkt man sich nun in (12) die Werte von $p'_{\text{H}_2\text{O}}$, p'_{H_2} und p'_{O_2} festgehalten, so hängt der mittlere Ausdruck nur von T ab. Somit gilt dasselbe auch für den linksseitigen Ausdruck, obwohl man $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} und p_{O_2} noch beliebig verändern kann. Der linksseitige (und damit natürlich auch der mittlere) Ausdruck hängt also allein von T ab, nicht dagegen von den Drücken $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} und p_{O_2} . Das bringen wir dadurch zum Ausdruck, daß wir rechts $K_p(T)$ schreiben. Gibt man $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} , p_{O_2} irgendwelche Werte, so nimmt $\Delta_{(I)}\mu$ stets einen solchen Wert an, daß (12) erfüllt ist.

Im chemischen Gleichgewicht der Reaktion (I) ist $\Delta_{(I)}\mu = 0$. Verlangt man also, daß Gleichgewicht besteht, so muß nach (12) gelten:

$$\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p(T) = \frac{p'_{\text{H}_2} \cdot p'_{\text{O}_2}{}^{1/2}}{p'_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot e^{-\frac{\Delta_{(I)}\mu'}{RT}} \quad (13)$$

Diese Formel heißt das *Massenwirkungsgesetz*. Sie ist nur eine andere Form der Gleichung $\Delta_{(I)}\mu = 0$, so daß auch sie das chemische Gleichgewicht der Reaktion (I) beschreibt. Die Reaktanten müssen dabei alle gasförmig vorliegen. Die Werte von $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{H_2} , p_{O_2} heißen dann die Gleichgewichtsdrücke der Stoffe H_2O , H_2 , O_2 . Entsprechend sind

$$\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}, \quad \hat{n}_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{RT}, \quad \hat{n}_{\text{O}_2} = \frac{p_{\text{O}_2}}{RT} \quad (14)$$

die Gleichgewichts-Mengendichten oder Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Es ist klar, daß sich auch die übrigen Beziehungen statt in den Drücken p_i in den Mengendichten \hat{n}_i formulieren lassen.

Für $T = 298 \text{ K}$ können wir den Wert K_p mit Hilfe der Tabelle 1 (letzte Zeile) angeben. Wählen wir nämlich $p'_{\text{H}_2\text{O}} = p'_{\text{H}_2} = p'_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$, so ist $\Delta_{(I)}\mu' = -\bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 228,6 \text{ kG}$ und da $(298 \text{ K})R = 2,47 \text{ kG}$ ist, folgt aus (14)

$$K_p(298 \text{ K}) = e^{-92,7} \text{ bar}^{1/2} = 10^{-40} \text{ bar}^{1/2}$$

Hat man also bei Zimmertemperatur ($T = 298 \text{ K}$) Wasserdampf vom Druck $p_{\text{H}_2\text{O}}$, so ist nach (13), wenn man diese Gleichung zweckmäßigerweise noch durch $p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ dividiert

$$\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{3/2}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{-1/2} K_p = 10^{-40} / (p_{\text{H}_2\text{O}} / \text{bar})^{1/2}.$$

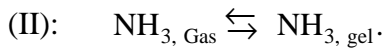
Da aber der Druck von O_2 , wenn H_2 und O_2 im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen, halb so groß ist wie der von H_2 , ist die linke Seite gleich $(p_{\text{H}_2} / p_{\text{H}_2\text{O}})^{3/2} / \sqrt{2}$. Bei einem H_2O -Druck von 20 mbar (das Wasser soll ja bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gasförmig sein!) hat man also

$$\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\hat{n}_{\text{H}_2}}{\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{\sqrt{2} \cdot 10^{-40}}{2 \cdot 10^{-2}} \right)^{2/3} \approx 10^{-26}.$$

d.h. auf 10^{26} H_2O -Moleküle kommt im chemischen Gleichgewicht bei $T = 298 \text{ K}$ und $p_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ mbar}$ nur etwa 1 H_2 -Molekül.

Als weiteres Beispiel für die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes betrachten wir das chemische

Gleichgewicht zwischen gasförmigem und in Wasser gelöstem NH_3 , also das Gleichgewicht der Reaktion:



Das Massenwirkungsgesetz lautet nun, entsprechend (13)

$$\frac{p_{\text{NH}_3}(\text{Gas})}{p_{\text{NH}_3}(\text{gel})} = K_p(T) = \frac{p'_{\text{NH}_3}(\text{Gas})}{p'_{\text{NH}_3}(\text{gel})} \cdot e^{-\frac{\Delta_{(II)}\mu'}{RT}},$$

wobei

$$\Delta_{(II)}\mu' = \mu_{\text{NH}_3, \text{Gas}}(T, p') - \mu_{\text{NH}_3, \text{gel}}(T, p')$$

bedeutet. Wählt man $T = 298 \text{ K}$, $p_{\text{NH}_3}(\text{Gas}) = 1 \text{ bar}$ und $p_{\text{NH}_3}(\text{gel}) = (1 \text{ mol/l}) RT = 24,7 \text{ bar}$, so hat nach Tabelle 1 der Exponent den Wert

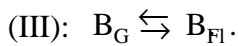
$$- (26,1 \text{ kG} - 16,5 \text{ kG}) / 2,47 \text{ kG} = - 4,4$$

und somit

$$\frac{p_{\text{NH}_3}(\text{Gas})}{p_{\text{NH}_3}(\text{gel})} = \frac{\hat{n}_{\text{NH}_3}(\text{Gas})}{\hat{n}_{\text{NH}_3}(\text{gel})} = \frac{e^{-4,4}}{24,7} = \frac{1}{2000}.$$

Bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ist die Mengendichte des gelösten NH_3 also 2000mal so groß wie die des gasförmigen NH_3 über der Lösung.

Als letztes Beispiel eines chemischen Gleichgewichts betrachten wir das Phasengleichgewicht zwischen gasförmiger und flüssiger (oder fester) Phase einer Substanz B, also das chemische Gleichgewicht der Reaktion.



Dieses Gleichgewicht ist dadurch definiert, daß die Differenz

$$\Delta_{(III)}\mu = \mu_G - \mu_{\text{Fl}} \tag{17}$$

den Wert Null hat. Setzt man nun in (17) für μ_G die Beziehung (8) ein und für μ_{Fl} die Beziehung (7), so resultiert

$$\Delta_{(III)}\mu(T, p) = \Delta_{(III)}\mu(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0}.$$

Die Druckabhängigkeit von μ_{Fl} ist dabei vernachlässigt, da $\beta_G = RT/p \gg \beta_{\text{Fl}}$ ist. Für $T = 298 \text{ K}$ und Normaldruck ist $\beta_G/\beta_{\text{Fl}} = 10^3$. Im Phasengleichgewicht bei gegebener Temperatur T hat p gerade einen solchen Wert $p(T)$, daß $\Delta_{(III)}\mu(T, p) = 0$, die linke Seite von (18) also verschwindet. Somit lautet (18) im Gleichgewicht

$$\ln \frac{p(T)}{p_0} = - \frac{\Delta_{(III)}\mu(T, p_0)}{RT}, \tag{19}$$

oder anders geschrieben

$$p(T) = p_0 \cdot e^{-\frac{\Delta_{(III)}\mu(T, p_0)}{RT}}. \quad (20)$$

Für Wasser von $T = 298 \text{ K}$, für das p_0/\hat{n}_{Fl} nur etwa ein Tausendstel von RT beträgt, also vernachlässigbar ist, findet man mit Hilfe der in Tabelle 1 gegebenen Daten

$$p(298 \text{ K}) = 1 \text{ bar} \cdot e^{-3,5} = 32 \text{ mbar}.$$

Das stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 31,4 mbar überein. Gl. (20) zeigt überdies, daß man durch Messen des Dampfdrucks den Wert von $\Delta_{(III)}\mu$ bestimmen kann, was hier nur als Beispiel einer μ -Messung angeführt sei.

II. Das chemische Potential als physikalische Größe

Ziel dieses zweiten Teils ist es, die in I umrissene Beschreibungsweise stofflicher Vorgänge physikalisch zu rechtfertigen. Insbesondere geht es darum, die Größen chemisches Potential und chemische Spannung (= Triebkraft der chemischen Umwandlung) als natürliche, ja naheliegende physikalische Begriffsbildungen einsehbar zu machen.

6. Energiefreisetzung und Irreversibilität

Wir fragen gern, warum Vorgänge so ablaufen wie sie es tun und erwarten eine Antwort, die das Geschehen als Folge formaler Regeln begreifbar macht. Warum rieseln Schneeflocken zur Erde – warum runden sich Tropfen zu Kugeln – warum entlädt sich ein Kondensator bei Kurzschluß – was veranlaßt ein angeregtes Atom, in den Grundzustand überzugehen – was treibt Wasserstoffatome dazu, Molekeln zu bilden – weshalb zerfallen freie Neutronen?

Auf Fragen dieser Art, die aus allen Teilen der Physik stammen können, gibt es eine griffige Antwort: Die Vorgänge laufen ab, weil dabei “Energie frei” wird. Diese Antwort ist uns so geläufig, daß wir geneigt sind, ein allgemeines Prinzip dahinter zu vermuten. Jedes physikalische System strebe halt einen Zustand kleinster Energie an; wenn es daher Energie abgeben könne, dann tue es das auch. Aber so kann die Begründung nicht stimmen. Wenn nämlich ein System ein Energieminimum erreicht, dann erlangt, dank der Energieerhaltung, ein anderes System, seine “Umgebung”, ein Maximum. Von zwei miteinander in Energieaustausch stehenden Systemen kann das Prinzip vom Energieminimum also nur für eines von beiden gelten, das andere muß dann notwendig ein Prinzip des Energiemaximums erfüllen.

Mit dem “Freiwerden” von Energie muß also etwas anderes gemeint sein. Als Argument kann es nur stichhaltig sein, wenn es einen Umstand einschließt, der den Empfänger der Energie daran hindert, sie seinerseits zurückzugeben. Mit anderen Worten, der Umstand muß den Vorgang *irreversibel* machen. Nur so läßt sich erklären, warum ein System sich bleibend verändert und nicht von selbst in seinen Ausgangszustand zurückgeht.

Nun bedeutet Irreversibilität Entropieerzeugung. Wenn als Begründung für den Ablauf eines Vorgangs die Freisetzung von Energie angegeben wird, muß also Entropieerzeugung im Spiel sein. Manchmal ist es nicht einfach zu erkennen, wo und wie diese Entropieerzeugung stattfindet. Dagegen ist es im allgemeinen nicht so schwierig auszumachen, wo die erzeugte Entropie schließlich bleibt. Behält das System, dessen Vorgang man im Auge hat, von der erzeugten Entropie nichts, sondern gibt es diese an die Umgebung ab, so muß es auch Energie an die Umgebung abgeben. Behält es dagegen im anderen Extremfall die gesamte erzeugte Entropie, so braucht es zwar keine Energie an die Umgebung abzugeben, dafür steigt aber seine Entropie an. Natürlich sind auch alle Fälle denkbar und möglich, die zwischen diesen beiden Extremfällen liegen. Das System gibt dann weniger Energie ab als im ersten Fall, behält dafür aber gleichzeitig einen Teil der erzeugten Entropie.

Was die Sache auf den ersten Blick noch verwickelter macht, ist die Tatsache, daß Energieabgabe und Entropieerzeugung keineswegs gleichzeitig geschehen müssen. Das System kann zunächst einmal Energie abgeben, die von der Umgebung aufgenommen und z. B. gespeichert oder auf den Weg durch eine lange

und verzweigte Transportkette geschickt wird. Erst später wird diese Energie dann irgendwo zur Entropieerzeugung verwendet und damit der Vorgang der Energieabgabe des Systems endgültig irreversibel gemacht. Jedes Wasserkraftwerk ist hierfür ein Beispiel. Die Entropieerzeugung geschieht dabei erst beim Verbraucher, und wenn Speicher dazwischengeschaltet sind, können zwischen Energieabgabe und Entropieerzeugung beliebige Verzögerungen entstehen. Für das die Energie abgebende System, dessen Vorgänge uns interessieren, ist es indessen völlig belanglos, ob die Entropieerzeugung gleichzeitig mit der Energieabgabe geschieht oder erst viel später. Allein wichtig ist, daß das System die abgegebene Energie nicht wieder zurückerhält, daß kein Energierückstrom stattfindet. Solange das zutrifft, erfährt das System einen Prozeß, der in einer bestimmten Richtung abläuft.

Beschreibt man die Vorgänge eines Systems also, wie es für die Thermodynamik charakteristisch ist, allein unter Verwendung der Größen des Systems selbst, nicht jedoch unter Einbeziehung der Umgebung – deren besondere Eigenschaften deshalb aus der Beschreibung herausfallen und damit irrelevant sind –, so bleibt als Grund für den Ablauf der Vorgänge eines Systems die Abnahme der Energie oder die Zunahme der Entropie des Systems oder schließlich die kombinierte Abnahme und Zunahme dieser Größen. Sucht man also nach einer “Triebkraft” für den Ablauf der Prozesse eines Systems, so bieten sich dafür die Abnahme der Energie, die Zunahme der Entropie (= Abnahme der mit negativem Vorzeichen versehenen Entropie) oder die Abnahme einer geeigneten Kombination dieser beiden Größen an. Das chemische Potential läßt sich wie wir später sehen werden, tatsächlich als eine derartige Kombination ansehen.

7. Helmholtzsche Kräfte

Die Schlüsselfigur unserer Darstellung ist das chemische Potential. *J. W. Gibbs* hat diese Größe unter dem Formelzeichen μ und dem farblosen Namen “Potential” 1876 eingeführt, wobei er jedem Stoff A, B, ..., der in einem Materiestück vorkommt, ein eigenes Potential μ_A, μ_B, \dots zuordnet [1]. Die Fülle der Ergebnisse, die er über stoffliche Systeme mit Hilfe seines neuen Begriffs herzuleiten vermochte, allein gestützt auf die beiden Hauptsätze der Thermodynamik und einige sehr allgemeine Stoffeigenschaften, macht deutlich, daß er einen sehr glücklichen Griff getan hatte.

Fragen wir jedoch nach der Bedeutung der neuen Größe, so finden wir bei *Gibbs* nur wenig Anhaltspunkte. Ihren Namen “Potential” führt er ohne Begründung in einem Nebensatz ein und überläßt es dem Leser, die formal hergeleiteten Eigenschaften zu einem Gesamtbild zusammensetzen und Parallelen zu anderen physikalischen Größen zu ziehen.

H. v. Helmholtz, der unabhängig von *Gibbs* über die Ursachen stofflichen Wandels nachgedacht und ähnliche Gedanken wie dieser entwickelt hat, ist Bedürfnissen der physikalischen Anschaulichkeit gegenüber aufgeschlossener [2, 3]. Wenn wir die Überlegungen und Formeln der beiden Gelehrten vergleichen, können wir die Vorstellungen des zweiten benutzen, um die Gleichungen des ersten auszulegen. Was bei *Helmholtz* “Kraft” heißt, ist nichts als die Differenz des *Gibbsschen Potentials*. Wie das zu verstehen ist, wollen wir im folgenden näher auseinandersetzen.

Dem Vorbild *Lagranges* folgend, der die Mechanik um den Begriff der verallgemeinerten Koordinaten und Kräfte bereichert hat, erweitert *Helmholtz* den Koordinatenbegriff noch einmal, indem er auch nicht-mechanische Größen, wie die elektrische Ladung, die Masse und die Menge als Koordinaten v_1, v_2, \dots in die Betrachtungen einbezieht und entsprechend zugehörige Kräfte P_1, P_2, \dots einführt. So spricht er von der chemischen “Kraft”, die einen Stoff zur Zersetzung treibt, oder auch von der “Kraft”, mit der eine Lösung Salz anzieht oder mit der Wasser durch eine osmotische Membran gesogen wird. Das Wort “Kraft” ist hier nicht in dem vagen umgangssprachlichen Sinn gemeint, sondern stellt eine wohlbestimmte physikalische Größe P_i dar, “... welche dadurch definiert sei, dasz $P_i dv_i$ die Arbeit bezeichnet, welche der Körper durch die Veränderung dv_i leistet und nach außen abgibt”, wie *Helmholtz* es ausdrückt [3, S.278].

Wir wollen die *Helmholtzschen* Kräfte P_i mit $-A_i$ bezeichnen, wenn die zugehörige verallgemeinerte Koordinate v_i die Menge n_i eines Stoffs B_i ist. Dann ist also $-P_i dv_i = A_i dn_i$ die mit der Änderung dn_i der Menge n_i des Stoffs B_i dem System, dem der Stoff angehört, zugeführte Energie. Diese Verabredung dient lediglich dem Zweck, mit der heutigen thermodynamischen Terminologie in Einklang zu bleiben.

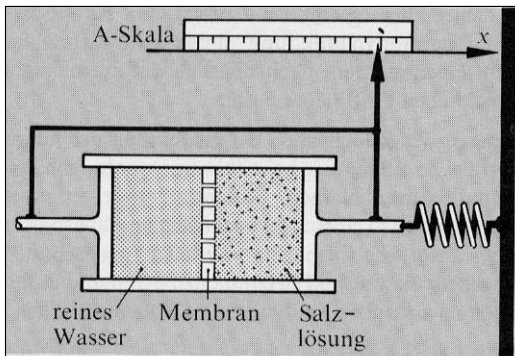


Abb. 11 Messung der chemischen Triebkraft, mit der reines Wasser in eine Salzlösung gezogen wird, als Kraft im Sinn der Mechanik

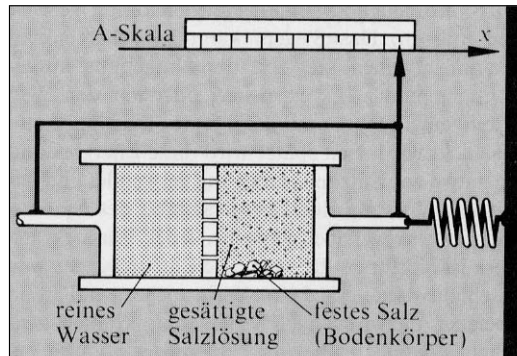


Abb. 12 Messung der chemischen Triebkraft, die festes Salz in reines Wasser zu treiben sucht

Wie sehr die *Helmholtzschen* Kräfte den Kräften im gewohnten *Newtonschen* Sinn verwandt sind, zeigt das in Abb. 11 dargestellte Gedankenexperiment. Es demonstriert die Triebkraft A_W , mit der reines Wasser in eine Salzlösung gezogen wird, und zwar durch eine Membran, die nur Wasser durchläßt, nicht aber Salz. Die Feder wird solange gedrückt, bis die Druckkraft F der Feder der *Helmholtzschen* Triebkraft A_W gerade das Gleichgewicht hält. Das geschieht dann wenn

$$-Fdx = A_W dn_W = A_W \hat{n}_W \cdot \text{Zylinderquerschnitt} \cdot dx,$$

also $F = -A_W \hat{n}_W \cdot \text{Zylinderquerschnitt}$ ist. Da die Mengendichte \hat{n}_W des Wassers bekannt ist, stellt die Messung von F gleichzeitig eine Messung von A_W dar. Man kann daher die Skala so einrichten, daß auf ihr direkt der Wert von A_W ablesbar ist. Die geschilderte Vorrichtung stellt daher ein Meßgerät für die Triebkraft A_W dar, die reines Wasser in die Salzlösung zu ziehen sucht. Diese Triebkraft besteht übrigens immer zwischen reinem und mit Salz versetztem Wasser, gleichgültig ob das Wasser wirklich in die Lösung übergehen kann oder ob Wasser und Lösung getrennt sind, mit anderen Worten, ob ein kleiner oder großer Widerstand den Vorgang, den die Triebkraft auszulösen bestrebt ist, auch wirklich ablaufen läßt.

Das nächste Beispiel zeigt, daß auch beim Auflösen von festem Salz in Wasser eine Triebkraft im *Helmholtzschen* Sinn wirksam ist und daß unter geeigneten Bedingungen diese Kraft sich ganz real im Sinn einer gewohnten Kraft manifestiert. Das gelingt, wenn Salz sich nicht irreversibel, also unter Entropieerzeugung im Wasser, sondern reversibel auflöst. Positive wie negative Änderungen dn_S der Menge n_S des festen Salzes lassen sich dann nach Belieben vorgeben.

Auch das läßt sich mit der Vorrichtung der Abb. 11 erreichen, wenn man auf der rechten Seite eine Salzlösung benutzt, die so konzentriert ist, daß noch festes Salz als Bodenkörper vorhanden ist (Abb. 12). Das feste Salz sorgt dafür, daß die Lösung unabhängig von der Stellung der Kolben immer dieselbe Salzkonzentration, nämlich die Sättigungskonzentration hat. Wird z.B. durch Verschieben der Kolben nach links das Salz in der Lösung "komprimiert", so fällt festes Salz aus, d.h. es ist $dn_S > 0$. Werden umgekehrt die Kolben nach rechts verschoben, so geht festes Salz in Lösung, d.h. es ist $dn_S < 0$. Somit ist hier $-Fdx = A_S dn_S$, wobei A_S die Triebkraft bezeichnet, die festes Salz in *reines* Wasser zu treiben sucht (denn löst sich festes Salz der Menge dn_S , so geschieht das durch gleichzeitigen Zustrom von *reinem* Wasser von links nach rechts). Wird die A-Skala wieder geeicht, so läßt sich der Wert von A_S unmittelbar auf ihr ablesen.

Schließlich ist auch die Triebkraft einer chemischen Umsetzung nach demselben Muster bestimmbar.

Sorgt man dafür, daß z.B. die Knallgasreaktion $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ nicht, wie gewohnt, unter Flammenbildung irreversibel abläuft, sondern reversibel, so gelingt es, die Triebkraft A , die die linke in die rechte Seite der Reaktionsgleichung umzuwandeln sucht, also die Triebkraft, die zwischen H_2 und O_2 auf der einen Seite und H_2O auf der anderen besteht, direkt zu messen, und zwar als elektrische Spannung. Die Vorrichtung, die das leistet, ist die *Brennstoffzelle*. Hier wollen wir uns mit diesem Hinweis begnügen, da im Aufsatz von *Falk* und *Ruppel* "Elektrische Vorgänge als Reaktionen" ausführlich darauf eingegangen wird.

8. Die maximale Nutzenergie

Die angeführten Beispiele mögen genügen, um deutlich zu machen, daß die *Helmholtzsche* Triebkraft A für einen Vorgang, der stoffliche Veränderungen einschließt, eine wohlbestimmte, im herkömmlichen Sinn meßbare, ja im Prinzip sogar mechanisch meßbare Größe darstellt. Die mechanische Messung setzt allerdings voraus, daß die Vorrichtung, mit der A gemessen wird, *reversibel* arbeitet, d.h. so, daß keine Entropie erzeugt wird. Die Energie Adn , die beim Übertritt der Wasser- oder Salzmenge dn in die Lösung oder bei der Bildung der Wassermenge dn aus dem Knallgas verfügbar wird, kann dann so umgeformt werden, daß $Adn = Fdx$ ist, worin F eine mechanische Kraft (eventuell eine im Sinne *Lagranges* verallgemeinerte Kraft) und dx eine Verschiebung bedeutet. Die Energie $A dn$ läßt sich also als "Nutzenergie" in dem Sinn gewinnen, daß man mechanische Maschinen damit treiben kann, wenn der Stoffstrom über eine Vorrichtung gelenkt wird, die Entropieerzeugung verhindert. Wird dagegen Entropie erzeugt, so wird ein Teil der Energie Adn "vergeudet" oder "dissipiert", nämlich dadurch, daß er zur Entropieerzeugung (die bei von Null verschiedener Temperatur T ja Energie kostet) verwendet wird. Allgemein ist

$$\text{Nutzenergie} = Adn - \left(\begin{array}{l} \text{zur Entropieerzeugung} \\ \text{verwendete Energie} \end{array} \right)$$

Die Nutzenergie ist somit maximal, wenn keine Entropie erzeugt wird. Dagegen ist sie Null, wenn die gesamte Energie Adn zur Entropieerzeugung verwendet wird. Das geschieht bei den "natürlichen" Vorgängen, also beim einfachen Auflösen von Salz in Wasser oder beim Zünden des Knallgases und nachfolgender Abkühlung des entstehenden Wassers durch Wärmekontakt mit der Umgebung.

Schließlich ist klar, daß die Größe A den Namen Triebkraft mit demselben Recht trägt wie die Größe F der Mechanik den Namen Kraft. Beide bestimmen durch ihren Betrag den "Drang", mit dem ein Vorgang abzulaufen bestrebt ist, und ihr Vorzeichen legt die Richtung des Ablaufs fest.

9. Gibbssche Potentiale

Vom *Gibbsschen* Standpunkt bewirken nicht "Kräfte", sondern unterschiedlich hohe Werte von "Potentialen" die stofflichen Vorgänge. Wasser wird in eine Salzlösung gezogen, weil sein Potential μ_W im Zustand des reinen Wassers einen größeren Wert hat als in der Lösung. Salz löst sich, weil sein Potential μ_S im kristallinen Zustand einen größeren Wert hat als in der Lösung.

E. Mach, der in seiner "Wärmelehre" auch über stoffliche Potentiale nachsinnt, deutet deren Werte als Niveaus und chemische Vorgänge als einen Niveaueausgleich ähnlich dem Ausgleich der Wasserstände in verbundenen Gefäßen oder dem Ausgleich der Temperatur verschieden warmer Körper oder dem des elektrischen Potentials sich berührender Leiter. Eigentlich ist das ein sehr schönes Bild. Er setzt allerdings einschränkend hinzu: "Damit aber ein solches *chemisches Potential* nicht ein bloßes Wort sei, muß ermittelt werden, was dasselbe mit einem *physikalischen Potential* gemein und nicht gemein hat". Als einen Wesenszug der letzteren betrachtet er, daß ihre Werte, die sie an verschiedenen Stellen haben, "Arbeitsniveauwerte" sind, d.h. ihr Zuwachs durch den Arbeitsaufwand beim Übergang von einer Stelle zur anderen bestimmt ist [4]. Wieweit trifft dies für die *Gibbsschen Potentiale* zu?

Unter den verschiedenen Definitionen, die *Gibbs* für das Potential μ_B eines Stoffes B in einer gewissen chemischen Umgebung angibt, findet sich, beiläufig erwähnt, eine, in der er μ_B über die *mechanische Arbeit* erklärt, die man braucht, um die Einheitsmenge des Stoffes von einem im Prinzip willkürlich wählbaren, aber festen Bezugszustand 1 aus in den betrachteten Zustand 2 zu bringen [1, S.95]. Ohne den Übertragungsvorgang selbst anzusprechen, wählt er die Bedingungen geschickt so, daß alle Arbeitsbeträge, die durch andere Änderungen als die von n_B verursachten herausfallen. Damit stellt aber $[\mu_B(2) - \mu_B(1)]dn_B$ gerade den Energiebetrag dar, der auch mit Vorrichtungen der im vorigen Abschnitt diskutierten Art bei der Übertragung der Menge dn_B vom Zustand 2 in den Zustand 1 gewonnen werden kann. Folglich ist

$$\mu_{\text{B}}(2) - \mu_{\text{B}}(1) = A \quad (21)$$

und damit für uns eine meßbare Größe. Das chemische Potential μ_{B} ist also auch ein regelrechtes Potential im *Machschen* Sinn, nicht anders, als es das elektrische Potential Φ oder das Gravitationspotential ϕ ist. Die *Helmholtzschen* “Kräfte” A erscheinen aus dieser Sicht somit als Resultierende zweier, oder bei chemischen Umsetzungen auch mehrerer mit- und gegeneinander wirkender Umwandlungstriebkräfte, deren Betrag jeweils durch den Wert des chemischen Potentials gemessen wird.

10. Chemische Spannung

A und μ stehen begrifflich und formal in derselben Beziehung zueinander wie elektrische Spannung U zwischen zwei Stellen 1 und 2 mit den Werten $\Phi(1)$ und $\Phi(2)$ des elektrischen Potentials an diesen Stellen: $U = \Phi(2) - \Phi(1)$. Daher bietet es sich an, neben dem Namen chemisches Potential für μ auch den Namen *chemische Spannung* für A zu verwenden. Wie die elektrische Spannung U die Ladungsströme treibt, so bildet die chemische Spannung A den Antrieb für die Stoffströme.

Wegen der umfassenden Bedeutung der chemischen “Kräfte” für das Naturgeschehen wollen wir der Spannung A und dem zugehörigen Potential μ wie im elektrischen Fall eine eigene Einheit geben, indem wir in Anlehnung an einen Vorschlag *Wibergs* [5] der betreffenden SI-Einheit, 1 J/mol, den Namen 1 Gibbs geben. Typisch für die sogenannten “physikalischen” Umwandlungen, wie Lösen, Verdampfen, Änderung der Kristallstruktur u.a., sind A -Werte in der Größenordnung von 1 Kilo-Gibbs (kG) während die der eigentlichen chemischen Reaktionen um 2 Zehnerpotenzen darüber liegen. Kernreaktionen übertreffen die letzteren nochmals um den Faktor 10^6 .

Um ein paar Zahlen konkret zu nennen, seien die Werte derjenigen chemischen Spannungen angegeben, die uns bei unseren bisherigen Betrachtungen begegnet sind. Falls die eine Salzlösung etwa halb gesättigt ist, hat die chemische Spannung des Wassers A_{W} zwischen Wasser in reinem Zustand und Wasser in der Lösung den Wert $A_{\text{W}} = 0,24$ kG, die des Salzes zwischen festem und gelöstem Salz den Wert $A_{\text{S}} = 1,7$ kG. Hätten wir dagegen eine gesättigte Sole verwandt, würden die Werte lauten: $A_{\text{W}} = 0,72$ kG, $A_{\text{S}} = 0$. Es fließt dann kein Salzstrom mehr, die Lösung zieht aber um so begieriger Wasser an.

Für die chemische Spannung zwischen gasförmigem und flüssigem Wasser (reinem Wasser oder dem Wasser dünner Lösungen) finden wir bei 60 bis 70% relativer Feuchte, wie es für Zimmerluft typisch ist, den Wert von rund 1 kG. Bei der Verdunstung von 1 g Wasser, entsprechend $\Delta n_{\text{W}} = 0,056$ mol, ist somit $A_{\text{W}} \Delta n_{\text{W}} = 56$ J.

Die für die Knallgasverbrennung verantwortliche chemische Spannung zwischen Knallgas und Wasserdampf in Zimmerluft hat den Wert 238 kG, zwischen Knallgas und flüssigem Wasser ist der Wert der chemischen Spannung etwas niedriger, nämlich gerade um die “Verdunstungsspannung” 1 kG.

Alle Angaben beziehen sich auf “Zimmerbedingungen” (1 bar, 25 °C). Wenn sich Temperatur, Druck, Konzentration usw. ändern, verschieben sich die Werte der chemischen Spannung und damit auch die Stärke der Stoffströme, ja sogar deren Richtung, falls die Spannungen ihre Vorzeichen wechseln. Um das stoffliche Verhalten voraussagen zu können, muß man wissen, wie A von den vorgegebenen Bedingungen abhängt. Dabei ist es zweckmäßig, nicht die chemischen Spannungen, sondern die Potentiale ins Auge zu fassen, denn zu n Meßstellen gehören n Potentiale, aber $n \cdot (n - 1)/2$ Spannungen.

11. Didaktische Torheiten

Die umfassende Bedeutung des chemischen Potentials für das stoffliche Geschehen harmoniert so gar nicht mit der Rolle, die es im Bewußtsein der Naturwissenschaftler spielt. Es fristet ein weitgehend

unbekanntes Dasein auf den Seiten theoretischer Lehrbücher, von Physikern kaum beachtet, von Chemikern verrufen als Ausbund begrifflicher Komplexität, den Biologen unbekannt. Wenn man diese Größe in ihrem natürlichen Zusammenhang kennenlernt, ist man überrascht von ihrem gutartigen Verhalten, ihren unkomplizierten Beziehungen zu anderen physikalischen Größen, und man fragt sich nach den Ursachen, die sie so ins Abseits naturwissenschaftlichen Denkens gedrängt haben könnten. Wir wollen uns in diesem Abschnitt ein wenig mit den Gründen und Folgen dieses merkwürdigen Tatbestandes auseinandersetzen.

Bei der Verbreitung seiner Ideen hatte *Gibbs* kein Glück. Zwar bemühten sich hervorragende Leute wie *W. Ostwald* in Deutschland und *H. Le Chatelier* in Frankreich um die Übersetzung seiner Abhandlungen – *Le Chatelier* stellte seinen Beitrag in seiner Bedeutung für die Chemie dem *Lavoisiers* an die Seite –, die Chemiker jedoch, denen seine Potentiale den größten Nutzen zu bringen versprochen, zeigten ihm die kalte Schulter. Seine abstrakte Sprache, die sie nicht verstanden, war ein Grund. Die Schwierigkeit, Werte zu ermitteln, war ein zweiter. Dazu kam, daß sie begrifflich nicht darauf vorbereitet waren. Die chemischen Umwandlungen schrieben sie verschieden stark ausgeprägten Wechselbeziehungen der Stoffe untereinander zu und konnten daher eine vom Reaktionspartner unabhängige Eigenschaft, wie das chemische Potential sie offenbar darstellt, nicht ohne weiteres einordnen.

Den wenigen, die sich dennoch mit dem chemischen Potential zu befassen wagten und eine Vorstellung und Zahlenwerte von der neuartigen Größe zu gewinnen suchten, schienen einige schon von *Gibbs* angegebene Beziehungen, als deren Stammform man die Gleichung

$$E = T \cdot S - p \cdot V + \mu \cdot n$$

ansehen kann, den günstigsten Zugang zu eröffnen. Die Gleichung ist hier in der heutigen Schreibweise und auf einen einzelnen Stoff beschränkt wiedergegeben. In ihr erscheint die Energie E eines homogenen Materiestückes formal in mehrere Beiträge zerlegt, einen thermischen $T \cdot S$, aus Temperatur T und Entropie S gebildet, einen mechanischen $-p \cdot V$, wo p den Druck und V das Volumen bedeutet, und einen chemischen $\mu \cdot n$, in dem neben μ die Stoffmenge n als Faktor steht. Da die Glieder $T \cdot S$ und $-p \cdot V$ über ihre Faktoren ebenso wie E als Ganzes in einem gewissen Rahmen kalorimetrisch oder mechanisch meßbar waren, bot die obige Formel die Möglichkeit, sich aus dem zu E fehlenden Rest ein Bild von der Beschaffenheit des chemischen Beitrags zu machen – ähnlich wie man aus den Lücken in einem Puzzlespiel auf die Gestalt der fehlenden Teile schließen kann.

Rechnerisch ist das ein simpler Schritt. Man schreibt einfach

$$n \cdot \mu = \underbrace{E + p \cdot V - T \cdot S}_G \quad (22)$$

Da die Summe $E + p \cdot V$ noch direkter mit kalorimetrisch meßbaren Effekten zusammenhängt als E selbst, ist es üblich, beide Summanden zu einer neuen Größe, der *Enthalpie* H , zusammenzufassen. Der ganze Ausdruck der rechten Seite von (22) wird mit G abgekürzt und *freie Enthalpie* genannt, weil er als von H "abgeleitet" gilt: $G = H - T \cdot S$. Das Beiwort "frei" rührt daher, daß unter gewissen Bedingungen ($p, T = \text{konst.}$, kein Stoffaustausch) die Abnahme von G gleich der freisetzbaren bzw. in inneren Prozessen durch Entropieerzeugung vergeudbaren Energie ist. Eine innere Umwandlung kann daher solange ablaufen, bis G ein Minimum erreicht. Diese Eigenschaft verleiht G eine gewisse Anschaulichkeit trotz der engen, dazu nötigen Voraussetzungen, die man nicht als so einschneidend empfindet, da sie in der Praxis häufig gut genug erfüllt sind.

Teilt man nun Gleichung (22) durch n und kennzeichnet mengenbezogene Größen durch kleine Buchstaben, so erhält man einen formal ziemlich einfachen Ausdruck für das chemische Potential:

$$\mu_B = \underbrace{e_B + p \cdot V_B}_{h_B} - T \cdot s_B = \underbrace{\hspace{10em}}_{g_B} \quad (23)$$

Der Deutlichkeit halber sind zusätzlich alle als stoffspezifisch aufgefaßten Größen mit dem Stoffsymbol B indiziert. Das auffallendste Ergebnis: $\mu_B = g_B$. Die erhaltene Gleichung läßt sich auch auf Stoffe anwenden, die mit anderen gemischt vorliegen, nur müssen dann die Größen e_B , v_B , s_B viel komplizierter über partielle Ableitungen gebildet werden.

Dieser Kunstgriff zur μ -Bestimmung hat eine seltsame Entwicklung ausgelöst. Wie man aus Gl. (23) ersieht, vermag die *molare freie Enthalpie* g das chemische Potential μ offenbar vollständig zu vertreten. Da man, ausgehend von h und s , zunächst g berechnet, erscheint der Übergang zum Potential μ als überflüssiger Schritt. Das hat dazu geführt, daß die Größe G in der Chemie zum beherrschenden Begriff bei der Beschreibung stofflicher Umwandlungen aufgestiegen ist, in deren Schatten das chemische Potential als eigenständige Größe sich nur schwer behaupten kann. Für viele Chemiker sind “ μ ”, und “chemisches Potential” nur noch aus Tradition oder der Kürze wegen geduldete Synonyme für “ g ” und “molare freie Enthalpie”. In Datensammlungen werden neben H und S nur G -Werte aufgeführt. Werte chemischer Potentiale sind praktisch nirgends zu finden. Was als Behelf gedacht war, ist zur zentralen Drehscheibe thermodynamischer Argumentation und zum Knotenpunkt des gesamten Datenflusses geworden.

Während die Chemiker weitgehend auf die Größe g als Ersatz für μ eingeschworen sind, geben sich die Physiker flexibler, indem sie neben $G(p, T, n_1, n_2 \dots)$ noch andere, ähnlich geartete Funktionen wie z. B. $F(V, T, n_1, n_2 \dots)$ heranziehen, als deren gemeinsamer Abkömmling sich das chemische Potential μ durch partielle Ableitung ergibt:

$$\mu_i = \frac{\partial G(p, T, n_1, n_2 \dots)}{\partial n_i} = \frac{\partial F(V, T, n_1, n_2 \dots)}{\partial n_i} = \dots \quad (24)$$

Doch gelingt es den Potentialen auch hier selten, sich aus der Vormundschaft ihrer übermächtigen Stammeltern zu lösen. Sie bleiben meist blasse Schemen in einem blutleeren Formalismus, ohne Farbe und mit nur schwer faßbaren Konturen.

In einem gewissen Sinne heißt der in der Chemie vollzogene Wechsel von μ zu g , daß man bei der Lücke in dem Puzzlespiel stehengeblieben ist, aus der man das μ zu gewinnen hoffte. Die freie Enthalpie ist ja als Zusammensetzung von E , $p \cdot V$ und $T \cdot S$ bzw. H und $T \cdot S$ definiert und wird gewöhnlich auch ausdrücklich so verstanden, obwohl dieser Zerlegung wie schon der in Gleichung (22) keinerlei physikalisch reale Bedeutung zukommt. Die Zerlegung bleibt auch künstlich, wenn man atomistische oder statistische Vorstellungen heranzieht. In der natürlichen Erwartung, daß die Teile einfacher zu überschauen sind als das Ganze, wendet man seine Aufmerksamkeit diesen Teilen zu und versucht, die Eigenschaften von G aus den Eigenschaften der Teile zu begreifen. Die Enthalpie $H = E + p \cdot V$ als der meßtechnisch leichter zugängliche Teil wird hierbei besonders ausgiebig erörtert, indem man gewisse Entsprechungen zur Energie herausstreicht, während das “Entropie-Glied” $T \cdot S$ meist vage im Hintergrund bleibt. Ein Student, dem man die chemischen Potentiale auf diesem Weg nahezubringen sucht, steht dann vor der Schwierigkeit, die meist nur ungenau erfaßten Teile in Gedanken zu einem Bild zusammensetzen zu müssen, dessen Lücken gleichsam seine wesentlichen Merkmale sind. Das in Abb. 13 gezeigte grafische Beispiel mag das Problem auf andere Weise verdeutlichen. Obwohl sich jeder Bildpunkt leicht angeben – so wie sich jeder Wert von μ aus e , pV und Ts leicht berechnen – läßt, fällt es schwer, die in den Teilbildern verschlüsselte Struktur direkt zu erkennen. Daß dieser Schritt nicht gelingt, weil die Aufmerksamkeit durch die für sich ziemlich bedeutungslosen Strukturen der Teilbilder gefangen wird, braucht nicht zu

wundern.

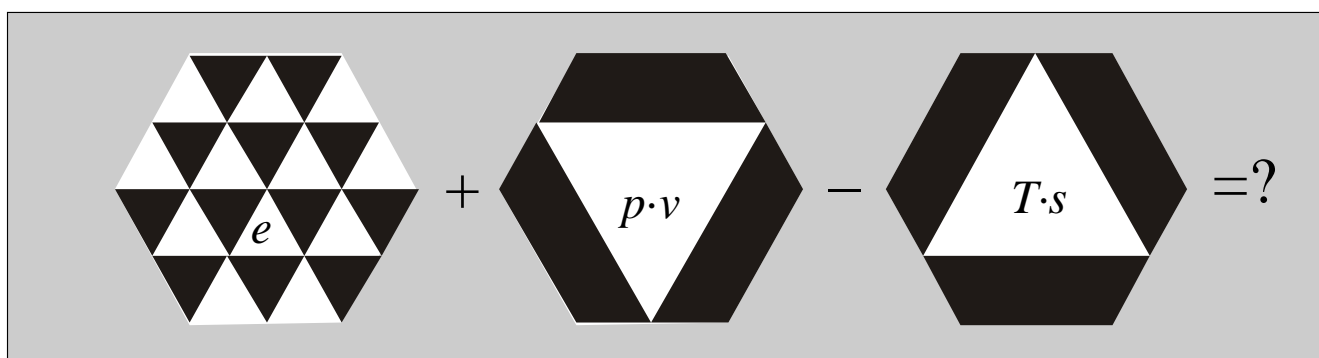


Abb. 13 Grafisches Gegenstück zum Problem, aus den Eigenschaften von e , $p \cdot v$ und $T \cdot s$ die des chemischen Potentials zu erfassen (Lösung siehe Abb. 14)

Noch boffnungsloser wird die Sache bei gelösten Stoffen, wo die molaren Größen durch partielle Ableitung gewonnen werden. Ganz folgerichtig gelten deshalb chemische Potentiale unter Chemikern als außerordentlich schwierige Begriffe, mit denen man Anfänger so lange wie möglich verschonen sollte.

Der Gedanke, μ über die Größe G einzuführen, ist keine spätere Erfindung, sondern stammt bereits von *Gibbs* selbst, und man fragt sich angesichts der geschilderten Probleme, was ihn zu einem solchen Vorschlag bewogen haben könnte. Tatsächlich ist es nur eine von mehreren Varianten, die wir in seinen Abhandlungen finden. Ausgangspunkt seiner Überlegungen ist die Funktion $E(V, S, n_1, n_2, \dots)$, die die Energie eines gleichförmigen, aus mehreren Stoffen bestehenden Materiebereichs als Funktion der Größen V, S, n_1, n_2, \dots beschreibt. Diese Funktion hat ein berühmtes Gegenstück in der Mechanik, nämlich die *Hamilton-Funktion*

$$H(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots).$$

Auch sie gibt an, wie die Energie eines Systems von irgendwie gewählten Lagekoordinaten q und den q zugeordneten Impulskoordinaten p abhängt. Die Werte der Funktion H sind die Werte der (Gesamt-) Energie E des Systems, so daß man statt

$$H(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)$$

konsequenter

$$E(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)$$

schreiben sollte, um die enge Korrespondenz zur Funktion $E(V, S, n_1, n_2, \dots)$ deutlich zu machen. Das chemische Potential läßt sich nun nach demselben Muster definieren wie in der Mechanik die zu den q_i gehörenden Kraftkoordinaten F_i definiert werden, nämlich durch partielle Ableitung:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial E(V, S, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i}, \\ -F_i &= \frac{\partial E(q_1, q_2, \dots, q_1, q_2, \dots)}{\partial n_i}. \end{aligned} \quad (25)$$

Das Minuszeichen vor dem F_i braucht hier nicht zu stören, es entsteht lediglich durch übliche Vorzeichenfestsetzungen. Leitet man E nach den p_i ab, erhält man ganz ähnliche Gleichungen, die die Geschwindigkeitskoordinaten v_i mit den q_i und p_i verknüpfen.

Beide Energiefunktionen in (25) lassen sich auffassen als Sonderfälle ein und derselben Funktion $E(V, S, n_1, n_2, \dots, q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)$ unter verschiedenen Bedingungen, nämlich einmal der, daß die Größen $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots$ konstant gehalten werden, während V, S, n_1, n_2, \dots ihre Werte ändern, das System also innere Prozesse ausführt, und zum anderen umgekehrt der, daß V, S, n_1, n_2, \dots konstant sind und allein die q_i und

p_i ihre Werte verändern, das System also nur Bewegungsvorgänge ausführt. Das Besondere an dieser Energiefunktion ist, daß sie die physikalischen Eigenschaften des Systems weitgehend festlegt, vergleichbar etwa der Konstruktionszeichnung einer Maschine. Kennt man diese Funktion, dann lassen sich die Vorgänge, die das betreffende System ausführen kann, auf dem Papier anhand mathematischer Operationen diskutieren und studieren. *Gibbs* hat entsprechende Möglichkeiten bei stofflichen Systemen ausgiebig genutzt.

Durch eine sogenannte *Legendre-Transformation* kann man zu einem anderen Satz unabhängiger Veränderlicher übergehen, wenn das aus irgendeinem Grund günstiger scheint. An die Stelle der Energiefunktion tritt dann eine andere Funktion, etwa die freie Enthalpie $G(p, T, n_1, n_2, \dots)$ in der Thermodynamik oder die *Lagrange-Funktion* $L(q_1, q_2, \dots, v_1, v_2, \dots)$ in der Mechanik. Funktionen dieser Art gibt es viele. Allerdings ist nur eine relativ kleine Auswahl von ihnen gebräuchlich. Sie alle kennzeichnen die Systeme ebenso vollständig wie die Energiefunktion und sind in diesem Sinne dieser ebenbürtig. Man kann sie vergleichen mit einer Konstruktionszeichnung derselben Maschine aus einer anderen Perspektive. G und $-L$ werden formal auf die gleiche einfache Weise gebildet:

$$\begin{aligned} G &= E - (-p) \cdot V - T \cdot S, \\ -L &= E - v_1 \cdot p_1 - v_2 \cdot p_2 - \dots \end{aligned} \quad (26)$$

Die Potentiale bzw. die Kraftkoordinaten erhält man durch Ableitung genau so wie zuvor aus den Energiefunktionen:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G(p, T, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i}, \\ -F_i &= \frac{\partial L(q_1, q_2, \dots, v_1, v_2, \dots)}{\partial n_i}. \end{aligned}$$

Man kann μ und F folglich auch als durch diese Gleichungen definiert betrachten, wobei es belanglos ist, was G oder L physikalisch darstellen. Das ist vom theoretischen Standpunkt aus ein durchaus befriedigendes Verfahren, solange μ oder F nur als bequeme Kürzel in einem formalen Apparat fungieren. Es ist auch nichts gegen eine Wertebestimmung nach diesen oder ähnlichen Methoden einzuwenden. Geht es dagegen um die Frage, die Bedeutung der Größen μ oder F überhaupt erst zu erkennen, das heißt mit einer am konkreten System feststellbaren Eigenschaft zu verknüpfen, sind die verschiedenen Fassungen keineswegs gleichwertig. Was E bei einem fallenden Stein oder hinabrollenden Ball bedeutet, ist gut vorstellbar, aber L ? Das chemische Potential als "partielle molare freie Enthalpie" aufzufassen – so heißen die G -Ableitungen in Gleichung (27) –, entspricht in der Mechanik, Kräfte als partielle Ableitungen der *Lagrange-Funktion* verstehen zu wollen. Dies sollte man sich vor Augen halten, wenn man eine solche Methode erwägt.

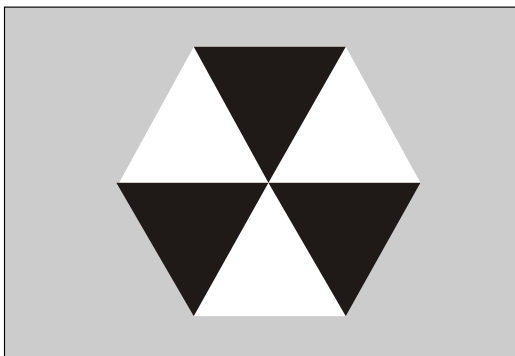


Abb. 14 Lösung der in Abb. 13 gestellten Aufgabe

Literatur

- [1] "The Scientific Papers of *J. Williard Gibbs*" 1 (1873-1878), Dover Publications, New York 1961
- [2] *H. v. Helmholtz*: "Abhandlungen zur Thermodynamik" (1882), Ostwalds Klassiker Bd. 124, Leipzig 1921
- [3] *H. v. Helmholtz*: "Theoretische Physik" VI, herausgegeben von *F. Richards*, Leipzig 1903
- [4] *E. Mach*: "Principien der Wärmelehre", Leipzig 1900, S.356
- [5] *E. Wiberg*: "Die chemische Affinität", 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York 1972

