

Altlasten der Physik (xx): Chemisches Gleichgewicht

F. Herrmann

Gegenstand

„Das dynamische Gleichgewicht liegt ... stets dann vor, wenn in einem System zwei entgegengesetzt verlaufende Prozesse sich in ihrer Wirkung gerade aufheben. Der Gleichgewichtsbegriff in der Chemie ist somit typischerweise dynamisch zu verstehen.“

Mängel

Wir betrachten zwei Teilsysteme A und B. Es gibt verschiedene Arten von Gleichgewichten, nämlich so viele wie es extensive Größen X gibt, die A und B untereinander austauschen können. (Dabei ist die Energie, die bei jedem Austausch sowieso mit ausgetauscht wird, nicht mitzuzählen). Zu jeder dieser extensiven Größen X gehört eine „energiekonjugierte“ intensive Größe ξ . Wenn nun die Systeme A und B die extensive Größe X austauschen können, so kommt dieser Austausch zum Stillstand, wenn die zugehörige intensive Größe an A und B denselben Wert erreicht hat, wenn also $\xi_A = \xi_B$ ist. Die beiden Systeme sind bezüglich des Austauschs von X im Gleichgewicht. Es gibt also kein Gleichgewicht schlechthin, sondern nur Gleichgewichte bezüglich des Austauschs der einen oder anderen extensiven Größe. Entsprechend benennt man auch die Gleichgewichte. Zwei Systeme, die Entropie austauschen können, befinden sich im „thermischen Gleichgewicht“, wenn die Temperaturen der Teilsysteme gleich sind, wenn also $T_A = T_B$ ist. Zwei Systeme, die elektrische Ladung austauschen können, befinden sich im „elektrischen Gleichgewicht“, wenn ihr elektrisches Potenzial gleich ist, d. h. wenn $\varphi_A = \varphi_B$ ist. Zwei Körper, die bei einem Reibungsvorgang Impuls austauschen, tun das solange, bis ihre Geschwindigkeiten gleich geworden sind, d. h. $v_A = v_B$, bis also „Geschwindigkeitsgleichgewicht“ herrscht. Wenn sich bei einer chemischen Reaktion die Mengen der Stoffe A(1), A(2), A(3), ... auf Kosten der Stoffmengen von B(1), B(2), B(3), ... ändern können, so sind die Stoffe der einen Seite der Reaktionsgleichung mit denen der anderen Seite im „chemischen Gleichgewicht“, wenn die Summe der chemischen Potenziale der Stoffe A(i) gleich der Summe der chemischen Potenziale der Stoffe B(k) ist, wenn also $\sum \mu_{A(i)} = \sum \mu_{B(k)}$ ist.

Stellt man das chemische Gleichgewicht in einen größeren Rahmen, so wie hier geschehen, dann sieht man, dass der Nachdruck, mit der man gewöhnlich betont, dass es sich um ein „dynamisches Gleichgewicht“ handle, unangebracht ist. Betrachten wir zum Vergleich noch einmal das elektrische Gleichgewicht, um konkret zu sein, ein Stück Kupferdraht. Wir zerlegen den Draht in Gedanken in zwei Hälften A und B. Diese befinden sich gewiss im elektrischen Gleichgewicht. Es ist nun üblich und sinnvoll zu sagen, dass zwischen den Teilen kein elektrischer Strom fließt. Wenn man aber den Zustand so beschreibt, wie die Chemie das chemische Gleichgewicht, so dürfte man nicht sagen, dass hier kein elektrischer Strom fließt, denn es gibt eine ständige Bewegung der Elektronen in beide Richtungen, von A nach B und von B nach

A, was bei einem Kupferdraht von 1 mm^2 Querschnittsfläche bei Normaltemperatur einem Strom von etwa 10^8 A nach links und einem gleich großen Strom nach rechts entspricht. Entsprechend würde man auch nicht sagen, dass bei Windstille die Luft ruht, sondern dass man einen Massenstrom von etwa $100 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ nach rechts und einen ebenso großen nach links hat, und auch nach oben, unten, vorn und hinten. Das Entsprechende gilt für thermische Gleichgewichte, bei denen ein Strom von Phononen in beiden Richtungen fließt oder beim Geschwindigkeitsgleichgewicht, bei dem ein anhaltender mikroskopischer Impulstransport in beide Richtungen stattfindet. Gewiss, es ist nicht verkehrt, das Geschehen auf der mikroskopischen Ebene zu betrachten. Aber erstens zeichnet sich das chemische Gleichgewicht in dieser Hinsicht nicht von anderen Gleichgewichten aus, bei denen niemand betont, dass das entsprechende Gleichgewicht ein „dynamisches“ sei, und zweitens hebt man etwas hervor, was leicht zu Fehlschlüssen führt. Wenn man den stromlosen Zustand eines Kupferdrahtes durch zwei gegenläufige Ströme beschreibt, müsste sich dann der Draht nicht erwärmen? Entsprechend könnte man fragen, warum denn die beiden gegenläufigen chemischen Reaktionen nicht dissipativ sind. Natürlich ist dieses Problem hausgemacht. Man mischt Argumente von zwei Erklärungsebenen, der mikroskopischen und der makroskopischen.

Herkunft

Die Beschreibung chemischer Reaktionen auf der einfachen, phänomenologischen Ebene mit Hilfe des chemischen Potenzials hat sich nie richtig durchgesetzt. Das ist anders in der Physik, wo es selbstverständlich ist, einen Wärmetransport zunächst als durch einen Temperaturgefälle verursacht zu beschreiben oder einen elektrischen Strom durch ein elektrisches Potenzialgefälle. Die mikroskopische Deutung dieser Vorgänge geschieht erst im Anschluss, im Rahmen der Atom- und Festkörperphysik. In der Chemie beginnt man gleich auf der viel verwickelteren molekularkinetischen Ebene, auf der die einfachen und eleganten Größen der Thermodynamik eine komplizierte Interpretation erfahren.

Entsorgung

Man sagt, dass im chemischen Gleichgewicht die Reaktion zum Stillstand gekommen ist. Das hindert einen nicht daran, dass man bei einer fortgeschrittenen Beschreibung auf der molekularkinetischen Ebene das ständige Hin und Her der Reaktion anspricht. Genauso, wie man beim elektrischen Gleichgewicht sagt, der elektrische Strom habe aufgehört zu fließen, was einen auch nicht daran hindert, in der Festkörperphysikvorlesung die Stromlosigkeit mit Hilfe der Symmetrie der *Fermi*-fläche mikroskopisch zu erklären.

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. Friedrich Herrmann, Abteilung für Didaktik der Physik, Universität, 76128 Karlsruhe

Altlasten der Physik (xx): Chemisches Gleichgewicht

F. Herrmann

Es wird oft behauptet, das chemische Gleichgewicht unterscheide sich von anderen Gleichgewichten darin, dass es ein „dynamisches“ Gleichgewicht sei. Was hier unter „dynamisch“ verstanden wird, ist aber keine Besonderheit des chemischen Gleichgewichts. Im selben Sinne sind elektrische, thermische und andere Gleichgewichte dynamisch.

PdN-PhiS. X/54, S. 47