

Heft 4

Herausgeber:
G. Falk und
E. Herrmann

Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts

Reaktionen in
Physik, Chemie
und Biologie



HERMANN SCHROEDEL VERLAG KG

Die Schriftenreihe **Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts** wendet sich an Naturwissenschaftler, insbesondere an Physiker, deren Aufgabe die Vermittlung physikalischen Wissens ist. Anders als eine Zeitschrift dient diese Reihe nicht der Veröffentlichung voneinander unabhängiger Einzelbeiträge, sondern der Vorstellung inhaltlich und didaktisch neuer Konzepte des Physikunterrichts. In erster Linie ist dabei an den Physikunterricht in den verschiedenen Schularten gedacht, aber auch an die Lehre im Fach Physik an den Universitäten.

Jedes Heft ist der Darlegung eines einzigen derartigen Konzepts oder Teilen davon gewidmet. Dabei soll klar werden, welchem Zweck das Konzept dient, welche inhaltlichen und didaktischen Vorteile es gegenüber herkömmlichen Verfahrensweisen hat oder zumindest, welche Änderungen es propagiert, und wie es sich, möglichst in Beispielen, realisieren läßt – kurz, es sollte seine wissenschaftliche wie didaktische Tragfähigkeit sichtbar werden.

ISBN 3-507-76084-3

© 1981 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.

Satz: Satz-Zentrum West OHG, Dortmund

Druck: Konkordia GmbH für Druck und Verlag, Bühl/Baden

818

Inhaltsverzeichnis

Übersicht	5
<i>G. Job</i> Stoffe und Grundstoffe	7
<i>G. Job</i> Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben. <i>existiert bereits</i>	14
<i>G. Falk</i> Physikalische Vorgänge als Reaktionen <i>2009-03-16 erstellt</i>	32
<i>G. Falk und W. Ruppel</i> Elektrische Vorgänge und Reaktionen	46
<i>G. Falk, W. Ruppel und P. Würfel</i> Reaktionen von Elektronen und Löchern in Halbleitern <i>2009-08-24 erstellt</i>	59
<i>G. Falk und G. Bruno Schmid</i> <i>2009-11-06 erstellt</i> Kernreaktionen.	70
<i>G. Job</i> <i>2008-12-25 erstellt</i> Reaktionen in der Biologie	84
<i>G. Job</i> <i>2009-09-24 erstellt</i> Die Werte des chemischen Potentials.	95

Anschriften der Autoren:

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

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

Prof. Dr. W. Ruppel,
Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe 1, Physikhochhaus

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

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

Übersicht

In naturwissenschaftlichem Zusammenhang löst das Wort „Reaktionen“ gewöhnlich die Assoziation „Chemie“ aus und damit die Erwartung, daß von einem speziellen chemischen Thema die Rede ist. Das vorliegende Heft soll demgegenüber zeigen, daß der Begriff „Reaktion“ eine außergewöhnliche, weit über die Chemie hinausreichende Anwendungsbreite besitzt. Tatsächlich gebührt diesem Begriff in der gesamten Naturwissenschaft – und nicht nur in der Chemie – eine bis heute weder erkannte noch anerkannte Stellung. Die große Anwendungsfähigkeit des Begriffs der Reaktion beruht darauf, daß sich alle Vorgänge als Reaktionen ansehen und beschreiben lassen, bei denen Wertänderungen der Größe „Menge“ im Spiel sind. Das sind fast alle Vorgänge, die den Naturwissenschaftler interessieren. Die gewohnten chemischen Umwandlungen gehören ebenso dazu wie elektrische Vorgänge in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern, kernphysikalische und Elementarteilchen-Prozesse, Vorgänge in biologischen Zellen, ja sogar gewöhnliche Bewegungs- und Strömungsvorgänge.

Als wichtigstes Hilfsmittel zur Beschreibung von Reaktionen aller Art erweist sich der Begriff des chemischen Potentials. Dieser Größe – der bereits ein erheblicher Teil des Heftes 2 dieser Reihe gewidmet wurde – fällt daher eine ähnlich zentrale, für die gesamte Naturwissenschaft bedeutsame Rolle zu wie dem Begriff der Reaktion. Diese Tatsache steht in merkwürdigem Gegensatz zu der geringeren Bekanntheit dieser Größe. Wer erkennt schon, daß wenn der Physiker vom kritischen Magnetfeld eines Supraleiters oder von der Fermi-Energie der Elektronen in einem Festkörper oder in einem Stern spricht, oder der Chemiker vom pH-Wert einer Lösung, oder der Biologe von der Saugspannung des Wassers in den Kapillaren einer Pflanze, es allemal um Werte derselben physikalischen Größe, nämlich des chemischen Potentials geht? Unglücklicherweise offenbart sich in dieser unterschiedlichen Terminologie für dieselbe Sache keine belebende Vielfalt wissenschaftlicher Ideen, sondern lediglich eine nicht-genutzte Chance, nämlich die Chance, unterschiedliche Phänomene als zusammengehörig zu begreifen und das durch die Einheitlichkeit der Beschreibung sichtbar und bewußt zu machen. Was ist denn Naturwissenschaft anderes als das Unternehmen, Phänomene, die sich mehr oder weniger als zusammenhanglos darbieten, durch ein geistiges Band zu vereinen und so einen

Sinnzusammenhang in die Welt zu bringen? Vereinheitlichungen der Sichtweise, wie sie sich hier bieten, wurden sonst und werden – wie das Beispiel der Elementarteilchentheorie gegenwärtig zeigt – als große Triumphe der Erkenntnis gefeiert (sogar dann, wenn sie noch hypothetisch sind).

Aber selbst wenn man von derartigen Erwägungen einmal absieht, bleibt die nüchterne Tatsache, daß in Anbetracht des gegenwärtigen Wachstums unseres faktischen Wissens die Chance der begrifflichen Vereinheitlichung und Vereinfachung dieses Wissens für den Lernenden wie für den Lehrenden und Forschenden ein ausgesprochener Vorteil ist. Sie ermöglicht es, Spezialisierung dort zu vermeiden, wo sie nach heutiger Erkenntnis nicht nötig ist und wo sie infolgedessen nichts wäre als mangelnde Einsicht.

Die Beiträge dieses Heftes demonstrieren an Beispielen, daß und wie Phänomene, die nach traditioneller Auffassung weit auseinanderliegen und kaum etwas miteinander zu tun haben, als bloß unterschiedliche Realisierungen der gleichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten angesehen werden können. Die Beiträge können deshalb als Anregungen zu einem fachübergreifenden naturwissenschaftlichen Unterricht dienen. Allerdings wenden sie sich in ihrer jetzigen Form zunächst an den Berufsphysiker, um diesem die sachliche und faktische Situation vor Augen zu führen. Zwar wären Teile der Aufsätze auch unmittelbar für die Schule geeignet, aber man erwarte nicht fertige Anweisungen für den Schulunterricht. Daß eine solche Schulversion des Ganzen jedoch möglich ist, wird dem Leser bereits nach der Lektüre auch nur einiger der acht Beiträge des Heftes einleuchten – ebenso wie er sich kaum dem Schluß wird entziehen können, daß die hier behandelten Gegenstände nur eine kleine Auswahl darstellen aus einer Vielfalt realistischer naturwissenschaftlicher Fragestellungen, die sich mit der hier präsentierten Methode behandeln lassen.

Im ersten Aufsatz wird dargelegt, wie die Naturwissenschaft das, was wir intuitiv „Stoff“ nennen, begrifflich zu erfassen sucht und wie sie in diesem Bemühen Verallgemeinerungen des Stoffbegriffs schafft sowie gleichzeitig dem einst nur philosophisch-spekulativen Begriff des Grundstoffs einen naturwissenschaftlichen Sinn gibt. Der zweite Aufsatz zeigt, daß die Ablaufrichtung chemischer Reaktionen durch die Werte der physikalischen Größe μ , des chemischen Potentials, festgelegt wird. In einem zweiten Teil dieses Aufsatzes wird im historischen Rückblick auf die Arbeiten von *Helmholtz* und *Gibbs* der physikalisch-anschauliche

Charakter der Größe μ als verallgemeinerte Kraft und zwar als Triebkraft materieller Veränderungen erläutert. Gleichzeitig bietet sich eine Erklärung dafür an, warum die Größe μ , obwohl sie bereits seit 100 Jahren bekannt ist, bisher keine angemessene Würdigung im Kreis der Physiker und Chemiker gefunden hat. Der dritte Aufsatz zeigt, daß Vorgänge, die traditionell als „typisch physikalisch“ eingestuft werden, sich mit Vorteil als Reaktionen behandeln lassen.

Der vierte Aufsatz versucht, die grundsätzliche Rolle von Reaktionen bei Vorgängen der Elektrizitätsleitung auseinanderzusetzen. Als Beispiel wird die Umformbarkeit einer chemischen Spannung (= Differenz des chemischen Potentials) in eine elektrische Spannung (= Differenz des elektrischen Potentials) und umgekehrt diskutiert und ihre Realisierung in Brennstoffzellen besprochen. Eine unübliche, physikalisch jedoch nicht nur einfache und durchsichtige, sondern vor allem sehr tragfähige Darstellung, die die in Halbleitern ablaufenden

Prozesse als Reaktionen auffaßt, gibt der fünfte Aufsatz. Im sechsten werden Kernreaktionen im Innern von Sternen behandelt.

Mit dem siebenten Aufsatz wird ein Themenkreis berührt, für den die in diesem Heft präsentierten Betrachtungs- und Beschreibungsweisen besonders geeignet sind, nämlich die physikalische Behandlung biologischer Vorgänge. Als Beispiele werden die biologische Synthese energiereicher Verbindungen, der aktive Transport und die Muskelkontraktion behandelt.

Das Ziel des letzten Aufsatzes ist die Bereitstellung einer Tabelle von Werten des chemischen Potentials für eine Reihe gebräuchlicher Stoffe. Er enthält überdies Angaben über einige in der Chemie gern verwendete Spezialbegriffe – wie Redoxpotential, Säurestärke, Elektronenaffinität –, die nichts anderes sind als chemische Potentiale oder deren Differenzen, also chemische Spannungen zwischen Stoffen, die durch Reaktionen verbindbar sind.

Stoffe und Grundstoffe

1. Einleitung

Die Versuche, den Aufbau der Stoffe und ihre sich oft sinnfällig vollziehenden Wandlungen zu verstehen, reicht weit ins Altertum zurück. Schon bei den Griechen entstand neben der Idee einer allem Stofflichen zugrundeliegenden *Urmaterie* die Vorstellung, daß die Dinge unserer Umwelt aus wechselnden Anteilen verschiedener *Urstoffe* aufgebaut sind. Der erste, der diesen Gedanken schärfer gefaßt hat, war unseres Wissens vor zweieinhalbtausend Jahren *Empedokles* in Sizilien. Er lehrte, daß alle Substanzen, etwa Blut, Fleisch, Knochen, aus wenigen *Elementen* zusammengefügt sind, die er in Erde, Wasser, Luft und Feuer verkörpert sah [1]. Sein in Athen lebender Zeitgenosse *Anaxagoras* begnügte sich nicht mit vier Elementen, sondern stellte sich vor „... , daß die Urstoffe zahllos seien. Denn, so erklärte er, sämtliche homogenen Substanzen entstünden und vergingen nur durch Mischung und Entmischung“ [2].

Eine Synthese der verschiedenen überlieferten Ansichten mit eigenen Überlegungen und Beobachtungen gab *Aristoteles* [3]. Er sah einen gestaffelten Aufbau vor, indem aus den Elementen durch eine besondere Art der Vereinigung (*mixis*) zunächst *homogene* Substanzen und aus diesen dann in einer nächsten Stufe (*synthesis*) *heterogene* Gemenge gebildet sein sollten, die u.U. so feinkörnig sind, daß sie Gleichförmigkeit vortäuschen. Mit diesem gestuften Aufbau hatte er verblüffenderweise eine Struktur der stofflichen Welt in ihren Grundzügen spekulativ richtig erfaßt, die zweitausend Jahre später, gestützt auf viel umfassendere und genauere empirische Kenntnisse, zur herrschenden wissenschaftlichen Auffassung werden sollte.

War schon die stoffliche Beschaffenheit der Welt schwer zu erfassen, so galt das erst recht für den stofflichen Wandel und seine Ursachen. Es ist erst rund 100 Jahre her, seit man diesen Wandlungen Maß und Zahl zuordnen kann und ihre Abhängigkeit von verschiedenerlei äußeren Einflüssen versteht. Fragen dieser Art werden der Thermodynamik zugerechnet, in der sie ein eigenes Teilgebiet bilden, das unter dem Namen chemische Thermodynamik bekannt ist. Die Sprache und Symbolik dieses Gebietes sind jedoch dem Naturwissenschaftler in der Regel so wenig vertraut, daß hier ein Stück

Übersetzungsarbeit zu leisten ist. Es ist das Ziel des vorliegenden Aufsatzes, ja des ganzen Heftes, die wesentlichen Aussagen dieses Gebietes in eine gewohntere Sprache zu übertragen.

2. Stoffliche Bezugssysteme

In der Physik gilt ein Naturgesetz nur dann als allgemeingültig, wenn es invariant ist gegen gewisse als grundlegend betrachtete Transformationen, etwa den Übergang in ein anderes, gegen das erste verschobenes, verdrehtes oder bewegtes räumliches Bezugssystem. Entsprechend sind die allgemeinen Gesetze, die das Verhalten der Stoffe regeln, so zu formulieren, daß sie unabhängig sind von dem gewählten „stofflichen Bezugssystem“. Das bedeutet, wie wir sehen werden, daß sie unabhängig sein müssen davon, aus welchen stofflichen Bestandteilen man sich die betrachteten Stoffe zusammengesetzt denkt. Diese Bestandteile liegen nämlich nach ihrer Art ebenso wenig eindeutig fest wie die Achsen der vertrauten räumlichen Koordinatensysteme, sie sind vielmehr in gewissem Umfang frei wählbar. Sogar ihre Anzahl liegt nicht ein für alle Mal fest, sondern ist von unserem jeweiligen Kenntnisstand abhängig. Wie die im Prinzip frei wählbaren Koordinaten eines räumlichen Bezugssystems bilden die Bestandteile, in die man sich alle Stoffe zerlegt denkt, die sogenannten *Grundstoffe*, die Koordinatenachsen eines stofflichen Bezugssystems. Die Werte, die die Koordinaten eines Stoffes haben, werden dabei durch die Mengen gegeben, mit denen die einzelnen Bestandteile in ihm vertreten sind. Um das auseinanderzusetzen, gehen wir zunächst näher auf die Struktur der Stoffwelt ein.

3. Hierarchie der Stoffe

Wir wollen uns nicht mit tiefgründigen Erörterungen darüber aufhalten, was ein Stoff ist. Für uns genügt es, von dem intuitiven Begriff des Stoffs auszugehen, wie man ihn sich beim alltäglichen Umgang mit diesem Wort bildet. *Stoff* nennen wir, schlicht gesagt, das, woraus wir uns die greifbaren Dinge unserer Umwelt bestehend denken, das formlose, raumerfüllende Etwas, das übrig bleibt, wenn wir von der Gestalt der Dinge absehen. Stoffe gibt es tausenderlei, und wir geben ihnen Namen wie Eisen, Messing, Ton, Gummi, Seife, Milch, um sie einzeln

oder als Mitglied einer Klasse zu kennzeichnen. Von *Materie* schlechthin sprechen wir, wenn es uns auf die Art des Stoffes nicht ankommt.

Manche Dinge erscheinen uns stofflich durch und durch einheitlich, etwa ein Trinkglas oder ein Zinnteller. Daneben gibt es andere, die deutlich in ungleichartige Bereiche zerfallen, ohne daß uns dies hindern muß, dennoch von einem einzigen Stoff zu sprechen. Man denke nur an ein Holzbrett oder einen Betonblock. Wir neigen einerseits dazu, auch diese Materialien, die nur in grober Näherung homogen sind, als eigene Stoffe aufzufassen. Andererseits empfinden wir keinen Widerspruch darin, sich dieselben Materialien als aus mehreren Stoffen zusammengesetzt vorzustellen. Das tun wir sogar dann, wenn sie, wie gesüßter Tee oder verdünnter Wein, völlig gleichförmig aussehen. Diese Ambivalenz in der Beschreibung ist ein auffälliges Merkmal unseres Stoffbegriffes, in der sich eine bemerkenswerte Eigenheit der Stoffwelt widerspiegelt.

Die gedankliche Zerlegung eines Stücks Materie in gewisse stoffliche Bestandteile läßt sich grundsätzlich ebenso auf diese Bestandteile selbst anwenden, so daß man dementsprechend Unterbestandteile erhält, die wir selbst wieder als Stoffe bezeichnen können. Das Spiel läßt sich auf verschiedene Stufen und in verschiedener Weise wiederholen.

Genauer geht es um folgende Eigenschaft, die wir für spätere Überlegungen benötigen. Auf jeder Stufe sind gewisse Stoffe als *Grundstoffe* A, B, C ... wählbar, aus denen man sich alle übrigen zu dieser Stufe gehörenden Stoffe aufgebaut denken kann, während keiner der Grundstoffe durch andere seinesgleichen darstellbar sein soll. Jedem Stoff läßt sich auf der jeweiligen Stufe eine *Gehaltsformel*

$$A_{v_1} B_{v_2} C_{v_3} \dots \quad (1)$$

zuordnen, die seine Zusammensetzung aus den Grundstoffen angibt. Die an die Grundstoffsymbole A, B, C ... angefügten *Gehaltszahlen* v_1, v_2, v_3, \dots drücken das Mengenverhältnis aus

$$n_A : n_B : n_C : \dots = v_1 : v_2 : v_3 : \dots, \quad (2)$$

mit denen jeder der Grundstoffe am Aufbau beteiligt ist. Dabei lassen wir zunächst noch offen, wie die Menge n eines Stoffes in einer gegebenen Substanzprobe bestimmt ist. Die Gehaltszahlen dürfen formal auch negativ sein, obwohl man sich im allgemeinen bemüht, die Grundstoffe so zu wählen, daß das nicht vorkommt.

Betrachten wir ein konkretes Beispiel. Gefragt, woraus ein Pflasterstein besteht, würde ein Geologe etwa einen Granit oder einen Basalt oder irgendein anderes Gestein nennen. Die Stoffe seiner Welt sind

– abgesehen von Gasen und Wässern verschiedener Beschaffenheit – die *Gesteine*, zu denen er das Gletschereis ebenso rechnet wie Torfe und Dünen-sande. Die Grundstoffe sind für ihn die *Minerale*. Aus ihnen wird die weit größere Vielfalt der Gesteine gebildet, je nach Art, Anteil und Kornausbildung der einzelnen Minerale ein anderes. Als Beispiel für eine „Petrographische Gehaltsformel“ möge die des in Abb. 1 dargestellten Granits dienen:

$$[Q_{0,3} \text{ AlkF}_{0,15} \text{ Plag}_{0,4} \text{ Bi}_{0,15}]$$

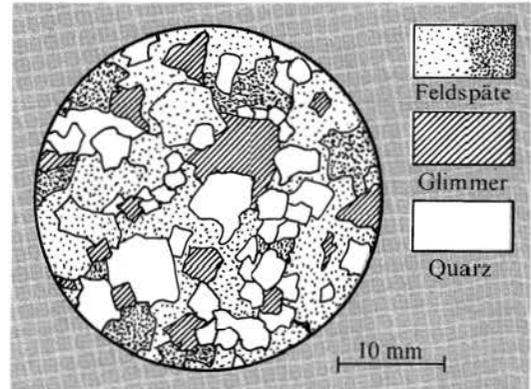


Abb. 1 Gefüge eines Granits. „Modaler“ Mineralbestand der abgebildeten Probe in Volumenanteilen rund 30% Quarz, 15% Alkali-Feldspat, 40% Kalknatron-Feldspat (= Plagioklas), 15% Magnesiaglimmer (= Biotit)

Hier bedeuten die Zahlen den Volumenanteil der geologischen Grundstoffe: Q = Quarz, AlkF = Alkali-Feldspat, Plag = Plagioklas, Bi = Biotit.

Aus der Sicht des Mineralogen wiederum sind die einzelnen Gesteinsbestandteile, also die Grundstoffe des Geologen, ihrerseits zusammengesetzt. So ist für den Mineralogen der in Abb. 1 auftretende Kalknatron-Feldspat, einer der Hauptbestandteile der Basalte und Granite, ein Mischkristall mit wechselnden Anteilen der beiden mineralischen Bestandteile Kalkfeldspat und Natronfeldspat und diese wiederum sind auf einer nächst tieferen Stufe, die Vereinigung verschiedener „Erden“. In unserem Fall sind es „Kiesel-, Ton-, Kalk- und Natronerde“ (chemisch $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Na}_2\text{O}$), alles Namen, die heute durch chemische Fachausdrücke verdrängt worden sind, ohne daß sich dadurch an der Grundidee etwas geändert hätte. Die Grundstoffe des Mineralogen, aus denen seine Welt aufgebaut ist, sind die sogenannten *Normminerale*. Zu ihnen gehört auch der obengenannte Kalk- und Natronfeldspat. Eine Stufe tiefer sind es dann die schon erwähnten *Erden* zusammen mit einigen anderen Stoffen wie Wasser, Kohlendioxid usw. Man kann eine „Gehaltsformel“ für ein Gestein der Reihe nach auf

allen drei Stufen angeben und spricht dann von dessen *modalem* Mineralbestand, *normativem* Mineralbestand und seinem *Chemismus*, Ausdrücke, die wir uns nicht zu merken brauchen, da sie uns nur die Stufung selbst verdeutlichen sollen. Wir können die Leiter noch ein, zwei Sprossen weiter hinabsteigen, doch wollen wir dies in einem allgemeineren Zusammenhang erörtern.

4. Die Grundstoffe des Chemikers

Was wir an den Mineralien erörtert haben, ließe sich ähnlich auch an Harzen oder Ölen oder, vielleicht etwas anregender, am Wein oder Bier diskutieren. Auch diese Stoffe sehen wir als aus einfachen Bestandteilen zusammengesetzt an, in die sie sich zerlegen und aus denen sie sich durch *Mischen* rückbilden lassen. Die Grundstoffe derartiger Gemische sind das, was der Chemiker einen „reinen“ Stoff oder eine *chemische Substanz* nennt. Als „Gehaltsformel“ eines Gemisches sei die eines Schnapses genannt: [Äthanol_{0,2}, Wasser_{0,8}]. Hier sind als relative Mengen nicht, wie es im Spirituosenhandel geschieht, die Volumenverhältnisse angegeben, sondern, wie in der Chemie üblich, die Verhältnisse der Werte der physikalischen Größe „Menge“ (Stoffmenge), deren gesetzliche Einheit das Mol ist.

Wie wir nun einerseits auf einer höheren Komplexitätsstufe aus den Gemischen als Grundstoffen den Gesteinen entsprechende (heterogene) *Gemenge* herstellen können, zum Beispiel Tünche aus Kreidemehl und Leimlösung oder Eischnee aus Luft und Eiklar, so können wir umgekehrt die chemischen Substanzen mit entsprechend energischen Mitteln in Grundstoffe einer niedrigeren Stufe zerlegen oder daraus bilden. Für den Chemiker sind dies die rund 100 chemischen Elemente: Wasserstoff H, Helium He, ... Kohlenstoff C, Stickstoff N, Sauerstoff O usw. Eine wichtige, für das Grundstoff-Problem allerdings unerhebliche Besonderheit ist, daß das Mengenverhältnis der Elemente in den Bruttoformeln der Einzelstoffe nicht stetig veränderlich, sondern ganzzahlig gequantelt ist, eine Eigenschaft, die als „Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen“ bekannt ist. Durch passende Wahl des Mengenmaßes läßt sich erreichen, daß die Gehaltszahlen selbst ganzzahlig werden, etwa



in den Formeln für Wasser oder Kalk. Dieser Befund war seinerzeit einer der wichtigen Gründe

dafür, sich die Materie nicht stetig, sondern gequantelt vorzustellen, und zwar meist naiv mechanistisch aus kleinen, beweglichen, geometrischen Gebilden, den Atomen, die sich zunächst zu kleineren Gruppen, den Molekülen, und darüber hinaus zu weitläufigen Netz- und Gitterwerken zusammenschließen vermögen und so die Materie aufbauen.

Die Angabe von Art und Anteil der Bestandteile reicht, wie schon bei den Gesteinen, nur sehr selten hin, um den jeweiligen Stoff vollständig zu kennzeichnen, so daß weitere Merkmale herangezogen werden müssen. Der Petrograph denkt dabei vornehmlich an die Art, wie die Mineralkörner zusammengefügt sind, der Chemiker an die räumliche Verknüpfung der als kleine Kugeln vorgestellten Atome. In den chemischen Formeln wird diese „Struktur“ oft durch Bindestriche, Klammern, usw. oder auch nur eine bestimmte Gruppierung der Elementsymbole angedeutet. Zur Verdeutlichung sei lediglich ein Beispiel unter unzähligen genannt, und zwar das wissenschaftsgeschichtlich bedeutsame Stoffpaar *Ammoniumcyanat* und *Harnstoff*. Das erste ist ein anorganisches Salz, das zweite ein biologisches Produkt. Beide Stoffe haben dieselbe Bruttoformel, nämlich CH_4ON_2 , während ihre Strukturformeln sich unterscheiden (Abb. 2). Die Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff vor 150 Jahren durch *Wöhler* erregte Aufsehen, weil sie zeigte, daß organische Stoffe auch ohne Hilfe von Lebewesen aus anorganischen gebildet werden können.

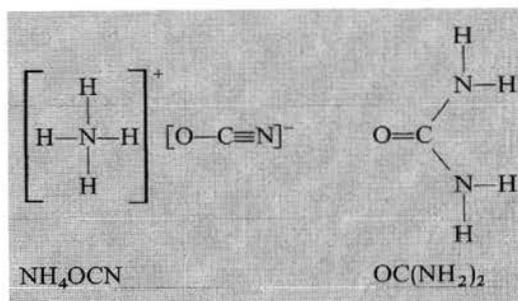


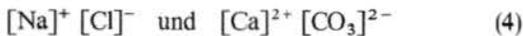
Abb. 2 Strukturformeln von Ammoniumcyanat links und Harnstoff rechts als Beispiel zweier verschiedener Stoffe gleicher Zusammensetzung. Oben: Ausführliche „Valenzstrichformel“, unten: Kurzform

Im allgemeinen erwarten wir, daß ein Stoff sich „rein darstellen“ und in Flaschen abfüllen läßt. Diese Sicht ist jedoch etwas zu eng, da es durchaus Substanzen gibt, die sich so gar nicht fassen lassen, in ihrem sonstigen physikalischen und chemischen Verhalten aber ganz dem gleichen, was man üblicherweise Stoff nennt. Hierzu gehört zum Beispiel die wirkliche Kohlensäure H_2CO_3 , die in wäßrigen

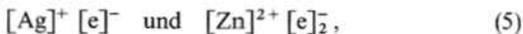
Kohlendioxid-Lösungen in Spuren entsteht und deren Name fälschlicherweise auf ihre Stammsubstanz, das CO_2 , angewandt wird. Die Kohlensäure ist beständig genug, um neben dem tausendfachen Überschuß an CO_2 nachgewiesen werden zu können, sie ist aber zu kurzlebig, um rein dargestellt werden zu können. Ein anderes Beispiel (unter vielen) ist das FeO , eines der drei bekannten Eisenoxide und wichtiger Bestandteil zahlreicher Minerale, das in reiner Form ebenfalls nicht vorkommt. In maximaler Anreicherung bildet es den Hauptbestandteil (94% neben Fe_2O_3) eines „Wüstit“ genannten, schwarzen Mischoxids.

5. Ionen

Viele chemischen Substanzen gelten als aus Ionen aufgebaut, also gleichsam aus Stoffen einer etwas niedrigeren Stufe. So das Kochsalz NaCl oder der Kalkstein CaCO_3 , die man, um die ionische Struktur zu verdeutlichen, auch als



formuliert. Die eckigen Klammern werden bei den einfach gebauten Ionen gewöhnlich weggelassen, was wir hier, wo ungleichrangige Stoffe nebeneinander vorkommen, der Deutlichkeit halber nicht tun wollen. Auch die Metalle ließen sich hier einreihen, etwa Silber und Zink:



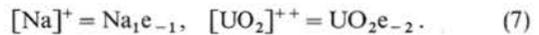
in denen Elektronen e den negativen Partner bilden. Die einzelnen Ionensorten einschließlich der Elektronen verhalten sich nun in Gemischen, seien es kristalline Phasen, Lösungen oder Plasmen, tatsächlich weitgehend wie selbständige Stoffe, so daß es sich empfiehlt, sie auch als solche zu behandeln, obwohl sie sich rein nur vorübergehend und nur in unwägbar Mengen konzentrieren lassen. Ihre Ladung treibt sie unwiderstehlich auseinander. Die elektromagnetische Wechselwirkung erzwingt bei den uns gewohnten Handhabungen mit großer Strenge Elektroneutralität aller Materiebereiche und läßt ladungsmäßig nur geringste Überschüsse der positiven gegenüber den negativen Ionen oder umgekehrt zu, läßt aber sonst alle Freiheiten offen, die auch ungeladene Stoffe haben.

In den Formeln der Metalle taucht nun ein Stoff auf, dessen Zusammensetzung sich nicht mittels der chemischen Elemente ausdrücken läßt: Die Elektronen. Man ist also gezwungen, einen neuen Grundstoff einzuführen. Als nächstliegend bieten sich hierfür die Elektronen selbst an. Negativen

Ionen wie Chlorid- oder Phosphationen wären dann folgerichtig die Gehaltsformeln



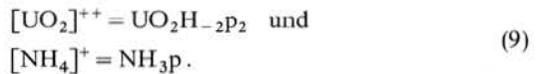
zuzuweisen, positiven Ionen, etwa Natrium- oder Uranylionen, denen Elektronen fehlen, entsprechend die Formeln



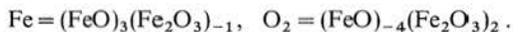
Hätten wir dagegen statt des Stoffs e , d. h. statt der Elektronen, die Ionen H^+ , oder anders gesagt, die Protonen p als Grundstoff gewählt, bekämen wir etwas andere Formeln. In ihnen stünde statt e der Ausdruck $\text{H}_1 p_{-1}$, da dieser gerade die Elektronen beschreibt:



Uranyl- und Ammoniumionen zum Beispiel wären dann



Wir stoßen hier zum ersten Mal auf ein Beispiel, wo erstens verschiedene Sätze von Grundstoffen zur Wahl stehen, und zweitens negative Gehaltszahlen vorkommen. Die gedankliche Zerlegung eines Stoffs in seine Bestandteile entspricht der Zerlegung eines Vektors in seine Komponenten, wobei die Grundstoffe die Rolle der Basisvektoren spielen. Wie man jeden beliebigen, aber vollständigen Satz linear unabhängiger Vektoren als Basis wählen kann, so kann man auch bei der Wahl der Grundstoffe innerhalb bestimmter Grenzen nach Belieben verfahren, wobei es gleichgültig ist, ob die als Grundstoffe gewählten Stoffe wirklich vorkommen oder nur erdacht sind. Die „Erden“ der Mineralogen bilden zum Beispiel eine den Elementen der Chemiker äquivalente Basis, so daß sich die chemische Zusammensetzung eines beliebigen Stoffes auch auf dieser Grundlage beschreiben ließe. Gediengenes Eisen und Luftsauerstoff hätten in dieser Darstellung, in der Fe_2O_3 und das fiktive FeO beide als Grundstoffe vorkommen, die Formel



Die Mineralogen tun das allerdings nicht, sondern benutzen die einfacheren und zweckmäßigeren chemischen Symbole.

6. Die Grundstoffe des Physikers

Wir haben an verschiedenartigen Beispielen gesehen, daß ein Stoff, der zunächst als einheitlich betrachtet wurde, in einem anderen Zusammenhang

zusammengesetzt erscheint. Seine Bestandteile liegen dabei keineswegs von vornherein fest. Dieses Spiel läßt sich fast beliebig fortsetzen. Was sich in den Händen des Chemikers als eine einheitliche Molekelsorte darbietet, braucht bei Verfeinerung oder Abwandlung der Beobachtung oder der Meßverfahren nicht einheitlich zu bleiben. Es kann ein Gemisch werden. Wenn die Gemischbestandteile einander so ähnlich sind, daß sie auf Eingriffe praktisch immer gleich reagieren, oder wenn sie sich so schnell ineinander umwandeln, daß die zeitliche Auflösung der Meßverfahren nicht hinreicht, sie getrennt zu fassen, so ist das Gemisch als solches nicht zu erkennen. „Reiner“ molekularer Wasserstoff bildet hierfür ein schönes Beispiel. Aus ihm läßt sich ein ungewohnter Bestandteil, nämlich Parawasserstoff, der zu 25% im gewöhnlichen Wasserstoff enthalten ist, abtrennen, also rein darstellen und wochenlang aufbewahren. Die Moleküle dieses Parawasserstoffs unterscheiden sich von den restlichen 75% des Wasserstoffs, des Orthowasserstoffs, in der gegenseitigen Ausrichtung der Kernspins der beiden Protonen des Wasserstoffmoleküls. Schmelz- und Siedepunkt des Parawasserstoffs liegen um rund 1% niedriger als die entsprechenden Daten des unzerlegten Wasserstoffs.

Auch die chemischen Elemente sind zum größten Teil Gemische aus chemisch zwar sehr ähnlichen, aber kernchemisch durchaus unterschiedlichen Bestandteilen, nämlich den Isotopen des jeweiligen Elements. Will man dies bei Zusammensetzungsangaben berücksichtigen – und man muß es heutzutage oft, um zum Beispiel isopenmarkierte Substanzen zu kennzeichnen – dann schwillt die Zahl der Grundstoffe von rund 100 auf ungefähr das 20fache an, nämlich auf die Zahl der zusammen knapp 2000 bekannten Isotope aller chemischen Elemente, die als Gesamtheit Nuklide genannt werden. Als Beispiel für die „isotopische“ Gehaltsformel eines Elements sei die des natürlichen Neons genannt: $\text{Ne} = [^{20}\text{Ne}_{0,909} \ ^{21}\text{Ne}_{0,003} \ ^{22}\text{Ne}_{0,088}]$.

Um Ordnung in die Schar der Nuklide zu bringen, kann man sie als aus Grundstoffen einer noch tieferen Stufe aufgebaut betrachten, nämlich aus den drei bisher namenlosen Substanzen e, p, n, deren „Atome“ die Elektronen, die Protonen und die Neutronen sind. Alle drei sind recht ungewöhnliche Stoffe. Wir kennen sie hauptsächlich „gebunden“, aber sie sind auch „ungebunden“ weit verbreitet, nur nicht auf der Erde. Die ersten beiden bilden in gleichen Anteilen die Hauptbestandteile unserer Sonne, während der dritte nach den Vorstellungen der Astrophysiker in den späten Sternstadien und bei Supernova-Explosionen eine Rolle spielt. Man kann die Stoffe e, p, n sogar rein darstellen, allerdings

nicht in wägbaren Mengen, Elektronen und Protonen schon wegen ihrer Ladung nicht, und Neutronen nicht, weil sie durch materielle Wände hindurch diffundieren.

Elektronen kann man relativ leicht als freies Gas gewinnen, indem man sie aus einem Metall durch Glühen verdampft. Einen auf 3000 K aufgeheizten Wolframdraht umgibt das Elektronengas, von dem entstehenden elektrischen Feld wie von Wänden am Entweichen gehindert, in einer nach außen nur unscharf begrenzten, etwa 1 μm dicken Schicht. Der Druck dieses Elektronengases beträgt im Innern der Schicht rund 10^{-6} bar. Aus einer solchen Schicht läßt sich das e-Gas absaugen – am einfachsten elektrisch mittels einer passenden Elektrodenanordnung – und damit als reines Reagenz gewinnen.

Das p-Gas entsteht in merklichen Anteilen bei elektrischen Entladungen in Wasserstoff, aus dem es durch feine Kanäle extrahiert und durch eine geschickte Anordnung von Blenden und Pumpen nachgereinigt werden kann. Wie bei dem e-Gas vermag man auf diese Weise zwar erhebliche Stoffströme zu erreichen, jedoch das reine p-Gas wegen seiner Ladung nirgendwo anzureichern.

Diese Schwierigkeit gibt es beim n-Gas nicht, dafür gibt es eine andere. Keine Barriere hält es zurück, genauer gesagt, fast keine. Äußerst langsame und damit äußerst kalte Neutronen ($T < 10^{-3}$ K) werden etwa an Kuperoberflächen reflektiert, so daß man ein extrem kaltes n-Gas tatsächlich durch Kanäle leiten und wie andere gasförmige Stoffe auch in Gefäße einsperren kann. Verbindet man ein solches evakuiertes Gefäß durch einen gewinkelten Kanal mit dem Innern eines Reaktors als Quelle thermischer Neutronen, so sammeln sich ihre langsamsten Vertreter ganz von selbst bis zu einem bestimmten Gleichgewicht im Gefäß an, weil die schnellen auf dem Wege dahin durch die Wände ausbrechen und in der Abschirmung absorbiert werden. Wegen des magnetischen Moments, wenn es auch sehr klein ist, kann ein sehr kaltes n-Gas grundsätzlich auch mittels inhomogener magnetischer Felder gehandhabt werden.

Wir haben uns bei den stofflichen Eigenschaften der drei neuen Grundstoffe e, p und n länger aufgehalten, weil diese zwar als Grundstoffe verwendet, der Stoffcharakter ihnen aber verwehrt wird. In den Symbolen e, p, n sieht man meist nur die „Atome“ der Stoffe e, p, n, nämlich das Elektron, das Proton und das Neutron, nicht aber die Stoffe selbst. Wie sich nun die Elemente und deren Isotope einschließlich der daraus gebildeten Ionen aus den Grundstoffen e, p, n zusammensetzen, zeigt an einigen Beispielen die Tabelle 1.

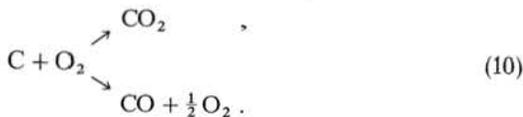
Tabelle 1 Beispiele kernchemischer Gehaltsformeln.

übliches Symbol		Gehaltsformel
abgekürzt	vollständig	
H	${}^1_1\text{H}^0$	pe
H ⁻	${}^1_1\text{H}^{1-}$	pe ₂
D	${}^2_1\text{H}^0$	pne
${}^{12}_6\text{C}^{6+}$	${}^{12}_6\text{C}^{6+}$	P ₆ n ₆
${}^{35}_{17}\text{Cl}^-$	${}^{35}_{17}\text{Cl}^{1-}$	P ₁₇ n ₁₈ e ₁₈
${}^{40}_{20}\text{Ca}^{++}$	${}^{40}_{20}\text{Ca}^{2+}$	P ₂₀ n ₂₀ e ₁₈

7. Stoffumwandlungen

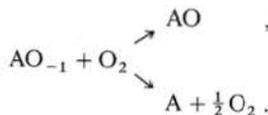
Vergegenwärtigen wir uns noch einmal die Idee, die dem Begriff des Grundstoffs zugrunde liegt. Mit seiner Hilfe soll die unübersehbare, ja verwirrende Mannigfaltigkeit der stofflichen Welt dadurch geordnet und übersichtlich gemacht werden, daß die Vielfalt der Stoffe als Kombination relativ weniger Stoffe, eben der Grundstoffe, begriffen wird. Wie aber findet man die Grundstoffe und wie erkennt man, wieviele man braucht? Das Mittel hierzu sind Stoffumwandlungen. Dabei begnügt man sich nicht mit jenen Umwandlungen, die auch ohne unser bewußtes Zutun ablaufen und die wir deshalb als „natürlich“ empfinden. Man versucht vielmehr, mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln Stoffumwandlungen zu erzwingen, gleichgültig wie „künstlich“ oder „natürlich“ diese uns erscheinen mögen – kurzum man treibt Chemie. Die beobachteten Stoffumwandlungen versucht man dann so zu beschreiben, daß sie als bloße Änderungen der Zusammensetzung aus irgendwelchen Grundstoffen erscheinen. Art und Menge der Grundstoffe bleiben dabei ungeändert, sie bleiben erhalten. Diesem Vorgehen verdankt nicht nur das von der Chemie aufgestellte Periodensystem der Elemente seine Existenz, sondern ebenso die Größe „Menge“ selbst, mit deren Hilfe äquivalente Mengen unterschiedlicher Stoffe erklärt werden.

Die vertrauten chemischen Reaktionsgleichungen drücken dieses Vorgehen in einem ebenso einfachen wie wirksamen Kalkül aus. Dabei braucht man nicht einmal die innere Struktur und die Sinnvollheit dieses Kalküls zu begreifen, um ihn dennoch operativ handhaben zu können. Betrachten wir zum Beispiel die Verbrennungsreaktionen



Die Symbolik ist so suggestiv, daß sie kaum der Erklärung bedarf: Die Grundstoffe werden durch Symbole repräsentiert, hier C und O, und ihre Kombinationen durch unterschiedliches Zusammenfügen dieser Symbole. Auf der linken Seite der Reaktionsgleichung tritt jedes Grundstoff-Symbol ebenso oft auf wie auf der rechten, wobei die Indizes Mengenverhältnisse anzeigen, ganz analog wie die „stöchiometrischen“ Koeffizienten vor den Symbolen. Jede Reaktionsgleichung drückt somit klar und unmißverständlich aus, daß eine Stoffumwandlung als der Übergang von einer Anordnung oder Kombination der Grundstoffe in eine andere betrachtet wird, wobei die Menge jedes einzelnen Grundstoffs erhalten bleibt.

Obwohl jeder Grundstoff dank seiner begrifflichen Konstruktion also eine Mengenerhaltung befolgt, bedeutet das, wie wir wissen, nicht, daß die einzelnen Grundstoffe selbst eindeutig festgelegt sind. So bleibt die Erhaltung der Grundstoffe auch dann unangetastet, wenn man im Beispiel der Reaktion (10) nicht C und O als Grundstoffe wählt, sondern C und O₂ oder CO und O oder noch andere. Bei der Wahl von CO, das wir der Übersichtlichkeit halber mit A abkürzen, und O z.B. schreiben sich die Reaktionen (10)



Auch hier ist die Mengenerhaltung von A und O offensichtlich erfüllt, wenn man – wie jeder rechnerische Kalkül es selbstverständlich erfordert – die Vorzeichen der Indizes richtig in Rechnung stellt. Wenn auch die Verwendung negativer Indizes unüblich ist und daher vielleicht Befremden auslöst, so funktioniert doch die Beschreibung der Stoffe als Kombinationen von A und O ebenso gut wie mit C und O. Grundstoffe sind eben Koordinaten des stofflichen Bezugssystems und als solche ebenso wenig eindeutig festgelegt wie die Koordinaten eines räumlichen Bezugssystems. Festgelegt ist allein ihre Anzahl, die „Dimension“ des stofflichen Bezugssystems. Diese Zahl ist durch die Gesamtheit der jeweils interessierenden, bekannten oder für möglich gehaltenen Stoffumwandlungen bestimmt. Erfährt diese Gesamtheit eine Erweiterung, etwa durch die Entdeckung neuer Stoffe, d. h. von Umwandlungen, in denen diese auftreten, oder durch den Nachweis, daß bis dato für unmöglich gehaltene Umwandlungen doch möglich sind, so wird die Anzahl der Grundstoffe, also die Dimension des stofflichen Bezugssystems im allgemeinen geändert. Sie kann dabei sowohl größer als auch kleiner werden. So

erzwang die Entdeckung, daß an den chemischen Stoffumsetzungen meist auch „elektrisch geladene“ Stoffe, nämlich Ionen beteiligt sind, die Vermehrung der Anzahl der Grundstoffe um einen, während die Entdeckung der Kernumwandlung, also die Umwandelbarkeit der bis dahin als Grundstoffe verwendeten chemischen Elemente ineinander eine starke Reduktion der Anzahl der Grundstoffe mit sich brachte, nämlich eine Reduktion auf drei Grundstoffe, deren „Atome“ die Protonen, Neutronen und Elektronen sind. Inzwischen hat sich die Anzahl der Grundstoffe schon mehrfach wieder geändert, und es ist auch damit zu rechnen, daß das mit Fortschreiten unseres Wissens immer wieder geschieht.

Die offensichtlich konstruktiv bedingte Nicht-Endgültigkeit der Grundstoffe steht in einem merkwürdigen Gegensatz zu einer gefühlsmäßigen Anschauung, die wir von dem zu haben glauben, was ein Grundstoff ist. Schon die simple Tatsache, daß Grundstoffe frei wählbar sind wie die Koordinaten in einem Raum, paßt nicht zu dieser Anschauung und ebenso wenig die unabwendbare Gefahr, mit jeder Ausweitung unseres Wissens neue Grundstoffe wählen zu müssen. Statt daraus den Schluß zu ziehen, daß der Begriff des Grundstoffs eben nicht dazu dient, einen philosophischen Traum zu verwirklichen, sondern nichts ist als ein zweckmäßiges, jedoch außerordentlich wirksames Hilfsmittel, um

in die verwirrende Fülle unserer stofflichen Erfahrung einfache Übersicht zu bringen, hängt auch der heutige Physiker nur zu oft dem alten Traum nach, eines Tages doch noch die „richtigen“ Grundstoffe, oder wie er es nennt, die „endgültigen Bausteine“ der Welt zu finden. Dieser Traum ist aber nicht viel besser als ein Traum, den kein Physiker hat und den er als naive Phantasterei entrüstet von sich weisen würde, nämlich eines Tages doch noch das „endgültige Koordinatensystem“ des Raumes oder der Raum-Zeit-Welt zu finden. So wie in einem Vektorraum das Eigentliche die Vektoren sind und jede Basis nur dazu dient, Vektoren bequem und übersichtlich zu bezeichnen, so sind im Bereich des Stofflichen das Eigentliche die Stoffe, während die Grundstoffe nur dazu dienen, die Stoffe bequem und übersichtlich zu bezeichnen.

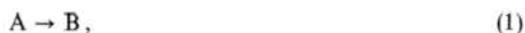
Literatur

- [1] *Empedokles*, zitiert bei *Aristoteles*, Vorsokratiker-Fragment 31 A 43 in *W. Capelle*: „Vorsokratiker“ Stuttgart 1953, S. 191f.
- [2] *Anaxagoras*, zitiert bei *Aristoteles*, Vorsokratiker-Fragment 59 A 43, ebenda, S. 261.
- [3] *Aristoteles*, siehe z. B. „Über den Himmel“, III 3, 302a und IV 5, 312a, ferner „Über Werden und Vergehen“, I 10, 327a...328b und II 3, 330a-b

Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben

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* μ . 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 chemische Vorkenntnisse angewiesen und benötigt nur ein bescheidenes Maß an Rechenfertigkeit, so daß die Frage nahe liegt, 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 ersten 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_2O_3	Fe_2O_3	Au_2O_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 ClO_2 -Gas explosiv ist und das feste Au_2O_3 vorsichtig gehandhabt werden muß, damit es keinen Sauerstoff abspaltet.

Nur das NO_2 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 ($T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$) stabile Form, weil man die thermodynamischen Daten auf diese zu beziehen pflegt. Zwei Beispiele hierzu:

	H_2	H	$\text{C}_{\text{Graphit}}$	$\text{C}_{\text{Diamant}}$
$\bar{\mu}$:	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:

	Ca(OH)_2	$+\text{CO}_2$	\rightarrow	CaCO_3	$+\text{H}_2\text{O}$
$\bar{\mu}$:	-897	-394		-1129	-237 kG
	-1291			-1366 kG.	

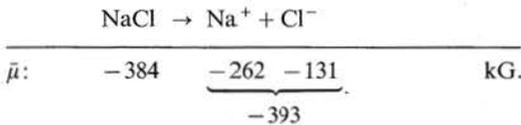
Die Ausgangsstoffe haben zusammen eine Umwandlungsneigung von -1291 kG, die Endstoffe von -1366 kG, also einen um 75 kG niedrigeren Wert, so daß wir in Übereinstimmung mit den Erfahrungen am Bau folgern, daß die Umsetzung möglich ist.

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 Vereinbarung (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.

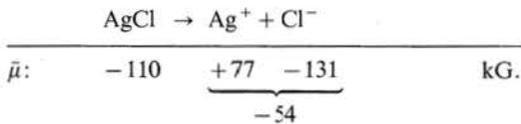
Tabelle 1 Chemische Potentiale (Normwerte)

Stoff	μ	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	2,70	
Na ⁺	- 262	- 0,059	- 0,16	
Cl ⁻	- 131	- 0,056	1,80	
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 ⁺⁺ + 2 J ⁻ - 127
ZnJ ₂	- 209	- 0,161	6,74	Zn ⁺⁺ + 2 J ⁻ - 240
BaJ ₂	- 598		7,60	Ba ⁺⁺ + 2 J ⁻ - 664
H ₂ O, fest	- 236,59	- 0,0448	1,973	
flüssig	- 237,18	- 0,0699	1,807	
gasig	- 228,59	- 0,1887	2446	

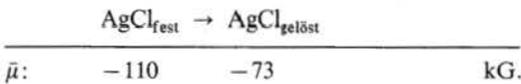
Thermodynamisch ist der Lösungsvorgang eines Salzes wie eine Reaktion zu behandeln. Kochsalz löst sich z.B. in Wasser, weil das chemische Potential der Na^+ - und Cl^- -Ionen im Wasser zusammen niedriger ist als das des festen Salzes:



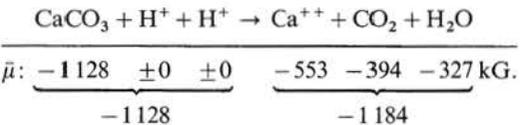
Dagegen ist Silberchlorid unlöslich, weil die entstehenden Ionen, Ag^+ und Cl^- , gegenüber dem festen AgCl zu hohe chemische Potentiale haben:



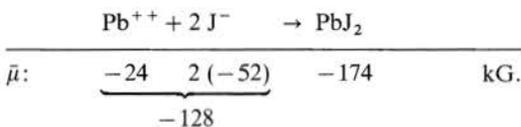
Neben einer Dissoziation in Ionen wäre grundsätzlich auch eine Lösung als ganze Molekel, hier AgCl , zu erwägen. Doch liegen die Verhältnisse für eine solche Reaktion auch nicht günstig:



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).

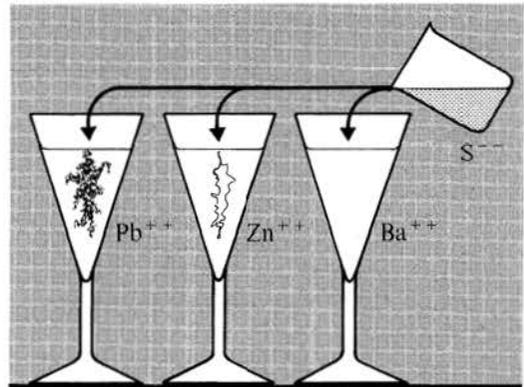


Abb. 1 Beispiele von Fällungsreaktionen

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

$$\bar{\mu}_{0, \text{Graphit}} + \beta_{\text{Graphit}} \Delta p = \bar{\mu}_{0, \text{Diamant}} + \beta_{\text{Diamant}} \Delta p.$$

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. Ange wandt beispielsweise auf die Umsetzung

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$									
$\bar{\mu}_0:$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="text-align: center; width: 20%;">-1128</td> <td style="text-align: center; width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">-604</td> <td style="text-align: center; width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">-394</td> <td style="text-align: right; width: 40%; vertical-align: middle;">kG.</td> </tr> <tr> <td></td> <td colspan="2" style="text-align: center; border-top: 1px solid black;">-998</td> <td></td> </tr> </table>	-1128	-604	-394	kG.		-998		
-1128	-604	-394	kG.						
	-998								

die, nach den chemischen Potentialen geurteilt, unter Zimmerbedingungen nicht ablaufen kann, folgen 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

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{0, \text{CaCO}_3} + \alpha_{\text{CaCO}_3} \cdot \Delta T \\ = \bar{\mu}_{0, \text{CaO}} + \alpha_{\text{CaO}} \cdot \Delta T + \bar{\mu}_{0, \text{CO}_2} + \alpha_{\text{CO}_2} \cdot \Delta T \end{aligned}$$

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 Calciumcarbiddbildung 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 Gefrierpunktniedrigung des Wassers unter Druck, läßt sich leicht berechnen. Die Gleichgewichtsbedingung $\mu_{\text{Eis}} = \mu_{\text{Wasser}}$ nimmt wegen (6) und (7) die Form an

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

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:

$$\Delta T = - \frac{\mu_{\text{Wasser}} - \beta_{\text{Eis}}}{\alpha_{\text{Wasser}} - \alpha_{\text{Eis}}} \cdot \Delta p.$$

Für $\Delta p = 100$ bar ergibt sich mit den Zahlenwerten aus unserer Tabelle eine Gefrierpunktsänderung von $\Delta T = -0,66$ 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 Kon-

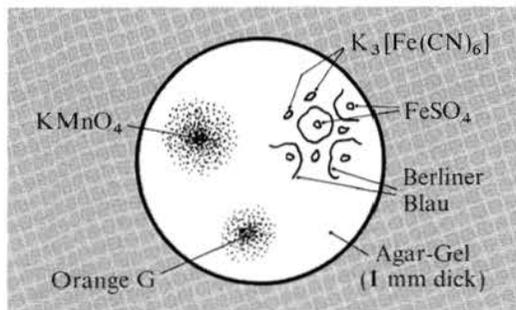


Abb. 2 Ausbreitung niedermolekularer Stoffe in einem Gel

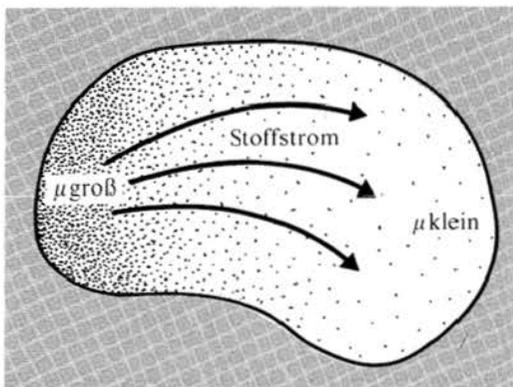
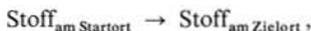


Abb. 3 Stoffstrom bei inhomogener Verteilung

vektion 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.

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 energie liefernden 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 Beispiele 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.

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).

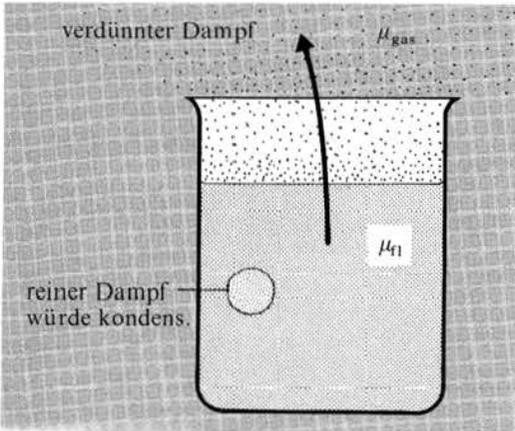


Abb. 4 Verdunsten einer Flüssigkeit

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 dorthier abzuwandern beginnt (Abb. 5).

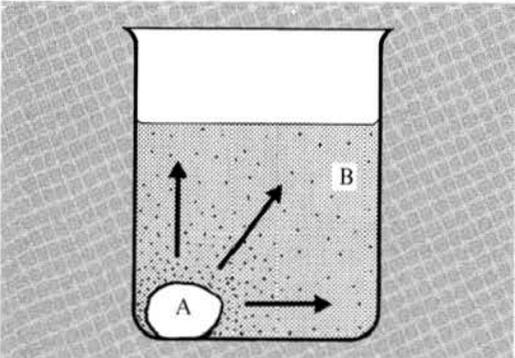


Abb. 5 Auflösung eines Stoffes A in einem anderen B

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.

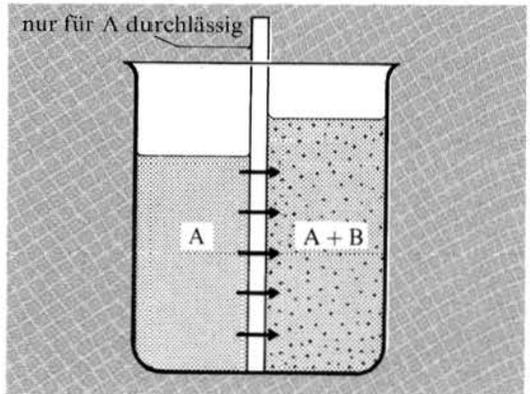


Abb. 6 Das Lösemittel A wandert entgegen einem Druckgefälle in eine Lösung ein.

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 $\mu_{A, \text{flüssig}}$

$= \mu_{A, \text{gasig}}$, so liegt jetzt $\mu_{A, \text{flüssig}}$ 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.

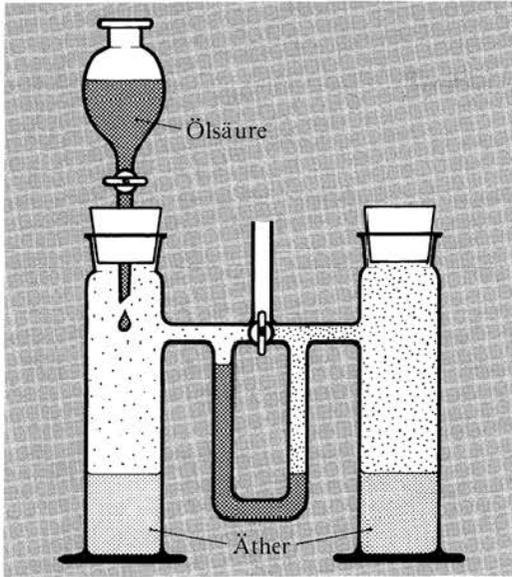


Abb. 7 Dampfdruckvergleich von Äther und einer ätherischen Lösung

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).

g) **Gefrierpunktniedrigung**: 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

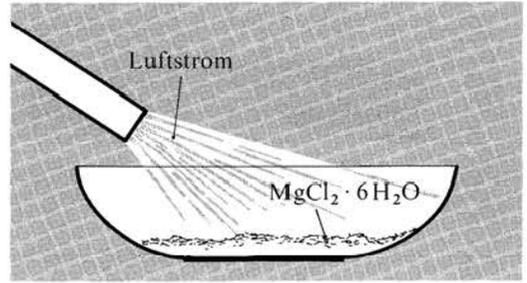


Abb. 8 Zerfließen eines hygroscopischen Salzes an feuchter Zimmerluft

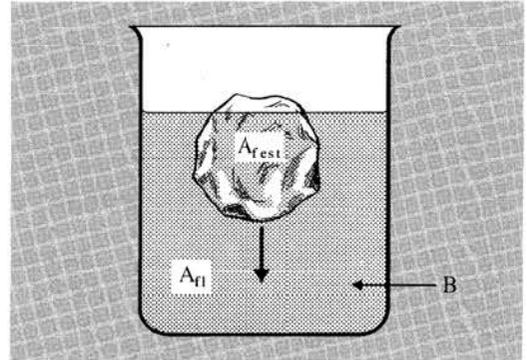


Abb. 9 Schmelzen von Eis in einer Lösung

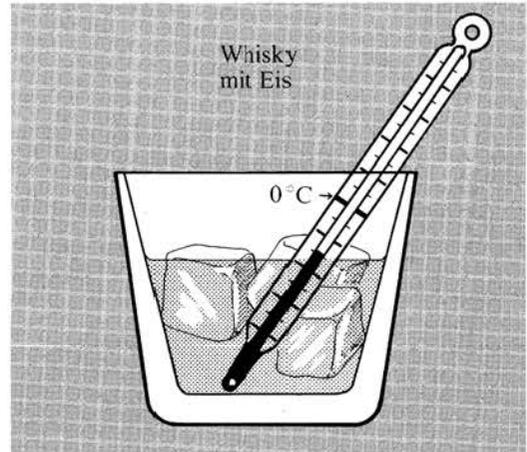


Abb. 10 Gefrierpunktniedrigung durch Alkohol

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

$$\alpha_{\text{flüssig}} < \alpha_{\text{fest}} < 0,$$

wächst $\mu_{\text{flüssig}}$ schneller als μ_{fest} , so daß das Poten-

tialgefälle bei einer gewissen Temperaturerniedrigung 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.

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

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

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

$$\begin{aligned} \mu(p) &= \mu(p_0) + RT \ln \left(1 + \frac{p - p_0}{p_0} \right) \\ &\approx \mu(p_0) + \frac{RT}{p_0} (p - p_0). \end{aligned}$$

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

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

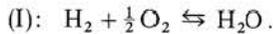
ausnutzt. Da in (8) bei der Änderung des Drucks p_0 auf den Wert p die Temperatur T als konstant vorausgesetzt ist, folgt $p/p_0 = \hat{n}/\hat{n}_0$ und damit

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

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

$$\begin{aligned} \Delta_{(I)}\mu &= +[\mu_{\text{H}_2}(T, p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}(T, p_{\text{O}_2})] \\ &\quad - \mu_{\text{H}_2\text{O}}(T, p_{\text{H}_2\text{O}}) \end{aligned} \quad (11)$$

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 $p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$ gerade gleich dem Negativen der nach unserer Verabredung (5) gebildeten Größe $\bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}$. Ersetzt man auf der rechten Seite der Gl. (11) alle chemischen Potentiale gemäß (8) durch ihre Werte für andere Drucke $p'_{\text{H}_2\text{O}}$, 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

$$\Delta_{(I)}\mu = \Delta_{(I)}\mu' + RT \ln \left[\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}'^{1/2}} \right].$$

Diese Gleichung wiederum läßt sich schreiben

$$\frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} e^{-\frac{\Delta_{(I)}\mu}{RT}} = \frac{p'_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}'^{1/2}}{p'_{\text{H}_2\text{O}}} e^{-\frac{\Delta_{(I)}\mu'}{RT}} = K_p(T). \quad (12)$$

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 Ausdrück 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} , 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 $\Delta_{(1)}\mu$ stets einen solchen Wert an, daß (12) erfüllt ist.

Im chemischen Gleichgewicht der Reaktion (I) ist $\Delta_{(1)}\mu = 0$. Verlangt man also, daß Gleichgewicht besteht, so muß nach (12) gelten:

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

Diese Formel heißt das *Massenwirkungsgesetz*. Sie ist nur eine andere Form der Gleichung $\Delta_{(1)}\mu = 0$, 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 $\Delta_{(1)}\mu' = -\bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = 228,6 \text{ kG}$ und da $(298 \text{ K})R = 2,47 \text{ kG}$ ist, folgt aus (14)

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

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

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

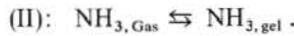
Da aber der Druck von O_2 , wenn H_2 und O_2 im stöchiometrischen Verhältnis vorliegen, halb so groß

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°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)

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

wobei

$$\Delta_{(II)}\mu' = \mu_{\text{NH}_3, \text{Gas}}(T, p') - \mu_{\text{NH}_3, \text{gel}}(T, p') \quad (16)$$

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°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

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

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

$$\Delta_{(III)}\mu(T, p) = \Delta_{(III)}\mu(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (18)$$

Die Druckabhängigkeit von μ_{F1} ist dabei vernachlässigt, da $\beta_G = RT/p \gg \beta_{F1}$ ist. Für $T = 298$ K und Normaldruck ist $\beta_G/\beta_{F1} \approx 10^3$. 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

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

oder anders geschrieben

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

Für Wasser von $T = 298$ K, für das p_0/\hat{n}_{F1} nur etwa ein Tausendstel von RT beträgt, also vernachlässigbar ist, findet man mit Hilfe der in Tabelle 1 gegebenen Daten

$$p(298 \text{ K}) = 1 \text{ bar } e^{-3.5} \approx 32 \text{ mbar} .$$

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, \dots , 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 ver-

mochte, 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 auszuliegen. 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 abgiebt“, 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.

Wie sehr die *Helmholtzschen* Kräfte den Kräften im gewohnten *Newtonschen* Sinn verwandt sind, zeigt

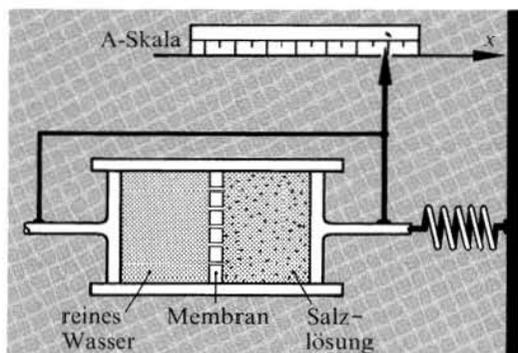


Abb. 11 Messung der chemischen Triebkraft, mit der reines Wasser in eine Salzlösung gezogen wird, als Kraft im Sinn der Mechanik

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

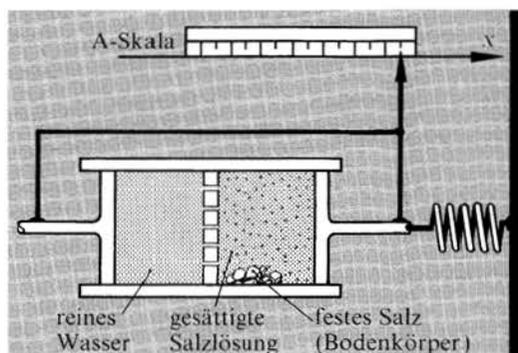


Abb. 12 Messung der chemischen Triebkraft, die festes Salz in reines Wasser zu treiben sucht

hängig 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 links verschoben, so geht festes Salz in Lösung, d. h. es ist $dn_S < 0$. Somit ist hier $-F dx = A_S dn_S$, 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 $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ 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 *Bremstoffzelle*. 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 $A dn$, 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 $A dn = F dx$ 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 $A dn$ „vergeudet“ oder „dissipiert“, nämlich dadurch, daß er zur Entropieerzeugung (die bei von Null verschiedener Temperatur T ja Energie kostet) verwendet wird. Allgemein ist

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

Die Nutzenergie ist somit maximal, wenn keine Entropie erzeugt wird. Dagegen ist sie Null, wenn die gesamte Energie $A dn$ 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

Niveausgleich 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, „Arbeitsniveauferte“ sind, d. h. ihr Zuwachs durch den Arbeitsaufwand beim Übergang von einer Stelle zur anderen bestimmt ist [4]. Wie weit 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

$$\mu_B(2) - \mu_B(1) = A \tag{21}$$

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 $A_w = 0,24 \text{ kG}$, die des Salzes zwischen festem und gelöstem Salz den Wert $A_s = 1,7 \text{ kG}$. Hätten wir dagegen eine gesättigte Sole verwandt, würden die Werte lauten: $A_w = 0,72 \text{ kG}$, $A_s = 0$. 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 $\Delta n_w = 0,056 \text{ mol}$, ist somit $A_w \Delta n_w = 56 \text{ J}$.

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 vor-

gegebenen 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 harmonisiert 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

$$n \cdot \mu = E + p \cdot V - T \cdot S. \quad (22)$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_G$$

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 vergeblichen 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:

$$\mu_B = e_B + p v_B - T s_B. \quad (23)$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{g_B}$$

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_i durch partielle Ableitung ergibt:

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

$$= \frac{\partial F(V, T, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i} = \dots$$

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

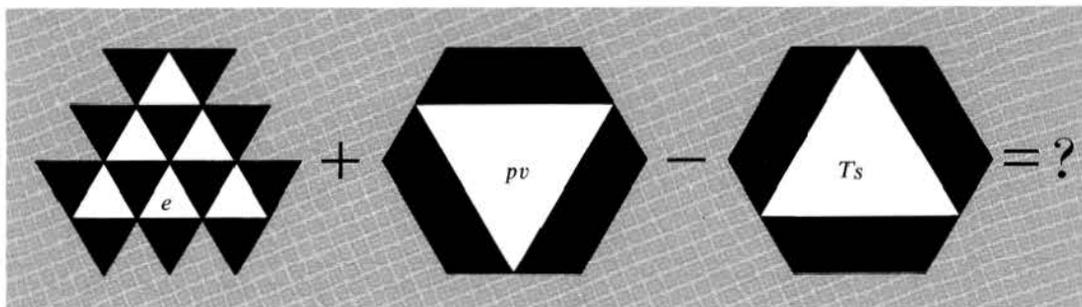


Abb. 13 Grafisches Gegenstück zum Problem, aus den Eigenschaften von e , pv und Ts die des chemischen Potentials zu erfassen (Lösung siehe Abb. 14)

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.

Noch hoffnungsloser 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 bewegen 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_i und den q_i zugeordneten Impulskoordinaten p_i 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:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial E(V, S, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i}, \\ -F_i &= \frac{\partial E(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots)}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (25)$$

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:

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

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

$$\begin{aligned} \mu_i &= \frac{\partial G(p, T, n_1, n_2, \dots)}{\partial n_i}, \\ -F_i &= \frac{\partial L(q_1, q_2, \dots, v_1, v_2, \dots)}{\partial q_i}. \end{aligned} \tag{27}$$

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 fun-

gieren. 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.

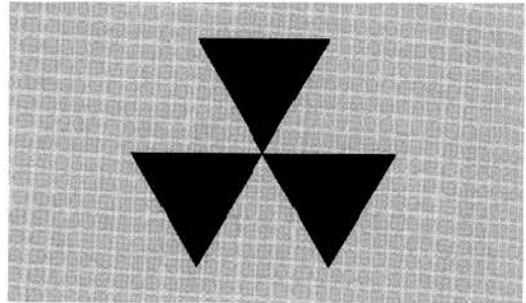


Abb. 14 Lösung der in Abb. 13 gestellten Aufgabe

Literatur

- [1] "The Scientific Papers of J. Williard Gibbs" I (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

Physikalische Vorgänge als Reaktionen

1. Einleitung

Wenn der Physiker von physikalischen Vorgängen spricht, meint er in erster Linie Bewegungen, d. h. Vorgänge, bei denen sich ein Gegenstand, ein Objekt bewegt, seine Lage im Raum verändert. Das Phänomen „Bewegung“ steht so sehr im Vordergrund des herkömmlichen physikalischen Interesses, daß alle anderen Eigenschaften des Gegenstands, der sich bewegt, dagegen bedeutungslos sind. Allein der Ort und die Masse des Gegenstands zählen. Dagegen spielt es keine Rolle, ob er aus Metall, Holz oder gar aus lebender Materie besteht. Es ist sogar gleichgültig, ob der Gegenstand während seiner Bewegung Veränderungen erfährt, ob er altert oder sich stetig oder gar schlagartig in einen anderen verwandelt. Das alles findet in den Bewegungsgleichungen, die als Quintessenz der physikalischen Weltbetrachtung gelten, keinen Ausdruck, und damit ist es für die Bewegung gegenstandslos – solange nur die zeitliche Folge der Orte des Gegenstands und der Wert seiner Masse nicht angetastet werden.

Welchen Sinn aber hat es eigentlich anzunehmen, daß ein Objekt, das sich verändern kann, also nicht mit sich selbst identisch bleibt, als Individuum verfolgbare ist? Handelt es sich hierbei um eine realistische Annahme oder um eine philosophische Doktrin, eine Fiktion? Zumindest läßt sich der Eindruck nicht ganz verwischen, daß eine Naturbeschreibung, die auf einer solchen Annahme beruht, möglicherweise eine recht einseitige, vielleicht gar dogmatische Sicht der natürlichen Vorgänge darstellt. Dennoch bildete diese Fiktion nicht nur jahrhundertlang einen Grundpfeiler der Physik, sie wird auch heute noch nach weitverbreiteter Ansicht als das Fundament aller Naturbeschreibungen betrachtet, und man findet nicht selten die Meinung, alle Vorgänge in der Natur in Bewegung von Individuen aufzulösen, sei für ein Verständnis der Welt denknotwendig und daher unumgänglich. Wir wollen hier nicht den Wurzeln dieser Auffassung nachgehen, sondern der Frage eine mehr naturwissenschaftliche Wendung geben.

Alles, was wir direkt wahrnehmen, sind irgendwelche räumlichen oder zeitlichen Veränderungen. Deshalb stehen *Veränderungen* im Zentrum unseres Interesses, wenn es darum geht, die Welt beschrei-

bend zu verstehen. Bewegungen gehören zu diesen Veränderungen, nämlich als Änderungen der (relativen) Lage von Objekten. Aber auch das Altern eines Objekts ist eine Veränderung, wie überhaupt jede Änderung stofflicher Art. Anders als in der traditionellen Physik wollen wir jedoch nicht die Bewegungen als eine besondere, a priori ausgezeichnete Klasse von Veränderungen herausheben und sie, zusammen mit Raum und Zeit, zur Grundlage der begrifflichen Beschreibung der Welt machen. Die Bewegungen sollen für uns keinen höheren Stellenwert haben als andere Veränderungen auch. So betrachtet ist die Umwandlung eines Gemischs von gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser nicht mehr und nicht weniger eine Veränderung als die Kondensation von Dampf zu flüssigem Wasser, und diese wieder nicht mehr als die Bewegung eines Wassertropfens von einem Ort zum anderen. Man mißverstehe nicht unsere Absicht: Wir behaupten nicht, daß es sich in all diesen Fällen um die gleiche Veränderung handelt, sondern lediglich, daß es jedesmal um nichts als um Veränderungen geht, und daß es unter diesen keine „natürliche“ Rangordnung der Fundamentalität gibt, wie sie sich gewohntermaßen in der Auffassung äußert, daß Veränderungen, also Vorgänge, grundsätzlich erst dann „voll verstanden“ seien, wenn sie sich als Bewegung irgendwelcher Teilchen beschreiben lassen. Jede Rangfolge unter den Arten des Veränderns wird von uns gemacht und stellt in jedem Fall einen Akt der Willkür dar, auch wenn sich dafür Gründe anführen lassen.

Die oben angeführten, mit den Bewegungen konkurrierenden Veränderungen sind alle stofflicher Art. Das ist kein Zufall. Fragt man nämlich danach, welche Arten von Veränderungen an den Dingen in der Welt uns ins Auge fallen, so sind es neben den Bewegungen der Objekte noch zwei andere: Das Kleiner- und Größer-Werden (oder Mehr- und Weniger-Werden) sowie die stofflichen Verwandlungen. Diese beiden Arten des Veränderns sind jedoch nicht voneinander zu trennen. Ist Wachsen ein stoffliches Verändern – denn Wachsen bedeutet ja Anlagern zusätzlichen Stoffs – oder ist es ein „bloßes Vergrößern“? Tatsächlich werden beide Arten des Veränderns begrifflich mit demselben Mittel beschrieben, nämlich mit Hilfe der physikalischen Größe „Menge“ (oder „Stoffmenge“, [1]), die wir mit n bezeichnen und deren

gewohnte Einheit das Mol ist. Es ist also voraus-
zusehen, daß bei einer Beschreibung der Natur, die
nicht von vornherein die Bewegung in den Vorder-
grund stellt, die Größe n und mit ihr auch die zuge-
hörige intensive Größe, das chemische Potential μ
mit der Einheit J/mol = Gibbs, entscheidend an
Gewicht gewinnen. Ja, die Situation kehrt sich sogar
um: Es ist ohne Schwierigkeit möglich, auch die
Bewegung eines Objekts als stoffliche Änderung zu
begreifen, nämlich als Verschwinden des Objekts an
einem Ort und Entstehen eines Objekts mit gleichen
Eigenschaften an einem anderen Ort. So merk-
würdig diese Beschreibungsweise einer Anschauung
erscheinen mag, die der zeitlichen Stetigkeit eines
Bewegungsvorgangs oder gar der Wiedererkenn-
barkeit dessen, was sich bewegt, absolute Gewißheit
zuschreibt, so nahe steht sie jedoch derjenigen Be-
schreibung der Natur, die wir heute für die zuver-
lässigste halten, nämlich der Beschreibung durch
die Quantenmechanik, insbesondere durch die
Quantenfeldtheorie. Bekanntlich ist für diese Theo-
rie ein Bewegungsvorgang nichts anderes als eine
Folge von Vernichtungs- und Erzeugungsprozessen.

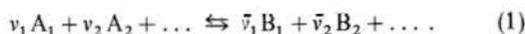
2. Menge und chemisches Potential

Mit dem Wort „Stoff“ oder „stofflich“ wollen wir
alles bezeichnen, von dem es mehr oder weniger
geben, was also in seiner Menge verändert werden
kann, oder genauer aber ungewohnter gesagt, das
die physikalische Größe „Menge“ n hat, oder noch
genauer, an dem die Größe n verschiedene Werte
annehmen kann [1]. Dazu zählen alle Dinge, die
wir gewohntermaßen Stoffe nennen, also alles, was
sich greifen, tasten oder sehen läßt. Aber es gehören
auch Dinge dazu, die wir nach gewohntem Sprach-
gebrauch nicht oder nur zögernd als Stoff bezeichnen
würden, wie Licht, oder Ionen, die nur in einer
Lösung existieren, oder das Elektronengas eines
Metalls, ja sogar das „Gas“ der Fehlstellen eines
Kristalls. Die Größe n , die Menge, hat, wie wir
schon sagten, die Einheit mol. Sie ist außerdem
ganzzahlig quantisiert, was bedeutet, daß es für n
ein Elementarquantum, die Elementarmenge τ gibt,
deren Wert, eine Naturkonstante, gegeben ist durch
 $\tau = 1,66 \cdot 10^{-24}$ mol. In dieser Hinsicht verhält sich
die Größe n ähnlich wie die elektrische Ladung Q ,
die auch ganzzahlig quantisiert ist, für die es also
ebenfalls ein Elementarquantum, die Elementar-
ladung e gibt, die bekanntlich den Wert

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad \text{hat [1].}$$

Ferner sagen wir: Ein stoffliches Gebilde oder ein
System besteht aus zwei, drei, ... *verschiedenen*
Stoffen oder stellt eine Kombination von zwei,
drei, ... *verschiedenen* Stoffen dar, wenn sich seine
Menge in einer Weise verändern läßt, zu deren Be-
schreibung zwei, drei, ... unabhängige Mengen-
Variablen n_1, n_2, \dots erforderlich sind. Nach dieser
Sprachregelung sind Eis und flüssiges Wasser eben-
so verschiedene Stoffe wie Wasser und Kohlen-
dioxid; denn die Menge eines Eis-Wasser Gemenges
läßt sich ebenso auf eine 2-parametrische Weise ver-
ändern, also durch zwei Mengen-Variablen n_1 und
 n_2 beschreiben, wie eine Lösung von CO_2 in Wasser.
Daß das eine ein Gemenge, das andere jedoch eine
Lösung ist, findet seinen Ausdruck nicht in irgend-
welchen Besonderheiten der Mengen-Variablen n_1
und n_2 , sondern in dem Zusammenhang, den die
Größen n_1 und n_2 mit anderen physikalischen
Größen, wie der Energie und der Entropie des be-
treffenden Systems, haben.

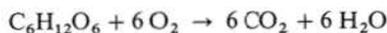
Eine *Reaktion* schließlich ist eine Umwandlung
eines Stoffs A oder einer Stoff-Kombination $A_1,$
 A_2, \dots in einen anderen Stoff B oder eine andere
Stoff-Kombination B_1, B_2, \dots (oder umgekehrt).
In gewohnter Weise schreiben wir das in Form einer
Reaktionsgleichung



Hierin können die dimensionslosen Zahlen $v_1,$
 $v_2, \dots, \bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots$, die „stöchiometrischen Koeffi-
zienten“ der Reaktion, ganzzahlig-positiv gewählt
werden. Das Wort „Umwandlung“ bedeutet nichts
anderes, als daß die Werte der Mengen-Variablen
 n_{A_1}, n_{A_2}, \dots der Stoffe A_1, A_2, \dots der einen Stoff-
Kombination abnehmen, während gleichzeitig die
Werte von n_{B_1}, n_{B_2}, \dots der Stoffe B_1, B_2, \dots der
anderen Stoff-Kombination zunehmen. Die Ände-
rungen dn_{A_1}, \dots der Mengen-Variablen n_{A_1}, \dots
sind dabei, wie die Reaktionsgleichung (1) aus-
drückt, untereinander verknüpft durch die Be-
ziehung:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{A_1}}{v_1} = \frac{dn_{A_2}}{v_2} = \dots = -\frac{dn_{B_1}}{\bar{v}_1} = -\frac{dn_{B_2}}{\bar{v}_2} \\ = -\dots = d\xi. \end{aligned} \quad (2)$$

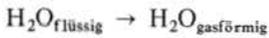
Diese Gleichungen beschreiben eine chemische Re-
aktion wie etwa die Verbrennung von Glukose



mit den nach (2) folgenden Mengen-Umsetzungen

$$dn_{\text{Glukose}} = \frac{1}{6} dn_{\text{O}_2} = -\frac{1}{6} dn_{\text{CO}_2} = -\frac{1}{6} dn_{\text{H}_2\text{O}}$$

ebenso wie den gern als „physikalisch“ deklarierten Vorgang des Verdampfens von Wasser



mit der einfachen Mengen-Relation

$$dn_{\text{H}_2\text{O, flüssig}} = -dn_{\text{H}_2\text{O, gasförmig}}$$

Die durch (2) erklärte Größe ξ mit der Einheit mol wird in der Literatur die zur Reaktion (1) gehörige „Reaktionslaufzahl“ genannt. Diese Bezeichnungweise ist recht unglücklich gewählt, da es sich nicht um eine Zahl handelt, sondern um eine Mengenangabe, deren Wert den Ablauf der Reaktion charakterisiert.

Die Frage, ob die Reaktion (1) „von selbst“ von links nach rechts oder von rechts nach links abläuft, wird, wie im vorangegangenen Aufsatz von G. Job auseinandergesetzt wurde, geregelt durch die Werte der intensiven Größe μ , des chemischen Potentials. Das chemische Potential μ steht zur Menge n in einem ganz ähnlichen Verhältnis wie das elektrische Potential Φ zur Ladung Q , oder das Gravitationspotential φ zur Masse m , die Geschwindigkeit v zum Impuls P , oder die absolute Temperatur T zur Entropie S . So wie das elektrische Potential aufgefaßt werden kann als die Triebkraft, die die (positive) Ladung Q in die Richtung fallender Φ -Werte treibt, so kann das chemische Potential μ aufgefaßt werden als die Triebkraft, die die Menge n in die Richtung fallender μ -Werte treibt. Das ist, wenn μ seinen Wert im Raum ändert, durchaus räumlich zu verstehen, aber es gilt noch viel allgemeiner in folgendem Sinn: Die Differenz $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ des chemischen Potentials zweier Stoffe A und B läßt sich auffassen als Maß einer Triebkraft, die den Wert der Menge n_A des Stoffes A und der Menge n_B des Stoffes B zu ändern bestrebt ist, und zwar so, daß bei $\mu_A > \mu_B$, d. h. $\Delta\mu > 0$, diese Triebkraft den Wert von n_A zu verkleinern und gleichzeitig den von n_B zu vergrößern bestrebt ist.

Das steht in völliger Analogie zu der Auffassung, die die Differenz $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ des elektrischen Potentials Φ an zwei Orten 1 und 2 als die Triebkraft ansieht, die bei $\Delta\Phi > 0$ den Wert der Ladung Q_1 am Ort 1 zu verringern und den Wert der Ladung Q_2 am Ort 2 zu vermehren trachtet. Wie die elektrische Potentialdifferenz $\Delta\Phi = \Phi_1 - \Phi_2$ die elektrische Spannung zwischen 1 und 2 genannt wird, wollen wir die chemische Potentialdifferenz $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ die *chemische Spannung zwischen dem Stoff A und dem Stoff B* nennen.

Wir fassen die bisherigen Betrachtungen zusammen zu der Regel:

Notwendig dafür, daß die Menge n_A des Stoffes A ihren Wert verkleinert und die Menge n_B des Stoffes B ihren Wert vergrößert, ist die Bedingung $\mu_A > \mu_B$.

Die Differenz $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$, die chemische Spannung zwischen den Stoffen A und B, ist ein direktes Maß für die Triebkraft, mit der diese Mengenänderungen vor sich zu gehen bestrebt sind.

Die Verallgemeinerung dieser Regel auf den Fall, daß A nicht ein einzelner Stoff ist, sondern eine ganze Stoff-Kombination, etwa die linke Seite der Reaktionsgleichung (1), und B entsprechend die rechte Seite von (1), liegt auf der Hand. Die Bedingung $\mu_A > \mu_B$ lautet dann

$$\begin{aligned} \mu_i &= v_1 \mu_{A_1} + v_2 \mu_{A_2} + \dots \\ &> \bar{v}_1 \mu_{B_1} + \bar{v}_2 \mu_{B_2} + \dots = \mu_r \end{aligned} \quad (4)$$

Die Indizes „i“ bzw. „r“ deuten hierin an, daß μ_i das chemische Potential der ganzen linksseitigen bzw. μ_r das chemische Potential der rechtsseitigen Kombination von Stoffen in der Reaktionsgleichung (1) ist. Auf die Mengen n_{A_1}, n_{A_2}, \dots sowie n_{B_1}, n_{B_2}, \dots , deren relative Änderungen gemäß (2) aneinander gekoppelt sind, wirkt ein Änderungsbestreben, das durch Vorzeichen und Betrag von $\Delta_r \mu = \mu_i - \mu_r$ bestimmt wird: Ist $\mu_i > \mu_r$, so wirkt die durch $\Delta_r \mu$ dargestellte Triebkraft so, daß die linksseitigen Mengen n_{A_1}, n_{A_2}, \dots ihren Wert – natürlich im Einklang mit Gl. (2) – zu verkleinern suchen, während die rechtsseitigen Mengen n_{B_1}, n_{B_2}, \dots zuzunehmen trachten. Die Differenz $\Delta_r \mu = \mu_i - \mu_r$ ist also die *chemische Spannung zwischen der Stoff-Kombination der linken und der rechten Seite der Reaktionsgleichung (1)*. Stattdessen sprechen wir auch kürzer von der „chemischen Spannung zwischen der linken und rechten Seite der Reaktionsgleichung“. In der thermodynamischen Literatur wird die chemische Spannung auch „Affinität“ genannt. Wir schließen uns dieser wenig griffigen Bezeichnung nicht an, sondern ziehen den anschaulicheren Terminus „chemische Spannung“ vor.

3. Triebkräfte, Widerstände, Gleichgewichte

Zu einem genaueren Verständnis der Regel (3) bedarf es noch einiger Bemerkungen. Zunächst stellt die Regel (3), wie in ihrer Formulierung ausdrücklich hervorgehoben, nur eine notwendige, nicht jedoch auch eine hinreichende Bedingung für den Reaktionsablauf dar. Es ist also nicht so, daß, wenn

$\mu_A > \mu_B$, die Reaktion $A \rightarrow B$ auch unter allen Umständen abläuft. Für den Reaktionsablauf ist nämlich nicht nur die chemische Spannung $\Delta\mu$ maßgebend, sondern auch der *Reaktionswiderstand*. Auch hier sind die Regeln die gleichen wie beim vertrauten Fall des elektrischen Ladungsausgleichs.

Damit Ladung von einem Ort 1 zu einem Ort 2 fließt, ist zwar notwendig, daß die Spannung zwischen 1 und 2 einen von Null verschiedenen Wert hat, aber das reicht nicht hin: Außerdem darf der Widerstand zwischen 1 und 2 nicht zu groß sein, sonst fließt trotz vorhandener Spannung keine Ladung. Ist jedoch die Spannung Null, so fließt auch bei beliebiger Verkleinerung des Widerstands keine Ladung, denn die Triebkraft für die Ladungsänderungen an den Orten 1 und 2 ist Null. Es liegt dann *elektrisches Gleichgewicht* vor. Ebenso verhält es sich mit chemischen Reaktionen: Nur wenn der chemische Widerstand nicht zu groß ist, führt eine von Null verschiedene chemische Spannung $\Delta\mu$ auch zur Reaktion, d. h. zur Änderung der Stoffmengen. Ist dagegen $\Delta\mu = 0$, so führt auch eine Verkleinerung des Reaktionswiderstands nicht zu Änderungen in den Werten der Stoffmengen. Es liegt dann *chemisches Gleichgewicht* vor. Das Vermindern des chemischen Widerstands einer Reaktion nennt man „die Reaktion katalysieren“. Katalyse ist also Verminderung des chemischen Widerstands, nicht aber Änderung der chemischen Spannung. Ebenso ist Hemmung eine (starke) Erhöhung des chemischen Widerstands, aber keine Änderung der chemischen Spannung.

Um einen realen Reaktionsablauf zu verstehen, bedarf es also der Kenntnis zweier voneinander unabhängiger Größen, nämlich einmal der chemischen Spannung und zum zweiten des chemischen Widerstands. Leider ist es aber auch damit noch nicht generell getan. Das ist auch der Grund, warum die Regel (3) nicht einfach von einer Umwandlung der Stoffe A und B ineinander spricht, sondern auf eine Weise formuliert ist, die auf den ersten Blick merkwürdig umständlich anmutet. Statt einfach etwas über die Umwandlung von A und B ineinander zu sagen, spricht sie nur über die Größen n_A und n_B .

Die chemische Spannung $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ ist nämlich genau genommen nicht die Triebkraft für die Umwandlung der Stoffe A und B ineinander, sondern nur die Triebkraft, mit der die physikalischen Größen n_A und n_B der Stoffe A und B ihren Wert zu ändern trachten. In Konkurrenz zu der Triebkraft $\Delta\mu$ treten im allgemeinen aber noch weitere Triebkräfte, die die Werte anderer physikalischer Größen der Stoffe A und B zu ändern trachten,

z. B. die elektrische Ladung, die Masse, die Entropie, den Impuls der Stoffe A und B. Und erst das Miteinander- oder Gegeneinander-Spiel aller dieser Triebkräfte, zusammen mit der für die Stoffe A und B charakteristischen Kopplung ihrer mengenartigen Größen, bestimmt endgültig, ob sich der Stoff A in B oder B in A umwandelt, oder weder das eine noch das andere geschieht.

Betrachten wir die Sache etwas genauer. Die enge formale Korrespondenz zwischen den mengenartigen Größen Ladung Q und Menge n einerseits und den zugehörigen intensiven Größen elektrisches Potential Φ und chemisches Potential μ andererseits, eine Korrespondenz, die wir bisher benutzt haben, um die wenig geläufigen Begriffsbildungen zur Beschreibung chemischer Vorgänge durch die geläufigen Begriffe zu erläutern, mit denen wir elektrische Vorgänge zu beschreiben gewohnt sind, ist nämlich keineswegs ein glücklicher Zufall. Sie ist vielmehr eine Folge des Beschreibungsverfahrens der „Allgemeinen Dynamik“, deren Grundzüge in den Heften 1 bis 3 dieser Reihe auseinandergesetzt worden ist. Danach lassen sich die Differenzen intensiver Größen generell als Spannungen oder Triebkräfte ansehen, die die Werte der zu ihnen gehörigen mengenartigen Größen zu ändern trachten. Diese Wertänderungen sind derart, daß sie die Triebkräfte, also die Differenzen der intensiven Größen wieder zu verkleinern suchen. So läßt sich, wie wir wissen und bereits mehrfach ausgenutzt haben, die Differenz $\Delta\Phi = \Phi_A - \Phi_B$ des elektrischen Potentials, das die Stoffe A und B „spüren“, als Triebkraft dafür ansehen, daß die Ladungen Q_A und Q_B der Stoffe A und B ihren Wert ändern. Bezeichnet man mit A und B denselben Stoff an 2 Orten A und B unterschiedlichen Gravitationspotentials φ , so läßt sich die Differenz $\Delta\varphi = \varphi_A - \varphi_B$ als Triebkraft ansehen, die bei $\Delta\varphi > 0$ den Wert der Masse m_A des Stoffs A (also des Stoffs am Ort A) zu verkleinern und den Wert der Masse m_B des Stoffs B (also des Stoffs am Ort B) zu vergrößern trachtet. Das ist nichts anderes als eine ungewohnte Beschreibungsweise dafür, daß der Stoff sich vom Ort höheren zum Ort tieferen Gravitationspotentials bewegen möchte. Die Differenz $\Delta T = T_A - T_B$ der die Rolle eines „thermischen Potentials“ spielenden absoluten Temperatur ist in dieser Sicht die Triebkraft, die die Werte der Entropien S_A und S_B der Stoffe A und B zu ändern bestrebt ist. Obwohl diese Aufzählung verschiedener Triebkräfte keineswegs vollständig ist, läßt sie doch klar erkennen, daß erst die Konkurrenz all dieser Triebkräfte, die sowohl gegeneinander als auch miteinander wirken können, festlegt, welche Umwandlungstendenz die Stoffe A und B als Resultat „spüren“ und, wenn die

Umwandlungswiderstände klein genug sind, dann auch in ihrer gegenseitigen Umwandlung wirklich zeigen. Somit kann es in der Tat passieren, daß obwohl $\mu_A > \mu_B$ ist und sich demgemäß der Wert von n_A verkleinern und der von n_B vergrößern möchte, sich dennoch nicht der Stoff A in den Stoff B umwandelt, sondern umgekehrt B in A, nämlich dann, wenn außer $\Delta\mu$ noch weitere Triebkräfte am Werk sind, die mit entgegengesetzter Tendenz auf andere Größen von A und B wirken und die Oberhand gewinnen.

Das sieht nun trotz seiner begrifflichen Übersichtlichkeit alles recht kompliziert und deshalb vielleicht nicht sehr hoffnungsvoll aus. Dennoch erkennt man, daß die Sachlage sich um so mehr vereinfacht, je mehr von den verschiedenen Triebkräften, also den Differenzen der intensiven Größen Null sind, d. h. je mehr Gleichgewichte bereits bestehen. Ist z. B. $\Delta T = 0$, also $T_A = T_B$, d. h. sind die Stoffe A und B im *thermischen Gleichgewicht*, so fällt die auf die Entropien S_A und S_B wirkende Triebkraft weg. Ist $\Delta\varphi = 0$, also $\varphi_A = \varphi_B$, d. h. sind die Stoffe A und B im *Gravitationsgleichgewicht* etwa dadurch, daß sie – wenn es um Stoffe auf der Erde geht – dieselbe Höhe über dem Erdboden haben, so fällt die Triebkraft weg, die die Werte der Massen m_A und m_B zu ändern trachtet. Und wenn $\Delta\Phi = 0$, also $\Phi_A = \Phi_B$ ist, d. h. *elektrisches Gleichgewicht* herrscht, so fällt die Triebkraft weg, die die Werte der Ladungen Q_A und Q_B zu ändern trachtet. Wenn alle diese Triebkräfte Null sind, also alle die genannten Gleichgewichte bestehen, bleibt allein die chemische Spannung $\Delta\mu$ als Triebkraft übrig. Sie wirkt auf die Größen n_A und n_B der Stoffe, und ihr Vorzeichen legt fest, ob sich A in B oder B in A umzuwandeln trachtet. Ist schließlich auch $\Delta\mu = 0$, so liegt neben den anderen Gleichgewichten auch *chemisches Gleichgewicht* zwischen A und B vor: Die Stoffe A und B koexistieren dann, ohne eine gerichtete Umwandlungstendenz zu zeigen, unabhängig davon, ob der Umwandlungswiderstand klein oder groß ist.

Neben den vollständigen Gleichgewichten, in denen alle Triebkräfte Null sind, gibt es natürlich auch Gleichgewichte, die dadurch zustandekommen, daß von Null verschiedene, auf unterschiedliche physikalische Größen wirkende Triebkräfte sich in ihren Wirkungen gegenseitig aufheben. Wie der folgende Aufsatz [Falk und Ruppel: Elektrische Vorgänge und Reaktionen] in diesem Heft zeigt, gehören die in elektrischen Batterien bestehenden Gleichgewichte dazu.

Andere Beispiele dieses Typs werden wir weiter unten kennenlernen.

4. Einheiten und Werte

Wie wir gesehen haben, sind die Triebkräfte Differenzen intensiver Größen, also des chemischen Potentials μ , des elektrischen Potentials Φ , des Gravitationspotentials φ , der absoluten Temperatur T , der Geschwindigkeit v usw. Diese Größen gewinnen nun, wie in den Aufsätzen des Hefts 3 dieser Reihe ausführlich dargelegt wurde, eine besondere Anschaulichkeit und operative Grifflichkeit, wenn man in ihnen Energie-Beladungsmaße sieht, die angeben, mit wieviel Energie der Strom der jeweils zugehörigen mengenartigen Größe, also der Mengenstrom I_n , der Ladungs- oder elektrische Strom I_Q , der Massenstrom I_m , der Entropiestrom I_S , der Impulsstrom I_P beladen ist. Der allgemein bekannte Spezialfall dieser Regel ist, daß in dem Produkt ΦI_Q – meist in der Form $UI_Q = (\Phi - \Phi_0)I_Q$ – der Faktor Φ angibt, mit wieviel Energie der Ladungsstrom I_Q beladen ist. Allgemein gilt

gesamter Energiestrom

$$I_E = \mu I_n + \Phi I_Q + \varphi I_m + T I_S + v I_P + \dots \quad (5)$$

Im Augenblick soll uns diese Gleichung nur dazu dienen, die Dimensionen und Einheiten der Beladungsmaße und damit die Einheiten der auf die verschiedenen mengenartigen Größen n, Q, m, S, P, \dots wirkenden Triebkräfte zu gewinnen. Man erhält so die in der Tabelle 1 dargestellten Einheiten.

Tabelle 1

Intensive Größe = Beladungsmaß	Einheit	Bemerkungen
chemisches Potential μ	J/mol = G	G = „Gibbs“
elektrisches Potential Φ	J/C = V	C = „Coulomb“
Gravitationspotential φ	J/kg	J/kg = m ² /s ²
absolute Temperatur T (= „thermisches Potential“)	J/Cl = K	Cl = „Clausius“, Einheit der Entropie
Geschwindigkeit v (= „Bewegungspotential“)	J/Hy = m/s	Hy = „Huygens“, Einheit des Impulses (kg m/s)

Von besonderem Interesse für uns ist natürlich das chemische Potential μ mit seiner Einheit Gibbs (G). Für den Physiker sind sowohl die Größe μ als auch ihre Einheit recht ungewohnt. Wenn er die Werte chemischer Spannungen angibt, so tut er das in ganz anderer Weise. Er benutzt dazu nicht nur andere Worte, sondern auch andere physikalische Größen.

So drückt er z. B. die chemische Spannung zwischen dem supraleitenden und nicht-supraleitenden Zustand der Elektronen eines Metalls bei einer Temperatur T , die kleiner ist als die kritische Temperatur T_c , dadurch aus, daß er die „kritische Magnetfeldstärke“ angibt, bei der das Metall in den Normalzustand übergeht. Da er nämlich diese chemische Spannung mit Hilfe des Magnetfelds mißt, drückt er sie auch durch den Wert des Feldes aus, bei dem die chemische Spannung gerade kompensiert wird. Das ist ähnlich, als würde man die Temperatur eines Metallstabs durch den Druck angeben, den man anwenden muß, um den Stab auf eine vorgegebene Länge zu bringen. Ebenso wie man dabei nur mit viel Mühe und intellektueller Übung eine einfache und klare Vorstellung von der Temperatur eines Stoffs bekäme, so erhält man auch durch die Angabe der kritischen Werte des Magnetfelds nur mit Mühe eine klare Vorstellung von dem, um das es hier geht, nämlich um die chemische Spannung zwischen dem supraleitenden und nicht-supralei-

tenden Zustand der Elektronen eines Metalls. In der Einheit G ausgedrückt, ergeben sich hierfür Werte der Größenordnung

$$\mu_{e, \text{normal}} - \mu_{e, \text{supra}} \approx 100 \text{ G} = 0,1 \text{ kG}, \quad (6)$$

wobei $\text{kG} = 10^3 \text{ G}$ die handlichere Einheit „Kilogramm“ bezeichnet. Die Angabe (6) wird für den Physiker etwas anschaulicher, wenn man statt der Einheit G oder kG die atomphysikalische Einheit

$$\frac{eV}{\tau} = 96,49 \text{ kG}, \quad 1 \text{ kG} = 1,0364 \cdot 10^{-2} \frac{eV}{\tau} \quad (7)$$

wählt. Sie läßt sich mit Hilfe der Elementarmenge $\tau = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$ und der Elementarladung $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ bilden. Wegen $e/\tau = F = 96487 \text{ C/mol} = \text{Faraday-Konstante}$ ist $eV/\tau = FV = 96487 \text{ CV/mol} = 96,49 \text{ kG}$. In der atomphysikalischen Einheit (7) lautet die Angabe (6) also

$$\mu_{e, \text{normal}} - \mu_{e, \text{supra}} \approx 10^{-3} \frac{eV}{\tau}. \quad (8)$$

Tabelle 2

Reaktion	$\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$	eV/τ	kG (= kJ/mol)
$e_{\text{normal}} \rightarrow e_{\text{supra}}$ Umwandlung von „Normalelektronen“ in „Supraelektronen“ in einem supraleitenden Metall bei $T < T_c$	$\mu_{e, \text{normal}} - \mu_{e, \text{supra}}$	$\approx 10^{-3}$	0,1
$\text{H}_2\text{O}_{\text{flüssig}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{fest}}$ Erstarrung von unterkühltem Wasser bei $T = 263 \text{ K}$ (-10°C), $p = 1 \text{ bar}$.	$\mu_{\text{H}_2\text{O flüssig}} - \mu_{\text{H}_2\text{O fest}}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,27
$\text{H}_2\text{O}_{\text{fest}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{flüssig}}$ Verflüssigung von überhitztem Eis bei $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $p = 1 \text{ bar}$.	$\mu_{\text{H}_2\text{O fest}} - \mu_{\text{H}_2\text{O flüssig}}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,6
$\text{C}_{\text{Diamant}} \rightarrow \text{C}_{\text{Graphit}}$ Umwandlung von Diamant in Graphit bei $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $p = 1 \text{ bar}$, normalerweise gehemmt.	$\mu_{\text{C, Diamant}} - \mu_{\text{C, Graphit}}$	$3 \cdot 10^{-2}$	2,9
$e_{\text{Zn}} \rightarrow e_{\text{Cu}}$ Übergang von Elektronen von Cu in Zn bei $T = 298 \text{ K}$, [hat den Aufbau einer elektrischen Spannung („Kontaktspannung“) zwischen Cu und Zn zur Folge, s. Aufsatz <i>Falk-Ruppel</i>].	$\mu_{e, \text{Zn}} - \mu_{e, \text{Cu}}$	0,21	20
$\text{H} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ Umwandlung von atomarem in molekulares Wasserstoffgas bei $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$.	$\mu_{\text{H}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}$	2,11	203
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{flüssig}}$ Isotherm-isobar geführte Knallgasreaktion bei $T = 298 \text{ K}$ (25°C), $p = 1 \text{ bar}$.	$\mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{H}_2\text{O, flüssig}}$	2,46	237
$\text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl}$ Verbindung von Na-Metall und Cl-Gas zu $\text{NaCl}_{\text{fest}}$ bei $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$.	$\mu_{\text{Na}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2} - \mu_{\text{NaCl}}$	3,99	384
$p + e \rightarrow \text{H}_{\text{Grundzustand}}$ Einfang von Elektronen des kinetischen Energie Null durch Protonen und Bildung von H-Atomen im Grundzustand ($T = \text{OK}$, $n/V \ll 10^{20} \text{ } \tau/\text{cm}^3$).	$\mu_p + \mu_e - \mu_{\text{H, Grundzustand}}$	13,6	$1,3 \cdot 10^3$
$n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$ Zerfall freier Neutronen in Protonen, Elektronen und Antineutrinos.	$\mu_n - \mu_p - \mu_e - \mu_{\bar{\nu}}$	$\approx 8 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^7$

Wir weisen mit Nachdruck darauf hin, daß das chemische Potential und damit natürlich auch die chemische Spannung *nicht* die Dimension der Energie hat, sondern die Dimension von Energie/Menge. Das wird im normalen physikalischen Sprachgebrauch gern vertuscht, indem man von der „Energie des Elektrons“ oder „Energie des Atoms“, allgemein der „Energie eines Teilchens“ spricht, dem „Teilchen“ aber eine Dimension und damit eine Einheit verweigert, es vielmehr als ein Objekt ansieht (und nicht, wie es korrekt wäre, als den kleinsten, von Null verschiedenen „scharfen“ Wert der physikalischen Größe Menge, als die Elementarmenge). Tabelle 2 gibt einige typische Werte chemischer Spannungen, die im Augenblick lediglich dazu dienen sollen, ein gewisses Gefühl für deren Größenordnungen in bestimmten physikalischen Phänomenbereichen zu vermitteln. Die Beispiele sind willkürlich ausgewählt. Man beachte jedoch, daß die Stoffkombinationen auf den beiden Seiten der jeweils angegebenen Reaktionsgleichungen *nicht* im chemischen Gleichgewicht stehen (sonst wäre ja $\Delta\mu = 0$), daß sie also nie koexistieren. Das bedeutet aber, daß unter den genannten Bedingungen, d. h. der angegebenen Temperatur und dem Druck, eine der beiden Seiten, in Tabelle 2 die linke, immer instabil oder metastabil ist. Das muß so sein, denn wenn eine Reaktion ablaufen soll, muß ja der dabei verschwindende Stoff weniger stabil sein als der entstehende.

5. Stofftransport als Reaktion

Wir wollen nun einen Vorgang betrachten, der gewöhnlich als typisch physikalisch angesehen wird, nämlich den Transport eines Stoffs von einem Ort zum anderen. Dabei wird sich zeigen, daß es nicht nur möglich ist, diesen Vorgang als Reaktion aufzufassen, sondern daß diese Sicht unter Umständen sogar ein größeres Maß an Verständnis vermittelt als der kinematische Bewegungsbegriff das tut.

Die uns vertrauteste Form des Transports von Wasser ist die Wasserleitung. Sie führt von einem Behälter A, etwa einem Vorratsbehälter, zu einem anderen Behälter B, etwa ein Abwasserbehälter oder eine Sickergrube. Das Wasser im Behälter A nennen wir kurz und verallgemeinernd den „Stoff A“, das Wasser im Behälter B den „Stoff B“. Die Menge des Stoffs A wird mit n_A , die des Stoffs B mit n_B bezeichnet. Der Transport des Wassers von A nach B erscheint als Reaktion: Der Stoff A wandelt sich um in den Stoff B, als Reaktions-

gleichung geschrieben: $A \rightarrow B$. Dabei ist $dn_A = -dn_B$, denn die Abnahme der Menge n_A ist gleich der Zunahme von n_B und umgekehrt.

Wir denken uns nun alle von $\Delta\mu$ verschiedenen Triebkräfte ΔT , $\Delta\varphi$, $\Delta\Phi$, Δv ausgeschaltet, d. h. Null gemacht: ΔT dadurch, daß beide Behälter sowie die sie verbindende Leitung auf derselben Temperatur gehalten werden; $\Delta\varphi$ dadurch, daß alles in gleicher Höhe über dem Erdboden liegt; $\Delta\Phi$ dadurch, daß alles aus demselben Metall gefertigt ist; Δv schließlich dadurch, daß wir nur Stellen miteinander vergleichen, an denen die Geschwindigkeit v des Wassers denselben Wert hat. Fließt dann Wasser von A nach B, d. h. läuft die Reaktion $A \rightarrow B$ ab, so kann das nur daran liegen, daß $\mu_A > \mu_B$, also die chemische Spannung zwischen dem Stoff A und dem Stoff B $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B > 0$ ist. Das Strömen des Wassers von A nach B ist also gleichbedeutend damit, daß es längs der Leitung, die überall den gleichen Querschnitt habe, das Wasser infolgedessen überall dieselbe Geschwindigkeit hat, ein μ -Gefälle von A nach B gibt. Für den Mengestrom I_n , genauer für die Mengestromdichte j_n erwartet man also eine Beziehung der Form

$$j_n = -\sigma_n \text{ grad } \mu. \quad (9)$$

Der Faktor σ_n hat hierin die Bedeutung einer Leitfähigkeit. Das Minuszeichen in (9) drückt aus, daß der Strom in Richtung fallender μ -Werte fließt.

Die Gl. (9) steht in enger Korrespondenz zum *Ohmschen Gesetz* in der Form, die es in der *Maxwellschen Theorie* hat:

$$j_Q = \sigma_Q \mathcal{E} = -\sigma_Q \text{ grad } \Phi. \quad (10)$$

Hierin bezeichnet j_Q die elektrische, also die Q -Stromdichte und σ_Q die elektrische Leitfähigkeit. $\mathcal{E} = -\text{grad } \Phi$ ist die elektrische Feldstärke. Gl. (10) läßt sich bekanntlich auch so ausdrücken, daß der elektrische Strom I_Q in Richtung fallender Φ -Werte fließt und der elektrischen Spannung $\Delta\Phi$ proportional ist. Will man die Korrespondenz zwischen (9) und (10) so eng machen, daß sie Wort für Wort zutrifft, will man also auch den Widerstand der Wasserleitung mit dem Widerstand des Drahts vergleichen, der den elektrischen Strom führt, so muß man sich die Wasserleitung gleichmäßig mit einem Hindernis, etwa mit Sand, ausgefüllt denken.

Auf dem Boden gewohnter Begriffe, wozu das chemische Potential μ sicher nicht gehört, würde man für den von A nach B fließenden Wasserstrom zweifellos die Druckdifferenz zwischen A und B verantwortlich machen und dementsprechend die Mengestromdichte j_n dem Druckgefälle proportional

setzen, statt (9) also schreiben

$$j_n = -\alpha \text{ grad } p. \quad (11)$$

Tatsächlich besagen die Gl. (9) und (11) dasselbe. Da nämlich μ eine Funktion von p ist, läßt sich (9) auch schreiben

$$j_n = -\sigma_n \frac{d\mu}{dp} \text{ grad } p. \quad (12)$$

Das ist ersichtlich eine Beziehung derselben Gestalt wie (11).

Bis hierher sieht es also aus, als wäre die Verwendung des chemischen Potentials μ zur Beschreibung des Wasserstroms nichts weiter als das Ersetzen des vertrauten und daher eigentlich vorteilhafteren Begriffs des Drucks durch den unvertrauten und deshalb schwerer handhabbaren Begriff des chemischen Potentials. Gleichzeitig machen die Überlegungen deutlich, daß das chemische Potential μ eines Stoffes (bei konstanter Temperatur) eine monoton zunehmende Funktion des Drucks p ist (Abb. 1).

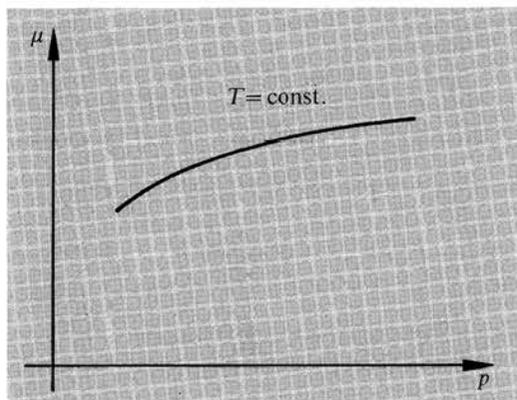


Abb. 1 Bei konstanter Temperatur ist das chemische Potential μ eines Stoffes eine monoton zunehmende Funktion des Drucks p .

Wir denken uns nun unser Beispiel des von A nach B strömenden Wassers insofern etwas erweitert, als wir den Wert der überall konstanten Temperatur so hoch oder den Wert des Drucks so tief wählen, daß das Wasser nicht flüssig ist, sondern als Dampf, also als Gas vorliegt. Unsere Überlegungen werden davon nicht berührt, ja sie können gar nicht berührt werden, da sie unabhängig sind davon, welche Werte die physikalischen Größen im einzelnen haben. Von A nach B strömt dann also ein Gas. Denken wir uns überdies noch das A und B verbindende Rohr so dicht mit Hindernissen vollgestopft, daß der Strömungswiderstand sehr groß, also die Leitfähigkeit sehr klein wird, sprechen wir gewohnheitsmäßig nicht mehr davon, daß das Gas

strömt, sondern daß es von A nach B diffundiert. Die Gl. (9) bleibt auch in diesem Falle gültig, und dasselbe gilt auch für (11) bzw. (12), wenn man darin unter p den Partialdruck des Gases versteht. Nur ist es in der Physik üblich, die Diffusion anders zu beschreiben, nämlich durch das *Ficksche Gesetz*

$$j_n = -D \text{ grad } \hat{n}, \quad (13)$$

worin $\hat{n} = N/V$ die Mengendichte (Konzentration) ist und D die sogenannte Diffusionskonstante. Da bei konstanter Temperatur der Druck p des Gases monoton mit der Konzentration \hat{n} zunimmt, gilt, da auch μ monoton mit p zunimmt, dasselbe von μ . Bei konstanter Temperatur ist μ also auch eine monoton zunehmende Funktion von \hat{n} , so daß sich (9) auch schreiben läßt

$$j_n = -\sigma_n \frac{d\mu}{d\hat{n}} \text{ grad } \hat{n}. \quad (14)$$

Da die Ableitung $d\mu/d\hat{n}$ hier bei konstanter Temperatur T gemeint, also eine partielle Ableitung ist, liefert der Vergleich von (13) und (14) für den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit σ_n und Diffusionskonstante D die Beziehung

$$D = \sigma_n \frac{\partial \mu(T, \hat{n})}{\partial \hat{n}}. \quad (15)$$

Daß die Verwendung des chemischen Potentials μ für die Beschreibung des Strömungsvorgangs einen Vorteil bietet, tritt nun schon etwas deutlicher hervor: Benutzt man zur Beschreibung des Stofftransports, genauer des Transports der Größe n von A nach B, das chemische Potential μ , so erreicht man eine Vereinheitlichung der Beschreibung, die sowohl Strömungsvorgänge inkompressibler und kompressibler Medien als auch Diffusionsvorgänge umfaßt.

Es gibt aber sogar Bedingungen, bei denen zur Beschreibung des Transports, ja für sein ganzes physikalisches Verständnis, die Verwendung des chemischen Potentials unumgänglich ist und bei denen ein Ausweichen auf den Druck oder die Konzentration nur Verwirrung stiftet. Um diesen Fall zu erläutern, bringen wir an unserem Beispiel des Wassertransports von A nach B eine weitere geringfügige Änderung an. Wir denken uns in das als Strömungshindernis dienende Füllsel im Verbindungsrohr eine hydroskopische Substanz fest und unbeweglich eingelagert und zwar so, daß die Konzentration dieser hydroskopischen Substanz nach B hin zunimmt und im Behälter B, den wir uns auch damit angefüllt denken, ihren Maximalwert hat. In dieser Anordnung strömt bzw. diffundiert nun Wasser weiterhin von A nach B, solange nur $\mu_{\text{H}_2\text{O}, A} > \mu_{\text{H}_2\text{O}, B}$ ist. Das aber garantiert die hygroskopische Substanz, selbst wenn gar kein Druck-

gefälle vorhanden ist, ja sogar, wenn ein nicht zu starkes Druckgefälle in umgekehrter Richtung vorhanden ist. Daß sie Wasser an sich bindet, bedeutet nämlich, daß sie den μ -Wert des Wassers klein macht und zwar um so kleiner, je größer ihre eigene Konzentration ist. Das Wasser diffundiert also auch jetzt von A nach B, obgleich bei stationärer Strömung seine Konzentration $\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ von A nach B zunimmt (wenn auch weniger als die Konzentration der hygroskopischen Substanz). Das Wasser diffundiert also seinem Konzentrationsgefälle entgegen. Dennoch handelt der diffundierende Stoff so wie er immer handelt, wenn von den Triebkräften allein die chemische Spannung $\Delta\mu$ wirksam ist: Er folgt dem Gefälle seines chemischen Potentials μ . Nur ist der Wert von μ nicht allein durch die Konzentration \hat{n} des diffundierenden Stoffs bestimmt, sondern auch, und hier vor allem, durch die sich ändernde Umgebung längs des Verbindungsrohrs. Nur wenn längs des Diffusionswegs die chemische Umgebung dieselbe bleibt, wird $\Delta\mu$ allein durch $\Delta\hat{n}$ bestimmt.

Werfen wir schließlich noch einen Blick auf den Zustand chemischen Gleichgewichts, in dem ja $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B = 0$ ist. Da wir die von $\Delta\mu$ verschiedenen Triebkräfte ohnehin als Null vorausgesetzt haben, wirken, wenn auch $\Delta\mu = 0$ und damit $\text{grad } \mu = 0$, also $\mu(r) = \text{const.}$ ist, gar keine Triebkräfte mehr auf den Stoff. Es findet somit auch kein Transport mehr statt, das chemische Potential μ hat nicht nur in A und B denselben Wert, sondern längs der ganzen von A nach B führenden Verbindung. Es ist nützlich, sich diesen Zustand des Gleichgewichts klar vor Augen zu halten: Im Fall des flüssigen Wassers hat der Druck p überall denselben Wert (die n -Dichte, d.h. die Konzentration des flüssigen Wassers ist ohnehin nicht veränderlich, da Wasser nahezu inkompressibel ist); im Fall des diffundierenden Wasserdampfs hat, wenn im Innern des Rohrs chemische Homogenität herrscht, die Konzentration $\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ überall denselben Wert; ist dagegen die hygroskopische Substanz eingebaut, so nimmt im Gleichgewicht die Konzentration $\hat{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ von A nach B hin zu. Unsere Betrachtungen liefern folgende wichtige allgemeine Regel:

Ein Stofftransport, bei dem von den Triebkräften $\Delta\mu, \Delta\varphi, \Delta\Phi, \Delta T, \Delta\bar{v}, \dots$ nur $\Delta\mu$ von Null verschieden ist, folgt stets dem Gefälle seines chemischen Potentials μ . Ist das Gefälle Null, d.h. hat μ überall denselben Wert, so findet kein Transport statt, es liegt chemisches Gleichgewicht vor. Der Wert μ ist durch die Konzentration \hat{n} des Stoffs sowie durch die jeweilige chemische Umgebung bestimmt. (16)

Da die Größen \hat{n} und p , anders als μ , vertraut und im allgemeinen leicht meßbar sind, erhebt sich die Frage, wie denn das chemische Potential μ eines Stoffs von \hat{n} oder p abhängt. Allgemein läßt sich das nicht beantworten, wohl aber in zwei Grenzfällen, nämlich dem des inkompressiblen und dem des gasförmigen bzw. verdünnt gelösten Stoffs [2], [3]:

$$\mu(p) = \mu(p_0) + \frac{1}{\hat{n}}(p - p_0) \quad (17)$$

für inkompressible Stoffe ($\hat{n} = \text{const.}$) bei $T = \text{const.}$, $v = \text{const.}$

$$\mu(p) = \mu(p_0) + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right), \quad (18)$$

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

für Gase bei $T = \text{const.}$, $v = \text{const.}$

Mit (18) nimmt z.B. der Zusammenhang (15) zwischen der Diffusionskonstante D und der Leitfähigkeit σ_n die Form an: $D = \sigma_n RT / \hat{n}$, d.h. die sonst gern kinetisch begründete Aussage, daß die Diffusionskonstante D proportional T/\hat{n} ist. Analog zur Darstellung der elektrischen Leitfähigkeit $\sigma_Q = \hat{q}b_Q$ als Produkt von Ladungsdichte $\hat{q} = Q/V$ und Beweglichkeit b_Q läßt sich auch die Leitfähigkeit σ_n in der Form schreiben $\sigma_n = \hat{n}b_n$. Darin bedeutet b_n eine Diffusionsbeweglichkeit. Man erhält so $D = b_n RT$.

6. Stofftransport im Gravitationsfeld

Bei den bisherigen Überlegungen haben wir stets vorausgesetzt, daß von den Triebkräften nur die chemische Spannung $\Delta\mu$ von Null verschieden ist, alle übrigen dagegen Null sein sollten. Wir gehen nun einen Schritt weiter und lassen zu, daß außer $\Delta\mu$ auch die „Gravitationsspannung“ $\Delta\varphi$ von Null verschiedene Werte annehmen kann. Physikalisch bedeutet das lediglich, daß die beiden Gefäße A und B in Abb. 2 sowie das sie verbindende Rohr nicht mehr in gleicher Höhe über dem Erdboden zu liegen brauchen, sie können von jetzt ab unterschiedliche Höhen z_A bzw. z_B , allgemein z , haben.

Um diesen Fall in unsere Betrachtungen einzubeziehen, berufen wir uns auf den physikalischen Erfahrungstatbestand, daß die Größe Masse m an physikalischen Systemen niemals allein vorkommt, sondern stets an die Größe Menge n gekoppelt ist. Wir können das auch so ausdrücken, daß bei einem

Stofftransport der Massenstrom I_m stets an den Mengenstrom I_n gekoppelt ist gemäß

$$I_m = M I_n \quad (19)$$

Hierin ist $M = m/n$, die Masse pro Menge des Stofftransports, oder wie man herkömmlich sagt, seine „Molekularmasse“. Die letzte Bezeichnung ist leider etwas irreführend, da sie leicht suggeriert, es handle sich bei M um eine Größe mit der Einheit kg, während M in Wirklichkeit eine Größe mit der Einheit kg/mol ist.

Setzt man (19) in Gl. (5) ein, so ergibt sich

$$I_E = (\mu + M\varphi)I_n + \Phi I_Q + T I_S + \mathbf{v} I_P + \dots \quad (20)$$

$$= \gamma I_n + \Phi I_Q + T I_S + \mathbf{v} I_P + \dots$$

Formal sieht diese Gleichung so aus, als gäbe es gar keine Gravitation (d.h. als wäre $\varphi = 0$), denn der Gravitationsterm φI_m ist verschwunden und stattdessen das chemische Potential μ durch die Größe $\gamma = \mu + M\varphi$ ersetzt worden, allgemein also für einen Stoff i das chemische Potential μ_i durch

$$\gamma_i = \mu_i + M_i \varphi \quad (21)$$

Wir nennen γ_i das *gravitochemische Potential* des Stoffs i . Die Größe γ hat dieselbe Einheit wie μ , nämlich J/mol = G. Die Eliminierbarkeit der Gravitation aus der Energiestromgleichung, d.h. die Umschreibbarkeit von (5) in die Gestalt (20), beweist folgende einfache Regel:

So wie die chemische Spannung $\Delta\mu$, die auf die Größe n wirkende Triebkraft mißt, stellt, dank der Kopplung (19), die gravitochemische Spannung $\Delta\gamma = \Delta\mu + M\Delta\varphi$ die Resultierende der auf die Größen Menge n und Masse m wirkenden Triebkräfte $\Delta\mu$ und $\Delta\varphi$ dar. Sind von allen Triebkräften nur $\Delta\mu$ und $\Delta\varphi$ von Null verschieden, so folgt ein Stofftransport nicht seinem μ -Gefälle, sondern dem Gefälle seines gravitochemischen Potentials γ . Im gravitochemischen Gleichgewicht ist demgemäß $\Delta\gamma = 0$. Das schließt auch den Fall ein, daß $\Delta\mu$ und $\Delta\varphi$ ungleich Null sind und einander entgegenwirken. (22)

Um die Wirksamkeit der Regel (22) zu demonstrieren, betrachten wir den Fall des zu keinem Transport führenden Gleichgewichts zwischen unseren Behältern A und B, die jetzt nicht mehr auf derselben Höhe zu liegen brauchen (Abb. 2). Solange A und B sowie ihr Verbindungsrohr auf derselben Horizontale ($\Delta\varphi = 0$) liegen, findet kein Transport statt, wenn die chemische Spannung zwischen beliebigen Punkten Null ist, wenn also $\mu_A = \mu_B = \mu(\bar{r})$. Wegen (21) und $\Delta\varphi = 0$ ist dann auch die gravitochemische Spannung $\Delta\gamma$ zwischen

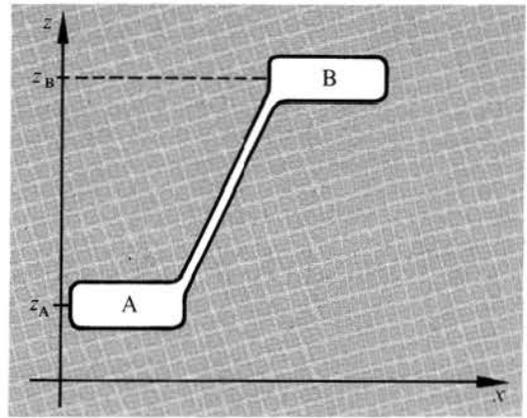


Abb. 2 Zum Begriff des gravitochemischen Potentials

beliebigen Punkten Null. Liegen A und B dagegen auf verschiedener Höhe, so findet kein Transport statt, wenn die gravitochemische Spannung $\Delta\gamma = \gamma_A - \gamma_B = 0$, wenn also

$$\mu_A - \mu_B = -M(\varphi_A - \varphi_B), \quad \text{oder kurz} \quad (23)$$

$$\Delta\mu = -M\Delta\varphi$$

Diese Gleichung drückt aus, was die Aussage „chemische Spannung $\Delta\mu$ und Gravitationsspannung $\Delta\varphi$ halten sich die Waage“ mathematisch bedeutet. Im Gravitationsfeld der Erde hat (23) die Gestalt

$$\mu_A - \mu_B = -Mg(z_A - z_B) \quad \text{mit } g = 9,81 \text{ m/s}^2. \quad (24)$$

Diese Gleichung erlaubt es, die Werte von chemischen Spannungen $\Delta\mu$ anzugeben wie sie im Gravitationsfeld der Erde bei gravitochemischem Gleichgewicht auftreten. So hat ruhender Wasserstoff ($M = 2 \text{ g/mol} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$) bei überall gleicher Temperatur zwischen Stellen, deren Höhe sich um 1 m unterscheidet, die chemische Spannung $\Delta\mu_{\text{H}_2} = 1,96 \cdot 10^{-2} \text{ G} \approx 0,02 \text{ G}$. Für einen Stoff mit einem um den Faktor 50 größeren Wert von M , also etwa Eisen, hat die chemische Spannung zwischen Stellen mit 1 m Höhenunterschied den Wert $\Delta\mu = 1 \text{ G}$. Interessant an diesen Werten ist noch, daß sie unabhängig sind davon, ob der Stoff fest, flüssig oder gasförmig vorliegt. Die rechte Seite von (24) hängt nämlich weder vom Wert der Temperatur noch vom Wert des Drucks ab, also hängt auch die linke Seite nicht davon ab. Wichtig ist allerdings dabei die Bedingung, daß in jeder Höhe z dieselbe Temperatur herrscht. Der Unterschied $\Delta\mu$ der μ -Werte eines Stoffs in verschiedenen Höhen z , also die z -Abhängigkeit von μ kommt natürlich zustande durch die Änderung des Drucks p mit der Höhe z . Der Unterschied ist aber unabhängig davon, ob der

Druck insgesamt große oder kleine Werte hat. Kennt man also die Abhängigkeit des Drucks von der Höhe z , d.h. $p(z)$, so läßt sich aus (24) ausrechnen, wie μ von p abhängt. Im Prinzip läßt sich so die p -Abhängigkeit des chemischen Potentials μ eines Stoffes bestimmen, wenn man mißt, wie sich der Druck p des im Gravitationsfeld der Erde ruhenden Stoffes mit der Höhe z ändert.

Weiß man umgekehrt, wie das chemische Potential μ eines Stoffes von p abhängt, so liefert (24) die Möglichkeit, die z -Abhängigkeit des Drucks, also $p(z)$ dieses Stoffes im gravitochemischen Gleichgewicht zu berechnen. Setzt man zum Beispiel den μ - p -Zusammenhang (17) eines inkompressiblen Stoffes in (24) ein und nennt man z_B einfach z , so erhält man die bekannte Beziehung

$$p(z) = p_A - M\hat{n}g(z - z_A) = p_A - \rho g(z - z_A). \quad (25)$$

Hier ist $\rho = M\hat{n}$ die Massendichte des Stoffes. Setzt man andererseits den für ein Gas charakteristischen Zusammenhang (18) zwischen μ und p in (24) ein, so resultiert

$$p(z) = p_A \cdot \exp \left\{ -\frac{Mg(z - z_A)}{RT} \right\}. \quad (26)$$

Das ist die als (isotherme) barometrische Höhenformel bekannte Beziehung zwischen dem Druck p und der Höhe z für ein im homogenen Gravitationsfeld der Erde ruhendes Gas, das überall dieselbe Temperatur T hat. Natürlich hätte man, wie gesagt, auch umgekehrt aus den Gln. (25) und (26), wenn diese etwa durch Messungen oder andere Überlegungen gewonnen worden wären, mit Hilfe von (24) die Gln. (17) und (18) herleiten können.

Da die Beziehung (18) auch für einen verdünnt gelösten oder suspendierten Stoff gilt, folgt auch für diesen Fall die Gl. (26), wobei p nun allerdings den Partialdruck des gelösten Stoffes bezeichnet. Da man gewohnt ist, in diesem Fall die Konzentration \hat{n} des Stoffes zu benutzen, deren Zusammenhang mit p durch die Gasgleichung $p = \hat{n}RT$ gegeben ist, nimmt (26) die Gestalt an

$$\hat{n}(z) = \hat{n}_A \cdot \exp \left\{ -\frac{Mg(z - z_A)}{RT} \right\}. \quad (27)$$

In der Physik wird diese Beziehung als die Gleichung des Sedimentationsgleichgewichts bezeichnet.

Wie steht es nun mit den Stofftransporten im Gravitationsfeld? Nach der Regel (22) ist die Antwort klar: Wirken von allen Triebkräften nur die chemische Spannung und die Gravitationsspannung auf den Stoff, so folgt der Stoff dem Gefälle seines gravitochemischen Potentials γ , d.h. der Größe $-\text{grad } \gamma$.

Es ist unmittelbar einleuchtend, daß sich die vorstehenden Überlegungen wörtlich auf den Fall übertragen lassen, daß statt $\Delta\varphi$ die elektrische Spannung $\Delta\Phi$ von Null verschieden und damit als zusätzliche Triebkraft wirksam ist. Da auch die Ladung Q stets an die Menge n gekoppelt ist, läßt sich in völliger Analogie zur gravitochemischen Spannung eine elektrochemische Spannung einführen, die die resultierende Wirkung von chemischer Spannung und elektrischer Spannung zusammenfaßt. Wegen ihrer großen praktischen Bedeutung ist dieser Größe der ganze folgende Aufsatz gewidmet.

7. Bernoulli-Gleichung; die reibungsfreie Bewegung als Reaktionsgleichgewicht

Bisher haben wir stets vorausgesetzt, daß die Triebkraft Δv , die Differenz der Geschwindigkeiten, Null ist. Einmal haben wir das durch den Einbau von Hindernissen erreicht, die die Strömung zäh und reibend machen, somit Beschleunigungen unterdrücken und so $\Delta v = 0$ bewirken. Zum anderen haben wir Gleichgewichte betrachtet, bei denen gar keine Bewegung auftritt, die Geschwindigkeit also überall denselben Wert Null hat. Wir wollen nun $\Delta v \neq 0$ zulassen, so daß im Strömungsverlauf unterschiedliche Werte der Geschwindigkeit auftreten. Das bedeutet, daß die Strömung beschleunigt oder verzögert wird.

Als einfachen Vorgang dieser Art betrachten wir eine Flüssigkeit, die in einem Rohr strömt, das streckenweise einen verengten Querschnitt hat (Abb. 3). Die „Flüssigkeit“ kann übrigens auch, ohne daß die meisten unserer Überlegungen davon betroffen werden, ein Gas sein. Wir sprechen trotzdem von einer Flüssigkeit, da wir so an gewohnte Vorstellungen anknüpfen können. Um deutlich zu

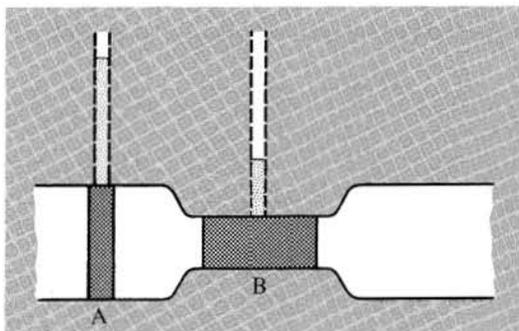


Abb. 3 Strömung in einem verengten Rohr

machen, daß und wie der Strömungsvorgang als Reaktion aufgefaßt werden kann, haben wir zwei Stücke A und B gekennzeichnet, mit deren Hilfe sich der Strömungsvorgang als die Reaktion $A \rightarrow B$ beschreiben läßt. Die Stücke A und B sind so gewählt, daß sie dieselbe Menge der Flüssigkeit enthalten; so wird die Beschleunigung, die die von A nach B strömende Flüssigkeit erfährt, unmittelbar in der Änderung von Länge und Querschnitt sichtbar. Der „Stoff A“ unterscheidet sich vom „Stoff B“ zunächst einmal dadurch, daß die Geschwindigkeit v , genauer ihr Betrag $|v|$ einen anderen Wert hat. Es ist $|v_A| < |v_B|$. Außerdem hat auch der Druck der Flüssigkeit bei A einen anderen und zwar größeren Wert als bei B. Das zeigt die in jedem Physikbuch zu findende Anordnung, bei der an den Stellen A und B senkrecht Rohre aufgesetzt sind, in denen die Steighöhe der Flüssigkeit unmittelbar den Druck anzeigt (in Abb. 3 gestrichelt angedeutet). Schließlich wollen wir die Anordnung so einrichten, daß die Flüssigkeit bei A und B dieselbe Temperatur $T_A = T_B = T$ hat. Das läßt sich dadurch erreichen, daß das Rohr von außen auf der Temperatur T gehalten wird und die Geschwindigkeitswerte der Strömung so eingerichtet werden, daß die Wärmeleitung (genauer die Entropieleitung) der Flüssigkeit dafür sorgt, daß stets thermisches Gleichgewicht ($\Delta T = 0$) zwischen Rohrwand und Flüssigkeit herrscht.

Die Strömung, also die Reaktion $A \rightarrow B$, ist somit nichts anderes als der Übergang eines Stoffs von einem Zustand gegebener Werte der Größen T, μ, v , nämlich der Werte T_A, μ_A, v_A , in einen Zustand mit demselben Wert von T (denn es ist $T_B = T_A = T$), aber anderen Werten von μ_B und v_B . Daß v_B einen größeren Wert hat als v_A und somit die Triebkraft $\Delta v = v_B - v_A \neq 0$, wissen wir sicher, denn es ist $|v_A| < |v_B|$. Wie aber steht es mit dem Wert der Triebkraft $\Delta \mu = \mu_A - \mu_B$? Die Tatsache, daß der Druck bei A größer ist als bei B, läßt zwar vermuten, daß auch $\mu_A > \mu_B$, aber da damit zu rechnen ist, daß μ nicht nur von der Temperatur und dem Druck abhängt, sondern außerdem auch von der Geschwindigkeit, ist die Frage nach dem Wert von $\Delta \mu$ nicht trivial. Wir können das Problem, um das es hier geht, noch etwas klarer formulieren: Wird der Wert des chemischen Potentials eines Stoffs durch Ändern seiner Geschwindigkeit bei festgehaltenen Werten von Temperatur und Druck beeinflusst, und wenn ja, wie? Um die Diskussion durchsichtig zu machen, geben wir die Antwort vor ihrem Beweis: Es ist

$$\mu(|v|) = \mu(v=0) - \frac{M}{2} v^2 \quad (27)$$

bei $T = \text{const.}, p = \text{const.}$

Dabei ist M die Masse pro Menge, also $M = m/n$. Mit zunehmendem Betrag der Geschwindigkeit eines Stoffs nimmt (bei konstanten Werten von Temperatur und Druck) der Wert seines chemischen Potentials also ab, und zwar gerade um die kinetische Energie pro Menge. Auf den Beweis von (27) werden wir, wie gesagt, später zurückkommen. Zunächst folgt aus (27) sowie der uns bekannten Regel, daß der Wert von μ bei konstanter Temperatur gleichsinnig monoton vom Druck abhängt, für die Triebkraft $\Delta \mu = \mu_A - \mu_B > 0$. Die beiden Triebkräfte $\Delta \mu$ und Δv sind also von Null verschieden, während alle anderen Triebkräfte (wie $\Delta T, \Delta \varphi$) Null sind.

Wie sieht nun die Resultierende der beiden Triebkräfte $\Delta \mu$ und Δv aus? Um diese Frage zu beantworten, erinnern wir uns der Kopplung zwischen Massenstrom I_m und Mengenstrom I_n im 6. Abschnitt und fragen: Gibt es analog zu (19) eine Kopplung zwischen Impulsstrom I_p und Mengenstrom I_n bei unserer Flüssigkeit? Man erwartet eine Relation der Form

$$I_p = p I_n \quad (28)$$

Darin ist p der Impuls pro Menge (und nicht der Impuls!). Obwohl nicht jeder Impulsstrom eine Darstellung der Form (28) zuläßt – denn nicht jeder Impulsstrom beruht auf strömender Materie [4] –, trifft in unserem Fall (28) zu mit $p = Mv$, also:

$$\begin{aligned} \text{Impuls pro Menge} \\ = (\text{Masse pro Menge}) \cdot \text{Geschwindigkeit} \end{aligned}$$

Damit folgt aus (28)

$$v I_p = M v^2 I_n \quad (29)$$

Setzt man das in die Energiestromgleichung (5) ein, so lautet diese (wenn wir außerdem $I_Q = 0$ setzen, weil unsere Flüssigkeit elektrisch neutral ist)

$$I_E = (\mu + M v^2) I_n + T I_S \quad (30)$$

Wie im 6. Abschnitt der „Gravitationsterm“ φI_m dadurch Berücksichtigung fand, daß μ durch $\gamma = \mu + M\varphi$ ersetzt wurde, so wird jetzt der „Bewegungs- oder kinetische Term“ $v I_p$ dadurch berücksichtigt, daß μ durch $\mu + M v^2$ ersetzt wird. So wie wir γ das gravitochemische Potential nannten, können wir $\mu + M v^2$ das „kinetochemische“ Potential nennen. Wichtig für uns ist indessen nur, daß dieser Ausdruck analoge Regeln befolgt wie μ und γ . So wie $\Delta \gamma$ die Resultierende der Triebkräfte $\Delta \mu$ und $\Delta \varphi$ war, ist nun

$$\begin{aligned} \Delta[\mu + M v^2] \\ = \text{Resultierende der Triebkräfte } \Delta \mu \text{ und } \Delta v \quad (31) \\ = \text{„kinetochemische“ Spannung.} \end{aligned}$$

Es ist zu beachten, daß in dieser Beziehung μ selbst noch von v abhängt und zwar gemäß Gl. (27). Berücksichtigen wir das, so nimmt (31) die Gestalt an

$$\Delta \left[\mu(T, p, v=0) + \frac{M}{2} v^2 \right] = \text{kinetochemische Spannung.} \quad (32)$$

Um von der kinetochemischen Spannung eine etwas anschaulichere Vorstellung zu bekommen, bilden wir mit Gl. (30) einmal den Energiestrom $I_E(A)$, der einen Querschnitt des Rohres an der Stelle A durchsetzt, und den Energiestrom $I_E(B)$, der einen Querschnitt bei B durchsetzt. Da I_n für beide Querschnitte denselben Wert hat, erhält man für die Differenz

$$I_E(A) - I_E(B) = \left[\mu(T, p_A, v=0) - \mu(T, p_B, v=0) + \frac{M}{2} (v_A^2 - v_B^2) \right] I_n + T \cdot [I_S(A) - I_S(B)]. \quad (33)$$

Dieser Ausdruck gibt den Energiestrom an, der von der Flüssigkeit zwischen den Stellen A und B an die T konstant haltende Umgebung abgegeben wird. Somit ist

$$\Delta \left[\mu(T, p, v=0) + \frac{M}{2} v^2 \right] = T \frac{I_S(B) - I_S(A)}{I_n} + \frac{\text{zwischen A und B abgegebener Energiestrom}}{I_n} = T [s_B - s_A + s_{\text{abgegeben}}(A \rightarrow B)]. \quad (34)$$

Hierin sind $s = S/n$ die Entropie pro Menge der Flüssigkeit ($I_S = sI_n$) und $s_{\text{abgegeben}}(A \rightarrow B)$ die auf dem Weg von A nach B wegen der Voraussetzung $T = \text{const.}$ an die Umgebung abgegebene Entropie pro Menge der Flüssigkeit. Wie (34) zeigt, ist die resultierende Triebkraft, also die kinetochemische Spannung, gleich T mal der Zunahme der Entropie pro Menge der Flüssigkeit auf ihrem Weg von A nach B plus T mal der auf diesem Weg abgegebenen Entropie pro Menge.

Im Spezialfall einer inkompressiblen Flüssigkeit ($\hat{n} = \text{const.}$) läßt sich einmal die linke Seite von (34) mit Hilfe der Gl. (17) umformen, zum anderen fällt auf der rechten Seite der erste Term fort, da bei Inkompressibilität s allein von T abhängt und somit $s_B = s_A$ ist. Die auf dem Weg von A nach B abgegebene Entropie ist dann *erzeugte* Entropie. Führt man noch die Massendichte $\rho = M\hat{n}$ ein, so

lautet Gl. (34) für eine inkompressible Flüssigkeit

$$\left[p_A + \frac{\rho}{2} v_A^2 \right] - \left[p_B + \frac{\rho}{2} v_B^2 \right] = T \hat{n} s_{\text{erzeugt}}(A \rightarrow B). \quad (35)$$

Für den Fall, daß keine Entropie erzeugt wird, die Strömung also ideal reibungsfrei ist, reduziert sich (35) auf die als *Bernoulli-Gleichung* bekannte Beziehung

$$p_A + \frac{\rho}{2} v_A^2 = p_B + \frac{\rho}{2} v_B^2, \quad (s_{\text{erzeugt}} = 0). \quad (36)$$

Da die rechte Seite von (34) die (mit \hat{n} multiplizierte) resultierende Triebkraft ist, bedeutet Reibungsfreiheit also Verschwinden der Triebkraft und damit *kinetochemisches Gleichgewicht*. Eine stationäre reibungsfreie Strömung stellt also ein *Gleichgewicht* dar, bei dem sich $\Delta\mu$ und Δv gerade die Waage halten. Tatsächlich kann man im Fall der Reibungsfreiheit dem Strom I_n und mit ihm auch den anderen Strömen beliebige Werte erteilen, ja sogar die Richtung umkehren. Die Umkehrbarkeit des Stroms ist ja geradezu das Kennzeichen der Reibungsfreiheit. Die Ströme sind dann nicht die Folge einer stationär wirkenden Triebkraft, sondern die Folge eines einmaligen Anstoßes. Die physikalischen Erscheinungen, die wir traditionell als die „reinsten“ Vorgänge zu betrachten gewohnt sind, nämlich die reibungsfreien Bewegungen, sind im Licht der allgemeinen Dynamik also gar keine Vorgänge, sondern *Zustände*. Es sind Zustände, in denen der Triebkraft Δv durch andere Triebkräfte wie $\Delta\mu, \Delta T, \dots$ die Waage gehalten wird. Reibungsfreie Bewegungen sind daher kinetochemische Gleichgewichte.

Schließlich noch ein paar Worte zum Beweis von (27). Betrachtet man die *Bernoulli-Gleichung* als bewiesen, so ist eigentlich nichts mehr zu tun. Geht man nämlich unsere Überlegungen rückwärts durch, so erkennt man, daß Gl. (27) an keiner Stelle zur Begründung irgendeiner allgemeinen Relation benutzt wurde. Somit folgt Gl. (27) aus der als gültig betrachteten *Bernoulli-Gleichung*. Man kann (27) aber auch direkt gewinnen, indem man zwei reibungsfreie Strömungen betrachtet, die sich in nichts als in der Geschwindigkeit unterscheiden (Abb. 4).

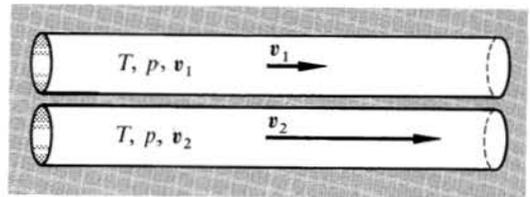


Abb. 4 Zwei Strömungen derselben Substanz, die sich nur in der Geschwindigkeit unterscheiden

Nach (30) ist dann

$$\left(\frac{I_E}{I_n}\right)_2 - \left(\frac{I_E}{I_n}\right)_1 = \mu_2 + Mv_2^2 - (\mu_1 + Mv_1^2). \quad (37)$$

Diese Differenz ist aber gleich der Differenz der kinetischen Energien pro Menge, also $M(v_2^2 - v_1^2)/2$, denn die beiden Strömungen unterscheiden sich ja nur in der kinetischen Energie pro Menge. Somit ist

$$\mu_2 = \mu_1 - M(v_2^2 - v_1^2) + \frac{M}{2}(v_2^2 - v_1^2) = \mu_1 - \frac{M}{2}(v_2^2 - v_1^2).$$

Läßt man hierin $v_1 \rightarrow 0$ gehen, hat man die behauptete Gl. (27).

8. Ausblick

Mit den Überlegungen der vorangegangenen Abschnitte ist das Thema, physikalische Vorgänge als Reaktion zu behandeln, nur erst in seinen Anfängen angefaßt. Ganz von selbst drängt sich zum Beispiel die Frage nach dem Mitwirken der Triebkraft ΔT auf sowie nach typischen Folgen dieses Mitwirkens. Nach allem wird man vermuten, daß eine Kopplung des Entropiestroms I_S mit dem Mengenstrom I_n gemäß $I_S = sI_n$, worin s die Entropie pro Menge bedeutet, darauf hinausläuft, eine neue Spannung einzuführen, nämlich

$$\Delta[\mu + M(\varphi + v^2) + Ts] \quad (38)$$

= Resultierende der Triebkräfte $\Delta\mu$, $\Delta\varphi$, Δv , ΔT .

Wenn die vier Ströme I_n , I_m , I_p und I_S sämtliche von Null verschiedene Ströme des Transports sind (was in Praxi häufig der Fall ist), ist, wie wir hier nicht beweisen wollen,

$$\Delta[\mu + M(\varphi + v^2) + Ts] = \Delta h, \quad (39)$$

wobei h die Enthalpie pro Menge des Stoffstroms bezeichnet. Die Anwendungen von (38) enthalten Strömungsprobleme ebenso wie alle Sorten Diffusionsvorgänge, wozu neben den im 5. Abschnitt diskutierten Diffusionsproblemen auch die Druck- und Thermodiffusion gehören. Außerdem lassen sich mit denselben Mitteln Phasenumwandlungen, Mischungs- und Entmischungsvorgänge sowie mit diesen verbundene chemische Reaktionen behandeln. Daß schließlich auch elektrische Phänomene einbezogen werden können, wird im nächsten Aufsatz ausführlich dargelegt.

Literatur

- [1] G. Falk: „Was ist eigentlich Atomistik?“ in Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2
- [2] W. Möller: „Die allgemeine Gasgleichung“ in Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2
- [3] W. Stöfel: „Chemische Energie und chemisches Potential“ und F. Herrmann: „Chemische Energie in der Schule?“ in Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2
- [4] F. Herrmann: „Mechanik – Abriss einer Neudarstellung“ in Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 3

Elektrische Vorgänge und Reaktionen

1. Einleitung

Die Lehre von der Elektrizität begann mit der Entdeckung, daß bestimmte Stoffe wie Bernstein, Glas, Siegellack – die wir heute Isolatoren nennen – mit Katzenfell oder Wolle gerieben, auffallende Attraktionseffekte zeigen und bei Berührung hörbare und im Dunkeln sichtbare kleine Funken erzeugen. Fast zwei Jahrhunderte lang war diese „Reibungselektrizität“ die einzige Basis des Experimentierens mit dem Phänomen Elektrizität. Erst *Galvanis* berühmte Beobachtung des zuckenden Froschschenkels (1791) führte in *Volts* Händen zur Konstruktion der ersten elektrochemischen Stromquelle und damit zur Möglichkeit, nach Belieben *elektrische Ströme* zu erzeugen und mit ihnen zu hantieren. Damit war das Tor aufgestoßen zu jener Entdeckungsphase, die bereits ein halbes Jahrhundert später in den großartigen, vor allem an *Faradays* und *Maxwells* Namen geknüpften Begriffsbildungen des elektromagnetischen Feldes kulminierte. Diese Begriffe gelten heute als die Grundlagen der Elektrodynamik und gehören demgemäß zum verbindlichen Wissen jedes Physikers.

Hält man sich die historische Entwicklung der Elektrizitätslehre vor Augen, so liegt eigentlich der Schluß nahe, daß es für den mit den wirkungsvollen Begriffen der *Faraday-Maxwellschen Theorie* ausgestatteten Physiker von heute ein Kinderspiel sein müßte, die historischen Quellen der Lehre von der Elektrizität, also die Phänomene der Reibungselektrizität sowie die Vorgänge in elektrochemischen Stromquellen klar und einfach auseinanderzusetzen. Daß das jedoch nicht so ist, weiß jeder Physiker. Ja, es gilt in manchen Fachkreisen nicht einmal als besonderer physikalischer Bildungsmangel, wenn man diesen Phänomenen ähnlich ahnungslos gegenübersteht wie einst die Entdecker. Warum ist das so? Sind Reibungselektrizität und galvanische Stromerzeugung nur „Dreckeffekte“, um die zu kümmern sich nicht lohnt? Angesichts der Bedeutung dieser Phänomene bei biologischen und chemischen Vorgängen, aber auch in der Festkörperphysik kann von Dreckeffekten wohl kaum die Rede sein.

Der Grund für die traditionell akzeptierte Kenntnislücke liegt darin, daß die *Maxwellsche Theorie* nur

jenen Teil der Elektrizitätslehre ausmacht, der unabhängig ist von der Materie. Dieser Teil betrifft allein die Eigenschaft des nicht-materiellen Systems „Elektromagnetisches Feld“, nicht dagegen das Problem der Ankopplung dieses Systems an das System „Materie“. Die Trennung der Elektrizitätslehre in einen Teil, der unabhängig ist von der Materie, und einen zweiten, den die Materie wesentlich bestimmt, gelang mit Hilfe der Fiktion, daß die ruhende wie die bewegte elektrische Ladung, also der Strom, etwas ist, das mit der Materie im Prinzip nichts zu tun hat. Diese Fiktion ist dem Physiker so geläufig, daß er sie oft nicht einmal als Fiktion erkennt. Nach gewohnter Anschauung und Sprechweise gilt es als ausgemacht, daß die Ladung „auf einem Körper sitzt“, daß sie auf den Körper gebracht und ebenso von ihm heruntergenommen werden kann, ohne den Körper dabei zu verändern. Aber hat diese Anschauung z.B. noch einen Sinn beim Elektron oder Proton? Läßt sich die Ladung eines Elektrons oder Protons von diesen herunternehmen, oder läßt sich mehr Ladung auf diese Gebilde packen? Wie wir heute wissen, gehört die Ladung des Elektrons nicht weniger zu seinen Charakteristika als seine Masse oder sein Spin. Die Ladung eines Elektrons zu ändern bedeutet, auch seine anderen physikalischen Größen, wie etwa die Masse, in ihren Werten zu ändern, das heißt aber aus dem Elektron ein ganz anderes Gebilde zu machen. Ebenso ist das Neutron nicht einfach ein ungeladenes Proton, wenn auch seine Masse nahezu gleich der des Protons ist.

Die elektrische Ladung ist eine eigene physikalische Größe. Dennoch gibt es nicht Ladung in dem Sinn, daß man sie losgelöst von Materie, also „Ladung an sich“ in der Natur fände. Von Null verschiedene Werte der Größe Ladung sind vielmehr immer an von Null verschiedene Werte anderer physikalischer Größen gebunden, insbesondere der Größe „Menge“.

Elektrizitätslehre ohne Berücksichtigung der Eigenschaften der Materie wäre eine Elektrizitätslehre ohne Ladung. Die gibt es durchaus. Sie wird von demjenigen Teil der Elektrodynamik gebildet, der sich mit der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen im Vakuum befaßt. Der elektrische Strom reduziert sich in ihm auf den Verschiebungsstrom. Nur dieser Teil ist „reine“ Elektrodynamik. Der ganze große Rest der Elektrizitätslehre dagegen, nämlich elektrische Ladungsströme, Elektrostatik, Magnetostatik, vor allem aber die dielektrischen, magnetischen, optischen und elektrochemischen Phänomene sind nur aus dem Wechselspiel von Elektrodynamik und den Eigenschaften der Materie verständlich. Das *Ohmsche Gesetz*, der *Ferromagnetis-*

mus, das Brechungsgesetz, ebenso wie die Kontaktspannung und die Wirkungsweise einer galvanischen Batterie gehören dazu. Keine dieser Erscheinungen ist allein elektrisch verständlich und auch durch bloßes Zufügen einer einfachen „Materialgleichung“ nicht voll zu fassen. Alle Phänomene, die auf dem Transport oder der Verschiebung von Ladungsträgern beruhen, lassen sich, wie wir zeigen wollen, als Reaktionen behandeln. Die Reaktionen schließen dabei ebenso den elektrischen Teil, also den Transport von Ladung ein, wie auch den nichtelektrischen Teil, also den Transport von Menge.

2. Die treibenden Kräfte im Stromkreis

Als Beispiel eines Stücks Elektrizitätslehre, das traditionell unzureichend, nämlich ausschließlich elektrisch analysiert wird, betrachten wir die Bewegung von Ladungsträgern in einem Stromkreis. Wendet man darauf die gewohnte Regel an, daß ein Körper, der eine Ladung Q trägt, in einem elektrischen Feld \mathcal{E} die Kraft $Q\mathcal{E}$ erfährt, so schließt man, daß die Ladungsträger in einem Stromkreis, falls ihre Ladung positiv ist, sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes von den Quellen zu den Senken des \mathcal{E} -Feldes bewegen, oder in einfacher Sprache, vom Plus-Pol zum Minus-Pol einer Batterie. Hat Q einen negativen Wert, wie bei Elektronen, so bewegen sich zwar die Ladungsträger umgekehrt vom Minus-Pol zum Plus-Pol, aber die Richtung des elektrischen Stroms, der durch die sich bewegenden Ladungsträger dargestellt wird, bleibt dieselbe wie vorher: Der elektrische Strom fließt vom Plus-Pol zum Minus-Pol. Um die Situation etwas genauer zu analysieren, betrachten wir Abb. 1. Sie stellt einen Akku dar, dessen Pole durch einen Draht verbunden sind. Es fließt dann ein elektrischer Strom, der über jedem Querschnitt des Drahtes wie auch des Akkus denselben Wert I hat. Außerhalb des Akkus, nämlich im Draht, fließt dieser Strom tatsächlich von plus nach minus. Innerhalb des Akkus aber fließt er, da die Ladung einem Erhaltungssatz genügt, von minus nach plus, also dem \mathcal{E} -Feld entgegen. Das ist in jedem stationären Stromkreis so: In einem Stück des Kreises fließt der Strom von plus nach minus, in einem zweiten muß er dann von minus nach plus fließen, also gegen das \mathcal{E} -Feld anrennen. Im zweiten Teil des Stromkreises kann also nicht die Kraft $Q\mathcal{E}$ die Bewegung der Ladungsträger bestimmen, wenn sie es im ersten tut. Es muß dort eine andere Kraft geben, der die Ladungsträger folgen.

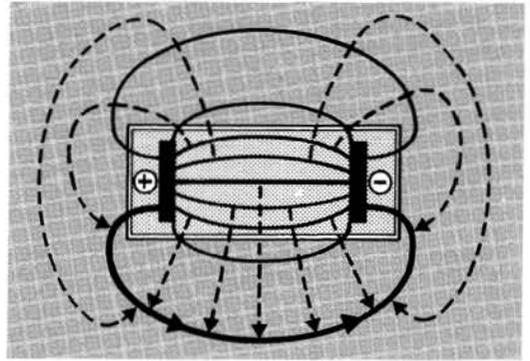


Abb. 1 Stromkreis mit Batterie (— = \mathcal{E} -Feldlinien, --- = Feldlinien des Poynting-Vektorfeldes)

Tatsächlich machen die *Maxwellschen Gleichungen* genau dieselbe Aussage. Bestimmt man nach ihrer Vorschrift nämlich das Poynting-Vektorfeld, das die Dichte des im Raum fließenden Energiestroms darstellt, so erhält man die in Abb. 1 gestrichelt gezeichneten Linien. Wir haben dabei den Draht so gelegt, daß er in einer Symmetrieebene liegt und einer Feldlinie des \mathcal{E} -Feldes folgt. Die den Energiestrom repräsentierenden Feldlinien des *Poynting-Vektorfeldes* verlaufen in dieser Symmetrieebene dann, den Schnittlinien der Äquipotentialflächen mit der Symmetrieebene folgend, vom Innern der Batterie zum Draht. Diese Darstellung wie auch die Argumente der nachfolgenden Diskussion sind bereits in *Poyntings* Arbeit von 1884 enthalten, in der er die Vorstellung von der Energieströmung im elektromagnetischen Feld entwickelte [1]. Die Quellen des *Poynting-Vektorfeldes* liegen, wie bereits gesagt, im Innern der Batterie, die Senken im Draht. Das bedeutet, daß das elektromagnetische Feld Energie aus der Batterie in den Draht transportiert. Die Energieabgabe an den Draht läßt sich auch so ausdrücken, daß im Draht die Ladungsträger vom \mathcal{E} -Feld gezogen werden, ihnen also Energie vom Feld zugeführt wird. Diese Energie geben sie allerdings sofort an das Metallgitter des Drahtes weiter und heizen dieses auf. Im Innern der Batterie dagegen nimmt das elektromagnetische Feld Energie auf, was gleichbedeutend ist damit, daß das \mathcal{E} -Feld dort die Bewegung der Ladungsträger bremst. Im Innern der Batterie muß also die Bewegung der Ladungsträger durch eine Kraft verursacht sein, die die Ladungsträger entgegen der ebenfalls auf sie wirkenden Kraft $Q\mathcal{E}$ treibt. Diese Kraft kann daher nichts mit $Q\mathcal{E}$ zu tun haben.

Was für eine Kraft ist es, die die Ladungsträger im Innern der Batterie treibt? Wir wollen versuchen klarzumachen, daß sich in dieser Kraft das chemische Potential der Ladungsträger äußert.

3. Ladungsträger: Kopplung der Größen Ladung und Menge

Wenn wir von Ladungsträgern sprechen, meinen wir Elektronen oder Ionen (im Festkörper kommen dazu noch Löcher). Mit diesen Wörtern verbindet sich meist das naive Bild eines kleinen geladenen Kügelchens, obwohl jeder Physiker weiß, daß derartige Bilder gegen die Quantenmechanik verstoßen und daß dieser Verstoß gravierend ist, wenn es sich um so „kleine“ Gebilde handelt wie Elektronen. Aber läßt sich das, was wir unter Ladungsträgern verstehen, nicht einfach, aber dennoch physikalisch korrekt und ohne Verstoß gegen die Quantenmechanik erklären? Tatsächlich gelingt das ohne Schwierigkeit, wenn man geometrische Vorstellungen aus dem Spiel läßt. Man sollte in den Ladungsträgern nicht sich bewegende Individuen sehen, sondern die kleinsten von Null verschiedenen „scharfen“ Werte der Menge, die Mengenquanten eines Stoffs, genauer eines ladungstragenden Stoffs [2]. Dieser Stoff hat, wie übrigens jeder Stoff, die Eigenschaft, daß bei ihm die beiden mengenartigen Größen Ladung Q und Menge (= Stoffmenge) n in fester Weise aneinander gekoppelt sind. Das äußert sich darin, daß jede Änderung ΔQ , die der Wert der Ladung Q erfährt, mit einer ganz bestimmten Änderung Δn des Wertes der Menge n verknüpft ist gemäß

$$\Delta Q = zF \Delta n. \quad (1)$$

Hierin sind $F = 96487 \text{ C/mol}$ eine Naturkonstante (*Faraday-Konstante*) und z eine positive oder negative (kleine) ganze Zahl, die für jeden Stoff charakteristisch ist. Für einen Stoff, dessen Mengenquanten Elektronen sind, ist $z = -1$, für einen Stoff, dessen Mengenquanten Protonen, H^+ -Ionen, Na^+ -Ionen, ... sind, ist $z = +1$ usw. Für einen elektrisch neutralen Stoff ist $z = 0$.

Die *Faraday-Konstante* F läßt sich auch durch die elektrische Elementarladung $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ und die Elementarmenge $\tau = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$ ausdrücken [2]: Es ist $F = e/\tau$. Die für die Ladungsträger charakteristischen Verknüpfungen zwischen ΔQ und Δn lassen sich also auch mit Hilfe von e und τ fassen. So ist z.B. für Elektronen $\Delta Q = -e \Delta(n/\tau)$ und für Protonen oder H^+ -Ionen $\Delta Q = +e \Delta(n/\tau)$. Allgemein läßt sich also auch schreiben

$$\Delta Q = ze \Delta(n/\tau), \quad (2)$$

worin z wieder die für die Art der Ladungsträger charakteristische positive oder negative ganze Zahl ist.

Man sieht nun sofort, daß es dank der unvermeidlichen Verknüpfung von Q und n unmöglich ist, den Wert der Größe Q irgendwo zu ändern, also z.B. Ladung zu verschieben, ohne gleichzeitig den Wert der Größe n in Mitleidenschaft zu ziehen, also auch die Materie zu verschieben oder in andere Formen zu überführen. Umgekehrt ist aber auch damit zu rechnen, daß bei chemischen Stoffumwandlungen nicht allein Änderungen der Größe n stattfinden, sondern gleichzeitig auch Ladungsänderungen auftreten. Tatsächlich werden chemische Vorgänge wesentlich durch das Beteiligtsein von ladungstragenden Stoffen wie Elektronen und Ionen bestimmt. Chemie und Elektrizitätslehre sind deshalb untrennbar miteinander verbunden. Diese Verbindung ist viel stärker als Physik und Chemie das seit mehr als einem Jahrhundert wahrhaben wollen.

4. Elektrochemisches Potential und elektrochemische Spannung

Die Änderungen dE der Energie E eines physikalischen Systems werden, wie in Heft 1 der „Konzepte“ erläutert, generell beschrieben durch die *Gibbssche Fundamentalform* des Systems. Bei r unabhängigen Mengenvariablen lautet sie

$$dE = T dS - p dV + \Phi dQ + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i. \quad (3)$$

Berücksichtigt man als Verallgemeinerung von (1) die Bedingung $dQ = \sum_i z_i F dn_i$, so lassen sich die letzten beiden Terme in (3) zu einem einzigen zusammenfassen, so daß (3) geschrieben werden kann

$$dE = T dS - p dV + \sum_{i=1}^r \eta_i dn_i. \quad (4)$$

Die Größe η_i drückt die enge Kopplung von Ladungs- und Mengenänderungen bei elektrischen und chemischen Vorgängen aus. Sie faßt die beiden Größen chemisches Potential μ_i des Stoffs i und elektrisches Potential Φ zusammen zu einer einzigen Größe

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \Phi = \mu_i + \frac{z_i e}{\tau} \Phi, \quad (5)$$

dem *elektrochemischen Potential* des Stoffs i . Die positive oder negative ganze Zahl z_i gibt nach (1) bzw. (2) an, wie bei dem Stoff i Mengenänderungen und Ladungsänderungen zusammenhängen. Ist $z_i = 0$, so handelt es sich um einen „elektrisch neutralen Stoff“; sein elektrochemisches Potential η_i ist, wie (3) zeigt, mit seinem chemischen Potential μ_i identisch.

Man erkennt, daß die Fundamentalform (4) dieselbe Gestalt hat, wie die Fundamentalform eines Systems ohne Ladungsänderungen, wobei nur die chemischen Potentiale μ_i durch die elektrochemischen Potentiale η_i ersetzt sind. Es ist daher plausibel, daß die Regeln, die für das chemische Potential μ_i gelten, auch für das elektrochemische Potential η_i richtig sind. Reaktionen, an denen geladene „Stoffe“ oder, wie man gewöhnlich lieber sagt, geladene „Teilchen“ beteiligt sind, laufen also in die Richtung abnehmenden elektrochemischen Potentials.

Wie für die Differenz der Werte des elektrischen und des chemischen Potentials bietet sich auch hier als besonders zweckmäßig und anschaulich der Begriff der Spannung an. Bildet man die Differenz des elektrochemischen Potentials eines Stoffs i an zwei verschiedenen Orten 1 und 2, so folgt aus (5)

$$\begin{aligned} \Delta_{12}\eta_i &= \eta_i(1) - \eta_i(2) \\ &= \mu_i(1) - \mu_i(2) + z_i F [\Phi(1) - \Phi(2)] \quad (6) \\ &= \Delta_{12}\mu_i + z_i F \Delta_{12}\Phi. \end{aligned}$$

Wir lesen diese Beziehung so: Die Summe aus chemischer Spannung $\Delta_{12}\mu_i$ des Stoffs i zwischen zwei Stellen 1 und 2 und $z_i F \cdot$ elektrischer Spannung zwischen 1 und 2 ist die elektrochemische Spannung des Stoffs bzw. der Teilchen i zwischen den Stellen 1 und 2. Die Regel, daß ein Stoff immer in Richtung abnehmender Werte seines elektrochemischen Potentials strömt, gilt allgemein, für die Ladungsträger im Draht, also die Elektronen, ebenso wie für die Ladungsträger in der Batterie, d.h. für die Ionen.

Nun kann man aber nicht gleichzeitig im Kreis und trotzdem immer bergab laufen. In einem Stromkreis, in dem ein Strom fließt und dessen Energielieferant eine Batterie ist, können deswegen die Ladungsträger nicht überall die gleichen sein. Im metallischen Draht sind die Ladungsträger Elektronen, also müssen in der Batterie andere Ladungsträger mitwirken. Tatsächlich sind in einer galvanischen Batterie die Ladungsträger Ionen, in einer Solarbatterie treten neben die Elektronen noch die Löcher. Löcher als Ladungsträger in einem Festkörper werden in dem folgenden Artikel behandelt.

5. Elektrische und chemische Spannung im elektrochemischen Gleichgewicht

Es gibt kein Gleichgewicht schlechthin, sondern eine Vielzahl unterschiedlicher Gleichgewichte. Jedes einzelne Gleichgewicht gehört zu einer mengen-

artigen Größe, die zwischen zwei Systemen hin- und herströmen kann. Man sagt, es besteht Gleichgewicht hinsichtlich dieser Größe, wenn die Größe nicht strömt, obwohl ihrem Strömen kein Widerstand entgegengesetzt wird. Das ist genau dann der Fall, wenn die zu der Größe gehörende intensive Größe in beiden Systemen denselben Wert hat, oder anders ausgedrückt, wenn ihre Differenz Null ist. So liegt (rein) elektrisches Gleichgewicht zwischen zwei Stellen eines Schaltkreises dann vor, wenn das elektrische Potential Φ an beiden Stellen denselben Wert hat oder, was dasselbe ist, wenn die elektrische Spannung $U = \Delta\Phi$ zwischen ihnen Null ist. Die Ladung strömt dann nicht, auch wenn der Widerstand zwischen den beiden Stellen beliebig klein ist. Analog liegt chemisches Gleichgewicht hinsichtlich der Umwandlung der auf der linken und rechten Seite einer Reaktionsgleichung stehenden Stoffkombinationen ineinander vor, wenn das chemische Potential dieser Stoffkombinationen denselben Wert hat, oder wieder mit anderen Worten, wenn die chemische Spannung zwischen linker und rechter Seite der Reaktionsgleichung Null ist. Bei elektrochemischem Gleichgewicht schließlich handelt es sich um das Gleichgewicht gegenüber dem gekoppelten Strom von Ladung und Menge zwischen den Systemen.

Wichtig und für das Verständnis vieler chemischer und biologischer Vorgänge grundlegend ist nun, daß ein elektrochemisches Gleichgewicht keineswegs identisch ist mit dem simultanen Bestehen eines chemischen und eines elektrischen Gleichgewichts. Vielmehr ist es häufig so, daß ein elektrochemisches Gleichgewicht eine chemische und eine elektrische Spannung zur Folge hat, die sich gegenseitig die Waage halten. Aus Gl. (6) ist das unmittelbar abzulesen: Das Nullwerden der elektrochemischen Spannung $\Delta\eta_i$ erzwingt keineswegs auch das Verschwinden von chemischer und elektrischer Spannung, vielmehr folgt aus

$$\Delta\eta_i = 0 \quad \rightarrow \quad U = \Delta\Phi = -\frac{1}{z_i F} \Delta\mu_i. \quad (7)$$

Als erste Illustration dieser Beziehung betrachten wir zwei räumliche Bereiche 1 und r, die durch eine Wand getrennt sind, die nur für einen „Stoff“ bzw. eine „Teilchensorte“ i durchlässig ist, nicht aber für andere evtl. noch vorhandene Stoffe oder Teilchen (Abb. 2). Eine derartige Wand heißt eine Membran. Gleichgewicht hinsichtlich des freien Hin- und Herwechsels des Stoffs i zwischen linker und rechter Seite der Membran liegt vor, wenn

$$\Delta\eta_i = \eta_i(1) - \eta_i(r) = 0.$$

Gemäß (6) resultiert daraus für die elektrische und

Beachte: Δ meint hier $\Delta_{1,2}$ oder $\Delta_{1,r}$!

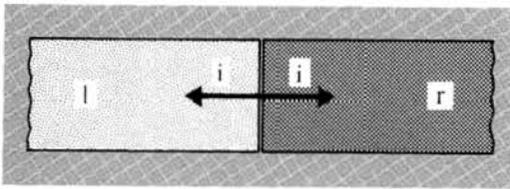


Abb. 2 Membran für den „Stoff“ oder die „Teilchensorte“ i

chemische Spannung zwischen der linken und rechten Seite der Membran die Kopplung

$$U = \Phi(l) - \Phi(r) = -\frac{1}{z_i F} [\mu_i(l) - \mu_i(r)] \quad (8)$$

Im Gleichgewicht hinsichtlich des freien Durchgangs der geladenen Teilchen i durch eine Membran, also bei $\Delta\eta_i = 0$, bildet sich eine elektrische Spannung über der Membran aus, wenn eine chemische Spannung zwischen linker und rechter Seite der Membran besteht, d.h. wenn das chemische Potential μ_i der die Membran durchdringenden Teilchen i auf beiden Seiten einen unterschiedlichen Wert hat. Dabei ist es ganz gleichgültig, wodurch diese chemische Spannung, also der unterschiedliche Wert von μ_i links und rechts zustandekommt, ob etwa dadurch, daß die Teilchen i links eine andere chemische Umgebung vorfinden als rechts, oder dadurch, daß der Druck links andere Werte hat als rechts.

Unsere Überlegungen enthalten die Erklärung der Kontaktspannung, die bei Berührung unterschiedlicher Metalle, allgemein unterschiedlicher elektrischer Leiter auftritt. Die Membran ist dabei einfach ein Bereich, in dem die Metalle sich „berühren“, d.h. in dem Elektronen frei von einem Metall zum anderen übertreten können (in der Regel mittels Tunneleffekt). Da bei unterschiedlichen Metallen die Elektronen in dem einen Metall eine andere chemische Umgebung „sehen“ als im anderen, ist $\Delta\mu_e = \mu_e(l) - \mu_e(r) \neq 0$. Infolgedessen tritt zwischen den Metallen gemäß (8) eine elektrische Spannung $U = \Delta\mu_e/F$ auf und damit ein elektrisches Feld (Abb. 3). Eine metallische Oberfläche ist also keineswegs immer eine elektrische Äquipotentialfläche $\Phi(r) = \text{const.}$ Sie ist es nämlich dann nicht, wenn sie aus unterschiedlichen Metallen besteht. Der Grund ist die Verknüpfung von Ladung und Menge, deren Folge es ist, daß bei frei austauschenden Ladungsträgern gewöhnlich keine elektrischen, sondern nur elektrochemische Gleichgewichte vorliegen. Die Gleichgewichtsverteilung der beweglichen Ladungsträger, hier also der Elektronen, ist nicht durch das elektrische Potential Φ bestimmt, sondern durch das elektrochemische Potential η_e der

Elektronen. Demgemäß ist eine metallische Fläche, gleichgültig ob sie aus unterschiedlichen Metallen besteht oder nicht, zwar immer eine elektrochemische Äquipotentialfläche $\eta_e(r) = \text{const.}$, nicht aber notwendig eine elektrische Äquipotentialfläche $\Phi(r) = \text{const.}$ Letzteres ist sie nur dann, wenn sie gleichzeitig auch eine chemische Äquipotentialfläche, d.h. wenn auf ihr auch $\mu_e(r) = \text{const.}$ ist. Das ist der Fall, wenn sie überall aus demselben Metall besteht.

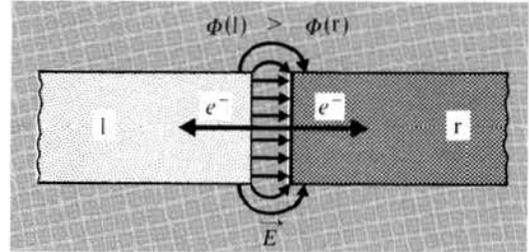


Abb. 3 Zur Kontaktspannung zwischen unterschiedlichen Metallen $\mu_e(l) > \mu_e(r)$

Eine weitere Folge unserer Überlegungen ist, daß ein Voltmeter nicht, wie man gewohnt ist zu glauben, stets die elektrische Spannung $\Delta\Phi$ mißt. Es mißt immer die elektrochemische Spannung der Elektronen $\Delta\eta_e$ zwischen den Abgriffsstellen. Ein elektrischer Strom, der bei den gängigen Instrumenten ja von Elektronen getragen wird, fließt nämlich nur, solange $\Delta\eta_e \neq 0$ ist, während der Stromfluß aufhört, das Instrument also die Spannung Null anzeigt, wenn $\Delta\eta_e = 0$. Wie die obigen Überlegungen zeigen, kann dabei aber durchaus $\Delta\Phi \neq 0$ sein. Das ist z.B. dann der Fall, wenn die Abgriffsstellen aus unterschiedlichen Metallen bestehen. Sorgt man dafür, daß die Abgriffsstellen aus demselben Metall bei gleicher Temperatur bestehen, so daß $\Delta\mu_e = 0$, so ist $\Delta\eta_e = -(e/\tau)\Delta\Phi$, und das Instrument mißt tatsächlich $\Delta\Phi$. Erzwingt man aber $\Delta\Phi = 0$, etwa durch Anlegen einer geeigneten elektrischen Gegenspannung, so ist $\Delta\eta_e = \Delta\mu_e$, und dasselbe Instru-

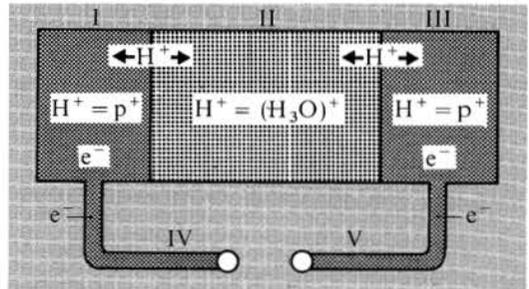


Abb. 4 Zum Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Spannung bei elektrochemischem Gleichgewicht

ment mißt die chemische Spannung $\Delta\mu_e$. Im selben Sinn, in dem ein Voltmeter ein Instrument zur Messung elektrischer Spannungen ist, ist es also auch ein Instrument zur Messung der chemischen Spannung der Elektronen. Da für genauere Untersuchungen der Unterschied zwischen elektrischer Spannung und elektrochemischer Spannung der Elektronen von Bedeutung ist, merke man sich, daß Voltmeter $\Delta\eta_e$ messen und nicht $\Delta\Phi$.

6. Die Werte von elektrischer und chemischer Spannung

Das Beispiel der Kontaktspannung mag zu dem Schluß verleiten, im elektrochemischen Gleichgewicht bestimme die chemische Spannung immer die elektrische, nicht umgekehrt aber die elektrische die chemische. Wir wollen deshalb ein Beispiel betrachten, in dem das eine wie das andere geschehen kann. Gleichzeitig wird dabei klar, daß eine chemische Spannung, also eine Differenz des chemischen Potentials, ebenso zur Energiegewinnung verwendet werden kann wie eine elektrische Spannung.

Abb. 4 zeigt eine Anordnung, in der ein elektrochemisches Gleichgewicht hinsichtlich des Hin- und Herströmens von H^+ -Ionen zwischen den beiden Seiten (Gebiete I und III) einer „Membran“ (Gebiet II) besteht. Zur Konkretisierung denken wir uns die Gebiete I und III durch Platin-Metall realisiert, das Gebiet II durch einen Elektrolyt, in dem H^+ -Ionen vorhanden sind, etwa Wasser, das mit etwas Säure versetzt ist (letzteres nur, damit die H^+ -Konzentration groß genug ist und sich das H^+ -Gleichgewicht schnell genug einstellen kann). Platin hat die Eigenschaft, daß es Wasserstoff in Form von Protonen (p) in sein Ionengitter aufnehmen kann. Die H^+ -Ionen in I, die, wie wir gesehen haben, Protonen sind, können mit den H^+ -Ionen in II, die hydratisierte, d. h. mit H_2O -Molekülen gekoppelte Protonen, vor allem Hydronium-Ionen (H_3O^+) sind, reagieren gemäß der Reaktion $H^+(I) \rightleftharpoons H^+(II)$. Entsprechend gibt es die Reaktion $H^+(II) \rightleftharpoons H^+(III)$ und damit die Reaktion



Gleichgewicht zwischen linker und rechter Seite dieser Reaktion besteht dann, wenn

$$\Delta\eta_{H^+} = \eta_{H^+}(I) - \eta_{H^+}(III) = 0.$$

Nach (8) hat das zur Folge, daß

$$U = \Phi(I) - \Phi(III) = -\frac{1}{F} [\mu_{H^+}(I) - \mu_{H^+}(III)]. \quad (10)$$

Es sei ausdrücklich angemerkt, daß der Elektrolyt II undurchlässig ist für Elektronen. Die Elektronen des Platins können also nicht in II übertreten. Dadurch gerade wird der Elektrolyt II zur Membran, die zwischen I und III nur H^+ -Ionen austauschen läßt, nicht dagegen Elektronen. *2. Doch, durch H^+ -Diffusion durch den Elektrolyten*

Würden wir die Platinbleche I und III mit einem Kupferdraht verbinden, wäre dieser Draht ebenfalls eine Membran, nämlich eine solche, die nur Elektronen durchläßt, nicht aber H^+ -Ionen. Dabei sind die Elektronen im Kupfer und Platin ebensowenig „dieselben Gebilde“ wie die H^+ -Ionen im Platin und im Elektrolyt. Elektrolyt und Draht sind sozusagen „komplementäre“ Membranen: Was die eine durchläßt, hält die andere zurück. Man beachte, daß die physikalische Bedeutung des Worts „Membran“ nicht die ist, die man gewohnheitsmäßig damit verbindet, nämlich die eines dünnen, schichtartigen Gebildes, sondern lediglich die eines Materials, das für manche Stoffe ein *Nichtleiter*, für andere dagegen ein *Leiter* ist. Die räumliche Gestalt ist dagegen ohne Bedeutung. Physikalisch ist fast jedes Material eine Membran, denn es gibt immer Stoffe, die das betrachtete Material nicht oder nur schlecht leitet und andere, die es leitet bzw. gut leitet. So ist ein metallischer Draht eine Membran, da er ein Leiter für den Stoff „Elektronengas“ ist, aber ein Nichtleiter für den Stoff „Ionengas“. Ein Elektrolyt andererseits ist eine Membran mit gerade umgekehrten Leitfähigkeiten. Ein Stück Glas ist ebenfalls eine Membran, nämlich ein Leiter für den Stoff „Licht“, aber ein Nichtleiter für die übrigen uns vertrauten materiellen Stoffe.

Wir denken uns nun zwei Kupferdrähte IV und V an die Platinbleche I und III angebracht, verbinden sie jedoch nicht, sondern lassen sie offen. Zwischen den offenen Klemmen der beiden Drähte besteht dann eine elektrochemische Spannung der Elektronen $\Delta\eta_e$. Sie ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta\eta_e &= \eta_e(IV) - \eta_e(V) = \eta_e(I) - \eta_e(III) \\ &= \mu_e(I) - \mu_e(III) - F U \\ &= -F U = \mu_{H^+}(I) - \mu_{H^+}(III). \end{aligned} \quad (11)$$

Der zweite Gleichungsschritt beruht darauf, daß $\eta_e(IV) = \eta_e(I)$ und $\eta_e(V) = \eta_e(III)$, denn zwischen dem Platinblech I und dem Kupferdraht IV besteht elektrochemisches Gleichgewicht der Elektronen, und dasselbe gilt für das Platinblech III und den Kupferdraht V. Im vorletzten Gleichungsschritt haben wir ausgenutzt, daß $\mu_e(I) = \mu_e(III)$. Der Grund hierfür ist, daß die Elektronen in I und III einmal dieselbe chemische Umgebung „sehen“, nämlich Platin-Ionen, und daß sich zum anderen ihre ohnehin sehr hohe Dichte fast nicht ändert, wenn das

Platin mit irgendwelchen anderen Stoffen in Berührung kommt und ihm dadurch Elektronen zugefügt oder entzogen werden. Im letzten Schritt schließlich haben wir Gl. (10) eingesetzt. Gl. (11) zeigt, daß in unserem Beispiel

$$U = -\frac{1}{F} \Delta \eta_e = -\frac{1}{F} \Delta \mu_{H^+} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\hat{n}_{H^+}(\text{III})}{\hat{n}_{H^+}(\text{I})} \right). \quad (12)$$

Dabei haben wir angenommen, daß die Protonen im Platin als Gas behandelt werden dürfen, ihr chemisches Potential also logarithmisch von ihrer Mengendichte (Konzentration) \hat{n}_{H^+} abhängt [vgl. G. Falk „Physikalische Vorgänge als Reaktionen“, Gl. (18)]. Die elektrische Spannung U (multipliziert mit F) ist also entgegengesetzt gleich der elektrochemischen Spannung der Elektronen, und diese wiederum ist gleich der chemischen Spannung der H^+ -Ionen.

Wir wollen nun zeigen, daß Gl. (12) als Ausdruck des elektrochemischen Gleichgewichts der H^+ -Ionen die Werte der verschiedenen Spannungen keineswegs festlegt, sondern daß diese noch weitgehend beliebig vorgegeben werden können. Zunächst läßt sich U dadurch festlegen, daß man an die offenen Klemmen der Drähte IV und V einfach eine Spannung von außen, sozusagen mit Gewalt, anlegt. Allerdings muß die so angelegte Spannung unterhalb eines bestimmten Wertes bleiben, der für den Fall, daß der Elektrolyt bei „Normalbedingungen“ vorliegt, also bei $p = 1$ bar, $T = 298$ K, 1,2 V beträgt. Bei größeren Werten der Spannung laufen nämlich weitere Reaktionen ab, insbesondere die elektrolytische Zerlegung des Wassers (s. Abschnitt 8 dieses Aufsatzes). Ist die angelegte Spannung U kleiner als 1,2 V, so stellt sich für jeden Wert von U elektrochemisches Gleichgewicht her: Es fließt kein Strom, und die Gln. (10) und (11) und damit auch (12) sind erfüllt. Nach Aussage von (12) stellt sich dann eine bestimmte chemische Spannung $\Delta \mu_{H^+}$ zwischen den H^+ -Ionen in I und III ein. Bei $U = 0$ wird so $\Delta \mu_{H^+} = 0$ erzwungen, was wegen $T(\text{I}) = T(\text{III})$ bedeutet, daß in diesem Fall die Konzentration der H^+ -Ionen in I und III dieselbe ist. Ist dagegen $U (\gtrless) 0$, so stellt sich eine H^+ -Konzentration ein, die in I kleiner (größer) ist als in III. Durch Vorgabe der elektrischen Spannung läßt sich so der Wert der chemischen Spannung $\Delta \mu_{H^+}$ festlegen.

7. Eine elektrische Spannungsquelle

Wie steht es mit der Umkehrung des bisherigen Vorgehens, läßt sich die chemische Spannung $\Delta \mu_{H^+}$ in einem gewissen Wertebereich vorgeben und dadurch

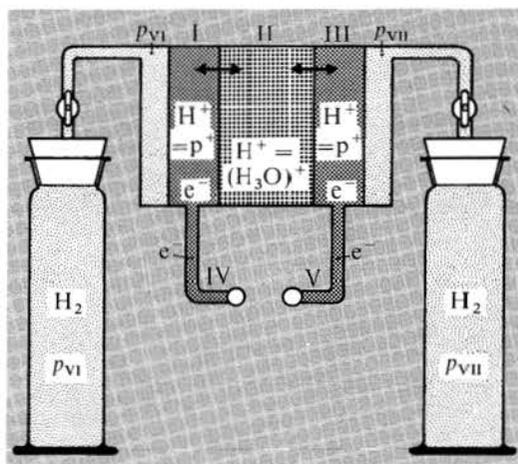


Abb. 5 Umformung der chemischen Spannung zwischen Wasserstoff unterschiedlichen Drucks in eine elektrische Spannung

eine elektrische Spannung U ebenfalls in einem ganzen Wertebereich festlegen? Abb. 5 zeigt eine Anordnung, die das Gewünschte leistet. Sie besteht darin, daß die Anordnung der Abb. 4 um zwei Behälter erweitert wird, die Wasserstoffgas, also H_2 , bei gleicher Temperatur und vorgegebenen Drücken p_{V1} und p_{V7} enthalten. Das H_2 -Gas vom Druck p_{V1} reagiert dabei in einer dünnen Randschicht an der Oberfläche des Platins I, die sowohl ein winziges Stück in den Gasraum als auch ein kleines Stück ins Innere des metallischen Platins hineinreicht, mit dem H^+ im Platin gemäß der Reaktionsgleichung



Nach derselben Gleichung reagiert das H_2 -Gas vom Druck p_{V7} mit dem H^+ im Platin III. Im Gleichgewicht hat das zur Folge, daß

$$\begin{aligned} \mu_{H_2}(p_{V1}) &= 2 \eta_{H^+}(\text{I}) + 2 \eta_e(\text{I}) \\ &= 2 [\mu_{H^+}(\text{I}) + F \Phi(\text{I}) + \mu_e(\text{I}) - F \Phi(\text{I})] \\ &= 2 \mu_{H^+}(\text{I}) + 2 \mu_e(\text{I}). \end{aligned} \quad (14)$$

Entsprechend ist

$$\mu_{H_2}(p_{V7}) = 2 \mu_{H^+}(\text{III}) + 2 \mu_e(\text{III}). \quad (15)$$

Subtrahiert man die beiden Gleichungen (14) und (15) voneinander, erhält man

$$\begin{aligned} \mu_{H_2}(p_{V1}) - \mu_{H_2}(p_{V7}) &= 2 [\mu_{H^+}(\text{I}) - \mu_{H^+}(\text{III})] \\ &\quad + 2 [\mu_e(\text{I}) - \mu_e(\text{III})] \\ &= 2 [\mu_{H^+}(\text{I}) - \mu_{H^+}(\text{III})] = \\ &= 2 \Delta \mu_{H^+}. \end{aligned} \quad (16)$$

In dieser Rechnung haben wir wieder angenommen, daß $\mu_e(\text{I}) = \mu_e(\text{III})$ ist, d. h. daß das chemische Potential der Elektronen im Platin immer denselben Wert

hat, gleichgültig, ob noch andere Ionen, wie hier Protonen, im Platin sind oder nicht. Diese Annahme ist sicher gerechtfertigt, solange die Dichte der im Platin gelösten Protonen sehr viel kleiner ist als die Dichte der Pt-Ionen und der Leitungselektronen. Zusammen mit (12) und der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines Gases [vgl. G. Falk „Physikalische Vorgänge als Reaktionen“, Gl. (18)] folgt aus (16) für die elektrische Spannung im elektrochemischen Gleichgewicht der H^+ -Ionen

$$U = -\frac{1}{2F} [\mu_{H_2}(p_{VI}) - \mu_{H_2}(p_{VII})] \quad (17)$$

$$= \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{VII}}{p_{VI}} \right).$$

Die elektrische Spannung U zwischen den Drähten IV und V ist also durch die Werte der H_2 -Drücke p_{VI} und p_{VII} bestimmt. Diese Spannung U wird herkömmlich die EMK der Anordnung genannt.

Den ersten Teil von Gl. (17) können wir auch so lesen: Die chemische Spannung $\Delta\mu_{H_2}$ zwischen zwei Behältern mit H_2 -Gas unterschiedlichen Drucks läßt sich in eine elektrische Spannung $U = -\Delta\mu_{H_2}/2F$ umformen, wobei die Anordnung der Abb. 5 nur ein Mittel ist, die Umformung zu realisieren. Unser Ergebnis ist nur ein Spezialfall der allgemeinen Regel, daß sich die chemische Spannung zwischen Stoffkombinationen, die sich durch eine Reaktionsgleichung verbinden lassen im Prinzip immer in eine elektrische Spannung umformen läßt. Die Stoffe auf den beiden Seiten der Reaktionsgleichung sind in unserem Fall Wasserstoffgas vom Druck p_{VI} und Wasserstoffgas vom Druck p_{VII} . Es handelt sich also um die Reaktion



was nichts weiter ist als die isotherme Expansion oder Kompression von Wasserstoffgas. Diese Reaktion läuft erst dann wirklich ab, wenn die Drähte IV und V miteinander verbunden werden.

Die Situation ist noch einmal in Abb. 6 verdeutlicht. In deren oberen Teil ist ein Analogon dargestellt, bei dem die beiden Gefäße mit dem H_2 -Gas aus Abb. 5 über eine Maschine miteinander verbunden sind, die in der einen Drehrichtung als Pumpe, in der entgegengesetzten als Motor arbeitet. Solange diese Maschine in ihrem Betrieb gehemmt ist, etwa weil ein geschlossener Hahn (= großer Widerstand) das H_2 -Gas daran hindert, dem Gefälle seines chemischen Potentials zu folgen, findet kein Vorgang, also auch keine Reaktion statt. Dreht man den Hahn aber auf, so beginnt die Maschine zu arbeiten. Es setzt die Reaktion „(isotherme) Expansion des H_2 -Gases vom Druck p_{VI} auf den Druck p_{VII} “ ein, wo-

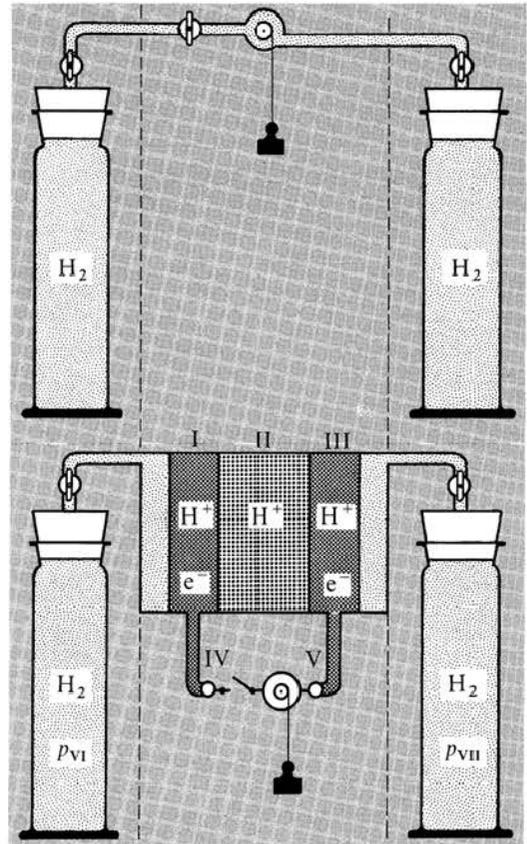


Abb. 6 Zwei unterschiedliche Realisierungen desselben Prozesses, nämlich der isothermen Expansion oder Kompression von H_2 -Gas: oben mittels einer Pumpe, unten mittels einer galvanischen Zelle und Elektromotor

bei Energie abgegeben wird, was sich etwa im Heben eines Gewichts manifestiert. Damit der Vorgang möglichst reversibel abläuft, wählt man das Gewicht zweckmäßigerweise so, daß es nur ein klein wenig leichter ist als ein Gewicht, das der Druckdifferenz $p_{VI} - p_{VII}$ gerade das Gleichgewicht halten würde. Beschwert man das Gewicht ein wenig, so daß es gerade über dem Gleichgewichtswert liegt, sinkt das Gewicht und die Reaktion verläuft umgekehrt: Das H_2 -Gas wird unter Energiezufuhr vom Druck p_{VII} auf den höheren Druck p_{VI} komprimiert.

Der untere Teil der Abb. 6 ist im wesentlichen die Anordnung der Abb. 5, vermehrt um einen Motor, dessen Welle bei Schließen des Schalters sich zu drehen beginnt und ein Gewicht hebt. Bei diesem Vorgang läuft die ganze Kette der vorgenannten Reaktionen ab, deren Gesamteffekt so gesehen werden kann: Ein H_2 -Strom vom Druck p_{VI} wird mittels zweier als H^+ - und e -Membranen wirkender Leiter

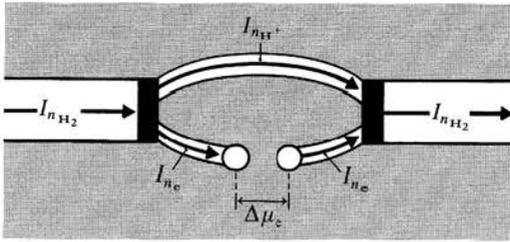


Abb. 7 Darstellung der verschiedenen Mengenströme in der Anordnung der Abb. 5: Der H_2 -Strom I_{nH_2} wird in einem Strom I_{nH^+} zerlegt. Einer dieser beiden Ströme, aus praktischen Gründen gewöhnlich der Elektronen-Strom I_{ne} , läßt sich durch eine von außen angelegte elektrochemische Spannung $\Delta\eta_e$ steuern. Damit werden sämtliche Ströme in ihrem Betrag und ihrer Richtung festgelegt

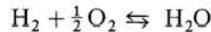
in einen H^+ -Strom und einen e-Strom aufgeteilt, von denen der erste ungehindert fließt, der zweite jedoch im Motor gerade soviel Energie abläßt, daß die nachfolgende Wiedervereinigung der beiden Ströme einen H_2 -Strom mit dem Druck p_{VII} liefert. Diese Sicht des Vorgangs ist in Abb. 7 dargestellt. Insgesamt passiert nichts weiter, als daß H_2 -Gas isotherm reversibel vom Druck p_{VI} auf den Druck p_{VII} expandiert wird. Auch dieser Vorgang ist umkehrbar, wenn das Gewicht, das der Motor hebt, so groß gemacht wird, daß es sinkt und dabei den Motor als Dynamo antreibt. Der läßt dann gerade so viel Energie auf den ihn durchfließenden e-Strom, wie gebraucht wird, um bei Wiedervereinigung des e-Stroms mit dem H^+ -Strom Wasserstoff vom Druck p_{VI} zu bekommen. Die Kette der einzelnen Reaktionen läuft dann natürlich rückwärts ab. Im Prinzip wäre es natürlich auch möglich, den H^+ -Leiter zu unterbrechen und den e-Leiter ungestört von einem zum anderen Reaktionsort durchlaufen zu lassen; dann wäre $\Delta\eta_e = 0$ und $\Delta\eta_{H^+} \neq 0$.

Die Anordnung der Abb. 5 und 6 ist offenbar das, was man in der Umgangssprache eine elektrische Batterie, im Fachjargon eine Spannungsquelle oder besser eine galvanische Zelle nennt. Für eine solche Zelle ist es charakteristisch, daß sie auf chemischem Wege nicht eine elektrische, sondern eine elektrochemische Spannung $\Delta\eta_e$ der Elektronen erzeugt und daß sie bei Stromfluß diese elektrochemische Spannung in gewissen Toleranzgrenzen festhält. Das Festhalten von $\Delta\eta_e$ geschieht hier dadurch, daß auch bei Stromfluß, der ja eine Störung des Gleichgewichts bedeutet, die Reaktion (13) nicht allzu sehr aus ihrem elektrochemischen Gleichgewicht herausgebracht wird. Das ist dann der Fall, wenn der chemische Widerstand der Reaktion (13) hinreichend klein ist, die Reaktion also „gut läuft“, der den Ausgleich von $\Delta\eta_e$ hemmende (elektrische) Widerstand dagegen relativ groß ist.

8. Die chemische Spannung zwischen Knallgas und Wasser

Die elektrolytische Zerlegung von Wasser in gasförmigen Wasserstoff und Sauerstoff, also die Realisierung der Reaktion $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$, gehört zu den bekanntesten physikalisch-chemischen Experimenten. Dennoch kann kaum die Rede davon sein, daß dieser Vorgang einem genaueren Verständnis begegnet.

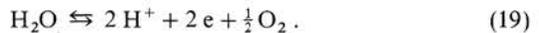
Wir wollen das Problem anhand von Abb. 8a erläutern. Die Anordnung in dieser Abbildung ist ersichtlich der in Abb. 4 nachgebildet. Sie enthält auf der linken Seite zwei Behälter, nämlich einen für H_2 - und einen für O_2 -Gas, auf der rechten einen Behälter für reines Wasser. Die Anordnung läßt also unmittelbar die linke und rechte Seite der Reaktionsgleichung



wiedererkennen. Der Elektrolyt II, etwa mit Säure versetztes Wasser, ist wieder eine Membran, die nur H^+ -Ionen durchläßt, nicht dagegen Elektronen. Entsprechend sind, wie vorher, die Drähte IV und V Membranen, die nur Elektronen durchlassen, nicht dagegen H^+ -Ionen. Das ist in Abb. 8b noch einmal verdeutlicht. In der Randschicht zwischen H_2 , Pt I und Elektrolyt II findet die Reaktion statt



Entsprechend findet in der Randschicht zwischen O_2 , Pt III und Elektrolyt II die Reaktion statt



Im elektrochemischen Gleichgewicht der Reaktionen (18) und (19) gelten somit die Beziehungen

$$\mu_{H_2} = 2\eta_{H^+} + 2\eta_e(I),$$

$$\mu_{H_2O} = 2\eta_{H^+} + 2\eta_e(III) - \frac{1}{2}\mu_{O_2}.$$

Subtrahiert man die zweite dieser Gleichungen von der ersten und ordnet man die Glieder um, so erhält man

$$\begin{aligned} \mu_{H_2}(T, p_{VI}) + \frac{1}{2}\mu_{O_2}(T, p_{VII}) - \mu_{H_2O}(T, p_{VIII}) \\ = 2[\eta_e(I) - \eta_e(III)] = -2FU. \end{aligned} \quad (20)$$

Im letzten Gleichungsschritt haben wir dabei wieder benutzt, daß $\mu_e(I) = \mu_e(III)$ ist. Gl. (20) besagt: Die chemische Spannung zwischen Knallgas und Wasser ist gleich $-2F$ mal der elektrischen Spannung U zwischen den Drähten IV und V. Die elektrische Spannung U und mit ihr die chemische Spannung der Knallgasreaktion läßt sich im Prinzip so messen, daß man eine variable Spannung U_a von außen anlegt (in Abb. 8a gestrichelt gezeichnet) und diese so ein-

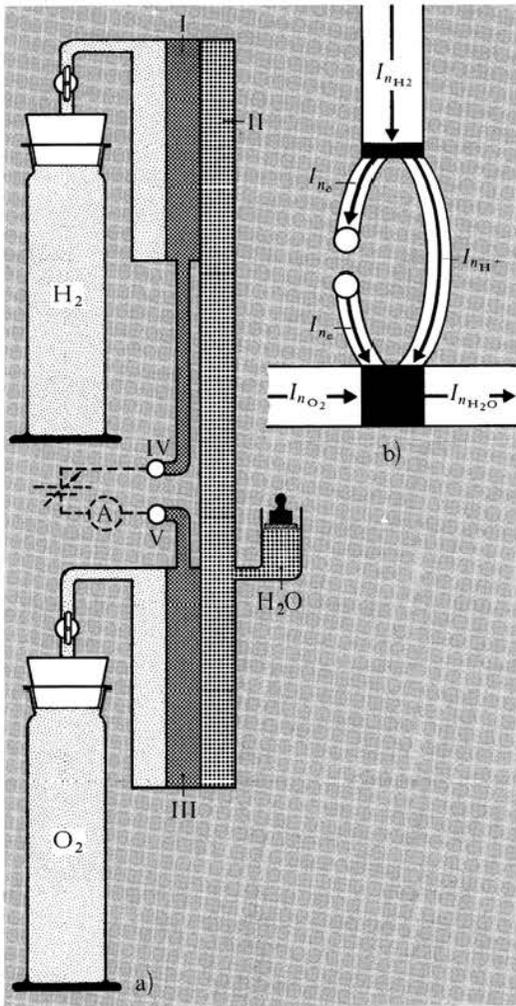


Abb. 8a Umwandlung der chemischen Spannung zwischen Knallgas und Wasser in eine elektrische Spannung

Abb. 8b Schema der Mengenströme in der Anordnung von Abb. 8a

regelt, daß kein Strom durch das Amperemeter A fließt. Wie (20) zeigt, ist der Wert der elektrischen Gleichgewichtsspannung U , herkömmlich die EMK der Anordnung genannt, durch die Temperatur T sowie die Drücke p_V , p_{VII} und p_{VIII} der Reaktionspartner bestimmt. Unter „Normalbedingungen“, d. h. für $T = 298 \text{ K}$ und $p_V = p_{VII} = p_{VIII} = 1 \text{ bar}$, liefert die Messung als Wert der chemischen Spannung zwischen Knallgas und (flüssigem) Wasser

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2}^0 + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= 2F \cdot (1,23 \text{ V}) \\ &= (2 \cdot 96500 \text{ C/mol}) (1,23 \text{ V}) \quad (21) \\ &= 237 \text{ kJ/mol.} \end{aligned}$$

Der hochgestellte Index „0“ ist dabei lediglich eine gebräuchliche Abkürzung der „Normalwerte“ $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$. Für andere Werte der Temperatur T und des Drucks oder vielmehr der im Prinzip unterschiedlich wählbaren Drücke p_V , p_{VII} und p_{VIII} ergeben sich natürlich andere Werte der elektrischen und damit auch der chemischen Spannung.

Ist U_a kleiner als die elektrische Gleichgewichtsspannung, so fließt ein elektrischer Strom: Das elektrochemische Gleichgewicht ist dann gestört, und die Anordnung liefert, wenn man noch einen Motor einbaut, Arbeit. Dabei laufen folgende Reaktionen ab: H_2 -Gas aus VI dissoziiert in der Randschicht von I–II–VI in H^+ und e^- , H^+ -Ionen strömen in II, Elektronen in IV und V von I nach III, O_2 -Gas aus VII reagiert in der Randschicht von III–VII–II mit H^+ und e^- und bildet H_2O . Insgesamt vereint sich H_2 und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ zu H_2O . Pro mol verschwindendem H_2 verschwindet $\frac{1}{2} \text{mol O}_2$, und es entsteht 1 mol H_2O , wobei bei reversiblen Ablauf der Energiebetrag $2F|U|$ vom Motor abgegeben wird.

Wie gut reversibel der Ablauf wirklich ist, läßt sich durch Messung des elektrischen Stroms I in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U_a , also Messung der U_a - I -Charakteristik der Anordnung bestimmen. Von vornherein ist klar, daß der Vorgang um so reversibler abläuft, je kleiner der Wert des elektrischen Stroms I ist.

Ist U_a größer als U , so läuft die angeführte Reaktionskette umgekehrt ab, es findet Elektrolyse statt: H_2O wird in H_2 und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ zerlegt unter Zufuhr elektrischer Energie. Auch hier läßt sich das Maß der Irreversibilität durch Ausmessen der U_a - I -Charakteristik bestimmen.

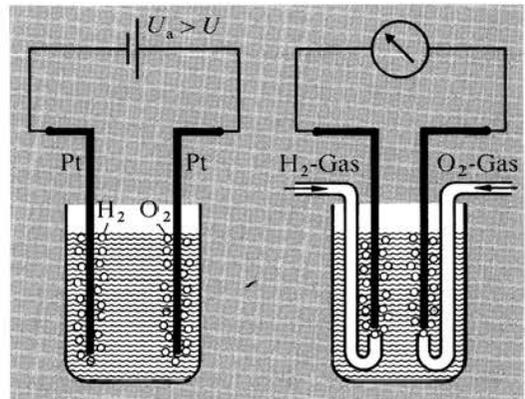


Abb. 9 Die Elektrolyse von Wasser und ihre Umkehrung

Die übliche Realisierung der Anordnung in Abb. 8a ist beim elektrolytischen Betrieb, d. h. bei $U_a > U$ der bekannte Wasserzersetzungsgenerator, bei dem der freigesetzte Wasserstoff und Sauerstoff hochperlen. Die bekannte Realisierung bei $U_a < U$, genauer $U_a = 0$, besteht darin, daß man von außen eingeleitetes Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas an den Pt-Elektroden hochperlen läßt (Abb. 9). Die Anordnung arbeitet dann als galvanische Zelle.

9. Brennstoffzellen

Eine galvanische Zelle, wie die geschilderte Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle, nennt man eine *Brennstoffzelle*, wenn die Ausgangsstoffe laufend neu zugeführt und die Endstoffe laufend abgeführt werden. Die Brennstoffzelle erschöpft sich also nicht, wie eine Taschenlampenbatterie, und sie braucht auch nicht elektrisch aufgeladen zu werden wie ein Akkumulator. Als Brennstoffe werden neben dem von uns diskutierten Wasserstoff H_2 auch Kohlenmonoxid CO , Kohlenstoff C (bei $1000^\circ C$), Methan CH_4 , Methanol CH_3OH u. a. verwendet. Der Sauerstoff O_2 ist natürlich ebenfalls stets an der Reaktion beteiligt, aber da er überall in der Luft vorhanden ist, wird er gewöhnlich als Brennstoff nicht erwähnt.

Als Elektroden verwendet man meist poröses Nickel oder poröse Kohle. Das Gas wird in die Poren der Elektroden gepreßt. Häufig bedarf es noch eines Katalysators an den Elektroden, damit die Reaktionen schnell genug ablaufen. Der beste Katalysator an einer Kohle-Elektrode ist Platin. Man benötigt an Platin etwa $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2$. Bei einer Stromdichte von $0,3 \text{ A/cm}^2$ und der Spannung einer belasteten Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle von $0,6 \text{ V}$, also nur die Hälfte ihrer EMK, beträgt das auf die Leistung der Zelle bezogene erforderliche Platin $3 \cdot 10^{-3} \text{ g/W}$.

Brennstoffzellen sind als Energiequellen von großem technischen Interesse. Ihre Dimensionierung ist vom mW- bis zum MW-Bereich möglich, so daß sie sogar als Kraftwerke in Betracht kommen. Da die Brennstoffzellen keine schädlichen Stoffe emittieren und geräuschlos arbeiten, können sie als Kraftwerke bedenkenlos in Ballungsgebieten gebaut werden. Das Kraftwerk nahe dem Verbraucher hat zudem den Vorteil, keiner weiten elektrischen Übertragung mit ihren erheblichen Installationskosten und Energieverlusten zu bedürfen. Auch die Abwärme läßt sich, da die Brennstoffzellen bei Temperaturen von einigen $100^\circ C$ betrieben werden, in „Wärme-Kraft-Kopplung“ nutzen, so daß ein

Brennstoffzellen-Kraftwerk wirtschaftlich günstig erscheint. Allerdings müssen, wenn die Wirtschaftlichkeitsanalyse realistisch sein soll, die Kosten der Energie in Rechnung gestellt werden, die zur Aufbereitung der Brennstoffe aufzuwenden ist.

Ein großes, noch nicht befriedigend gelöstes Problem ist das der Lebensdauer der Brennstoffzellen. Als realistisch angestrebt wird eine Betriebsdauer von 5 Jahren. Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen mit Phosphorsäure als Elektrolyt (s. nächsten Abschnitt) haben bisher schon ihren Dienst getan über einige tausend Stunden ohne erheblichen Leistungsabfall.

10. Elektrolyte = Ionen-leitende „Membranen“

Wie wir gesehen haben, ist ein Elektrolyt eine Membran, die für Ionen ein Leiter, für Elektronen aber ein Nicht-Leiter ist. Die Ionen fungieren dabei einerseits als Ladungsträger, zum anderen aber auch als Teilnehmer an den Reaktionen, die in den Randschichten zwischen Elektroden und Elektrolyt ablaufen. Bisher haben wir nur saure Elektrolyte betrachtet, also Elektrolyte, in denen H^+ -Ionen im Überschuß vorhanden sind. Im Prinzip kann die Membran „Elektrolyt“ aber auch basisch sein, etwa eine wäßrige Lösung, die OH^- -Ionen im Überschuß enthält, und schließlich kann sie sogar neutral sein, d. h. weder H^+ -Ionen noch OH^- -Ionen enthalten.

Abb. 10 zeigt einige Beispiele von Elektrolyten. Oben ist der uns schon bekannte saure Elektrolyt dargestellt. In der Technik nimmt man hierfür vor allem H_3PO_4 . Dieser Elektrolyt muß in einem Temperaturbereich $150^\circ C < T < 200^\circ C$ betrieben werden, da unterhalb dieser Temperatur die Ionenleitfähigkeit zu gering ist. Bei Verwendung dieses Elektrolyts benötigt man an den Elektroden Platin als Katalysator.

Das zweite Bild in Abb. 10 zeigt eine Base als Elektrolyt, also eine wäßrige Lösung mit einem großen Überschuß von OH^- -Ionen. Sehr geeignet ist KOH , und zwar in einem Temperaturbereich $50^\circ C < T < 150^\circ C$. Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen mit KOH -Elektrolyt sind als Batterien in Raumschiffen verwendet worden. Für die großtechnische Verwendung sind sie jedoch nicht brauchbar, weil der Sauerstoff sehr rein sein muß und nicht, wie Luft, als Verunreinigung CO_2 enthalten darf. CO_2 reagiert mit KOH zu K_2CO_3 , das die Poren der Elektroden verstopft.

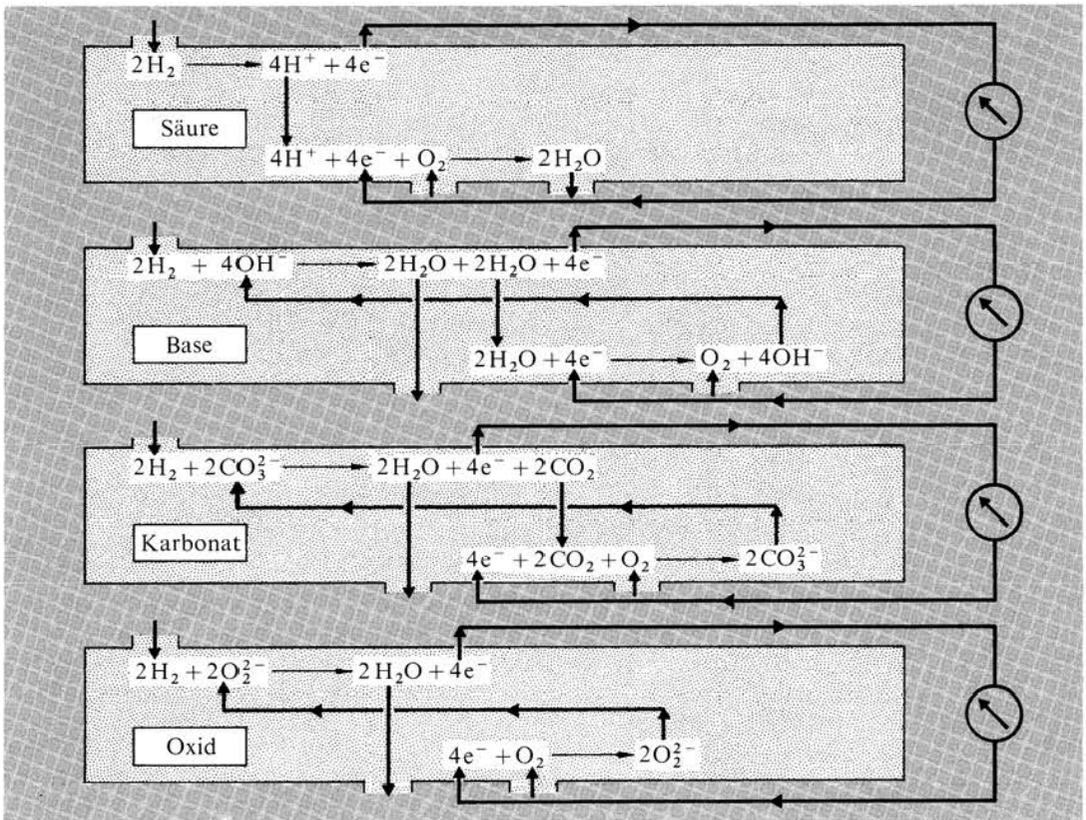


Abb. 10 Reaktionen in einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle bei verschiedenen Elektrolyten. Oben ist jeweils die Wasserstoff-Elektrode, unten die Sauerstoff-Elektrode. Stets werden H_2 und $\frac{1}{2} O_2$ zugeführt und H_2O abgeführt. Die Ladungsträger im Elektrolyt sind im Fall einer Säure (ganz unten) H^+ , einer Base (darunter) OH^- , einem geschmolzenen Karbonat (darunter) CO_3^{2-} , und in einem Oxid-Festelektrolyt (ganz oben) O_2^{2-} . Außer Ionen sind bei den Reaktionen an den Elektroden oft auch neutrale Stoffe beteiligt. Sie werden an der einen Elektrode erzeugt und an der anderen in gleicher Menge wieder verbraucht.

Im dritten Bild der Abb. 10 sind die Reaktionen in einem neutralen Elektrolyt, nämlich einer Karbonat-Schmelze dargestellt. Karbonat-Schmelzen bei $600^\circ C$ bis $700^\circ C$ sind technisch recht aussichtsreich. Bei den hohen Temperaturen hat die Reaktionsrate an den Elektroden einen so großen Wert, daß keine Katalysatoren notwendig sind. Poröses Nickel allein ist als Elektrode geeignet. Verluste an CO_2 können durch Zusatz von CO_2 zum H_2 ausgeglichen werden.

Als viertes Beispiel zeigt die Abb. 10 noch eine Anordnung mit einem Festkörper, nämlich einem Oxid als Elektrolyt. Geeignet ist das Oxid ZrO_2 . Bei hoher Temperatur ($1000^\circ C$) hat das Kristallgitter des ZrO_2 viele Fehlstellen, längs denen O_2^{2-} -Ionen wandern können. Allerdings beginnt bei diesen Temperaturen sich auch schon die elektronische Leitfähigkeit des ZrO_2 bemerkbar zu machen, wodurch die Funktion des Elektrolyts als Ionenleitende Membran beeinträchtigt wird.

Da eine festsitzende Gewohnheit gern die Vorstellung suggeriert, daß Elektroden Festkörper und Elektrolyte Flüssigkeiten seien, führen wir noch das Beispiel der Natrium-Schwefel-Zelle an, bei der diese Zuordnung gerade vertauscht ist: Die eine Elektrode besteht aus flüssigem Natrium, die andere aus flüssigem Schwefel, der Elektrolyt dagegen aus festem $\beta-Al_2O_3$, das eine für Na^+ -Ionen durchlässige Membran darstellt.

11. Zusammenfassung

Ein elektrischer Vorgang, bei dem die Materie mitspielt, ist, wie wir gesehen haben, gleichzeitig eine chemische Reaktion. Darum sind elektrische Vorgänge fast immer auch elektrochemische Reaktionen, denn es ändern sich dabei die Werte von Ladung und Menge der Reaktionspartner.

Jeder elektrische Ladungstransport ist eine derartige Reaktion. Bei der Beschreibung von Ladungstransporten hat deshalb an die Stelle des gewohnten elektrischen Potentials das elektrochemische Potential der jeweiligen Ladungsträger zu treten. Nur im Spezialfall des Ladungstransports im homogenen Leiter, in dem das chemische Potential der Ladungsträger an jedem Ort den gleichen Wert hat, reduziert sich die elektrochemische Spannung auf die elektrische Spannung. Sobald sich jedoch ein Stromkreis aus Leitern mit unterschiedlichen Eigenschaften zusammensetzt, treten Kontaktspannungen auf, möglicherweise sogar Spannungsquellen.

Es war das Ziel dieses Aufsatzes zu zeigen, wie mit der Zusammenfassung des chemischen und elektrischen Potentials zum elektrochemischen Potential sich all diese Effekte zwanglos und einfach beschreiben lassen. Wollte man im Physikunterricht das Phänomen Elektrizität nur elektrisch verstehen, müßte man so bekannte und vertraute Dinge wie die gebräuchlichen elektrischen Batterien geflissentlich übergehen oder als vertrackte Merkwürdigkeiten abtun. Eine so einfache Frage wie die, warum sich ein

geladener Akku, der ja einen ganz geringen Innenwiderstand hat, eigentlich nicht durch sich selbst entlädt – nämlich wie ein kurzgeschlossener Kondensator, den man vergeblich versucht aufzuladen – bliebe physikalisch unbeantwortbar. Wenn der Leser nun in der geladenen Batterie ein elektrochemisches Gleichgewicht erblickt, bei dem sich die chemische Spannung bestimmter Ionen und die elektrische Spannung die Waage halten, so daß eine von Null verschiedene elektrochemische Spannung der Elektronen zwischen den beiden Metallelektroden resultiert, dann hat dieser Aufsatz seinen Zweck erreicht.

Literatur

- [1] *J. H. Poynting*: On the transfer of energy in the electromagnetic field. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1884, Vol. **175**, 343
- [2] *G. Falk*: Was ist eigentlich Atomistik – oder: Die physikalische Größe „Menge“. Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2.

Reaktionen von Elektronen und Löchern in Halbleitern

1. Elektronen und Löcher im Halbleiter

Ein Loch ist ein Platz, an dem nichts ist, obwohl in unserer Vorstellung dort etwas sein könnte oder gar sollte. Es ist ein unbesetzter Platz, der ebenso gut besetzt sein könnte. Statt von Löchern spricht man oft auch von Lücken, vor allem, wenn die Plätze, die besetzt oder unbesetzt sein können, eine regelmäßige Reihe bilden und wenn die unbesetzten Plätze in der Minderzahl sind. So reißt der Tod „Lücken in die Reihen von Armeen“.

Ob ein Platz besetzt oder unbesetzt ist, bedeutet nur, daß der Platz in zwei unterschiedlichen, jedoch gleichberechtigten Formen existieren kann. Wenn man deshalb von besetzten Plätzen wie von Gegenständen spricht, ist es ebenso berechtigt, auch von den unbesetzten Plätzen wie von Gegenständen zu reden, und es gibt Situationen, in denen das ausgesprochen von Vorteil ist. Ein Theaterbesucher kommt zu spät und steht verlegen am Rand einer Reihe, in deren Mitte ein unbesetzter Platz ist. Die Leute in der Reihe bemerken ihn, und jeder rückt einen Platz auf, zur Mitte hin. Unseren Theaterbesucher am Rand der Reihe interessiert nicht die Bewegung der einzelnen Leute. Er verfolgt dankbar, daß der unbesetzte Platz, das Loch, von der Mitte der Reihe zum Rand auf ihn zuläuft, bis er den Platz am Rande besetzen kann.

Das Bild von der Wanderung eines leeren Theaterplatzes bietet sich natürlich nur dann an, wenn die Reihe der Plätze fast voll besetzt ist. Bei einer nahezu unbesetzten Reihe von lauter Löchern zu sprechen, empfänden wir als Manieriertheit. Man wird vielleicht einwenden, in Wirklichkeit bewegten sich stets Menschen und nie unbesetzte Plätze, also Löcher, und Löcher seien überhaupt nur eine façon de parler. Aber was als Wirklichkeit angesehen wird, ist mitunter nur eine Sache der Gewohnheit. Für die Platzanweiserin sind die unbesetzten Plätze im Theater sicher nicht weniger „wirklich“ als die besetzten.

In dieser Art Beschreibung sind, wie man sieht, nicht die Menschen wichtig, sondern die Plätze des Theaters mit ihrer Eigenschaft, in zwei (und nur zwei) Zuständen auftreten zu können, die wir mehr aus sprachlicher Gewohnheit als aus Zwang „besetzt“ und „unbesetzt“ genannt haben. Wir hätten sie

ebenso gut +1 und -1 oder sonstwie nennen können. Im Prinzip ist es auch völlig willkürlich, welchen der beiden Zustände wir „besetzt“ bzw. „+1“ nennen und welchen „unbesetzt“ bzw. „-1“. Zwang ist nur, daß wenn der eine die Marke +1 erhält, der andere -1 bekommt, und umgekehrt. Auch womit die Plätze besetzt werden, ob mit Menschen oder mit irgendwelchen anderen Objekten, ja sogar mit dem Objekt „kein Mensch“, ist, wie wir schon sagten, gleichgültig und bedeutungslos. Es muß nur die Regel eingehalten werden, daß jeder Platz nur einfach, nicht aber mehrfach besetzt werden darf, ebenso wie er nicht mehrfach unbesetzt sein kann. Zwischen der Eigenschaft des Besetztseins und der des Unbesetztseins muß vollständige Symmetrie herrschen.

Um das Bild vom Theater für die Zwecke der Physik noch gebrauchsfähiger zu machen, stelle man sich Besucher vor, die nicht auf ihren Plätzen still sitzen bleiben, sondern nach Lust und Laune ihren (besetzten) Platz gegen einen in der Nachbarschaft geratene unbesetzten Platz eintauschen. Wenn das Theater dann fast voll ist, läßt sich sein Zustand so beschreiben, daß nur wenige unbesetzte Plätze, also Löcher, *voneinander unabhängig* herumwandern. Die Löcher verhalten sich dann wie die Moleküle eines verdünnten Gases, die im gewohnten mechanischen Bild des Gases ja auch unabhängig voneinander umherwandern. Daß dabei gleichzeitig auch die besetzten Plätze umherwandern, allerdings dank ihrer Überzahl unter starker gegenseitiger Abhängigkeit, braucht nicht gesondert in Rechnung gestellt zu werden, denn es ist in dem unabhängigen Umherwandern der Löcher bereits miterfaßt. Ist umgekehrt das Theater fast leer, sind also die besetzten Plätze in der Minderzahl, so läßt sich, wenn die Besucher wieder nicht still sitzen, sein Zustand so beschreiben, daß die besetzten Plätze sich unabhängig voneinander umherbewegen, also ein verdünntes Gas bilden. Die Beschreibung des Theaters und seiner Zustände mit Hilfe der besetzten und unbesetzten Plätze ist also dann besonders vorteilhaft, wenn entweder die besetzten oder die unbesetzten Plätze deutlich in der Minderheit sind. Sie bilden dann ein verdünntes Gas und werden dadurch einer besonders einfachen Beschreibungsweise zugänglich.

Was hat das alles mit Physik, insbesondere mit Halbleitern zu tun? Die Antwort ist: Ein Halbleiter läßt sich mit einem Theater vergleichen, das zwei Ränge besitzt, einen unteren und einen oberen, von denen der untere fast nur besetzte, der obere dagegen fast nur unbesetzte Plätze enthält. Die Ränge heißen *Bänder*, das dem unteren Rang entsprechende Band

heißt das *Valenzband*, das dem oberen Rang entsprechende das *Leitungsband* des Halbleiters. Die besetzten Plätze (und nicht etwa das, womit die Plätze besetzt sind!) heißen *Elektronen*, die unbesetzten *Löcher* oder *Defektelektronen*. Die Löcher des Valenzbands bilden also ein verdünntes Gas, ebenso die Elektronen des Leitungsbands. Wir können diesen Sachverhalt auch so beschreiben: Der Halbleiter enthält zwei „Stoffe“, die beide als verdünntes Gas vorliegen; die „Teilchen“ des einen Stoffes, den wir h (= hole = Loch) nennen wollen, sind die *Löcher des Valenzbands* (also die Analoga der unbesetzten Plätze im unteren Rang des Theaters), die „Teilchen“ des anderen, den wir mit e bezeichnen, sind die *Elektronen des Leitungsbands* (also die Analoga der besetzten Plätze im oberen Rang). Wir betonen ausdrücklich, daß der Stoff e nur die Elektronen des Leitungsbands umfaßt, *nicht* dagegen die Elektronen des Valenzbands (also die besetzten Plätze im unteren Rang). Diese sind, wie wir oben gesehen haben, in der Beschreibung durch den Stoff h , nämlich der Löcher des Valenzbands (d.h. der unbesetzten Plätze im unteren Rang) bereits enthalten und brauchen, ja dürfen nicht noch einmal in Rechnung gestellt werden. Analoges gilt für den Stoff h , er bezeichnet nur die Löcher des Valenzbands, nicht dagegen auch die Löcher des Leitungsbands.

Ein Halbleiter enthält also zwei ideale Gase, das e -Gas und das h -Gas. Sie bestimmen die elektrischen und die mit diesen zusammenhängenden thermischen Eigenschaften des Halbleiters. Eine genauere Kenntnis des Halbleiters ist deshalb gleichbedeutend mit einer Kenntnis dieser beiden Gase und ihrer Reaktionen miteinander. Diese Kenntnis zu erwerben, ist eine typisch thermodynamische Aufgabe.

2. Reaktionen im Halbleiter

Wenn man von der Anregung eines Halbleiters spricht, stellt man sich gewöhnlich vor, daß ein Elektron „aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben“, also im Valenzband ein besetzter Platz in einen unbesetzten und gleichzeitig im Leitungsband ein unbesetzter in einen besetzten Platz umgewandelt wird. Die Anregung läuft also darauf hinaus, daß im Leitungsband ein Elektron und gleichzeitig im Valenzband ein Loch erzeugt wird, oder in der Sprache des e - und h -Gases, daß sowohl die Menge n_e des e -Gases als auch n_h des h -Gases um ein elementares Mengenquantum $\tau = 1,6 \cdot 10^{-24}$ mol, d.h. um

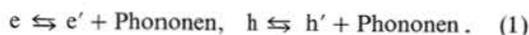
je ein „Teilchen“ vergrößert werden. Wir sagen kurz: Die Anregung eines Halbleiters besteht in der Erzeugung von e - h -Paaren. Die Umkehrungsprozesse, in denen sowohl n_e als auch n_h verkleinert werden, bestehen entsprechend in der Vernichtung von e - h -Paaren.

Diese Vorstellung ist in Abb. 1 dargestellt: Die Elektronen, d.h. die besetzten Plätze sind durch das Symbol \ominus dargestellt, die unbesetzten Plätze, also die Defektelektronen bzw. Löcher durch das Symbol \oplus . In Ordinateurichtung ist die Energie pro Menge aufgetragen, wobei diese für Elektronen nach oben, für Löcher nach unten zunimmt (die Abszisse hat keine physikalische Bedeutung). Beim Übergang (a) \rightarrow (b), bei dem der \ominus - \oplus -Umtausch zwischen Valenz- und Leitungsband geschieht, wird, wie bereits geschildert, ein e - h -Paar erzeugt. Bei dem Übergang (b) \rightarrow (c) wie auch bei (c) \rightarrow (d) findet dagegen der \ominus - \oplus -Umtausch jeweils innerhalb desselben Bandes statt. Es wird kein neues e - h -Paar erzeugt, es verändern nur Elektronen und Löcher ihre energetische Lage innerhalb eines Bandes und zwar solange, bis das Elektron an den unteren Bandrand des Leitungsbandes und das Loch an den oberen Bandrand des Valenzbands gerückt ist.

Nun kosten (bzw. liefern) alle diese Übergänge Energie. Die e - h -Erzeugung erfordert pro Teilchenpaar einen Energiebetrag, der größer ist als der Wert $\Delta e_0 \tau$, den man, wie aus Abb. 1 unmittelbar einleuchtet, den *Bandabstand* zwischen Valenzband und Leitungsband nennt. Er liegt bei Halbleitern in der Größenordnung einiger Zehntel eV bis zu einigen eV. Bei den Übergängen (b) \rightarrow (c) und (c) \rightarrow (d) geben das e -Gas und das h -Gas dagegen Energie ab.

Als Energielieferant bzw. Energieempfänger bei all diesen Prozessen kommen zwei physikalische Systeme in Betracht: einmal die übrigen Freiheitsgrade des Halbleiters, in erster Linie die Schwingungen seines Kristallgitters (Phononen), zum anderen elektromagnetische Strahlung (Photonen). Die oben geschilderten Prozesse erscheinen damit als Reaktionen des e - und h -Gases mit diesen beiden Systemen.

Die Übergänge (b) \rightarrow (c) und (c) \rightarrow (d) bzw. ihre Umkehrungen sind in dieser Sicht Reaktionen der Form



Wir wollen sie, der Fachterminologie folgend, *Thermalisierungsreaktionen* nennen, denn ihr Effekt läuft darauf hinaus, daß das e -Gas und das h -Gas sich mittels (1) mit dem Phonon-Gas des Halbleiters, d.h. mit seinen Gitterschwingungen ins thermische Gleichgewicht setzen. Neben den Reaktionen (1)

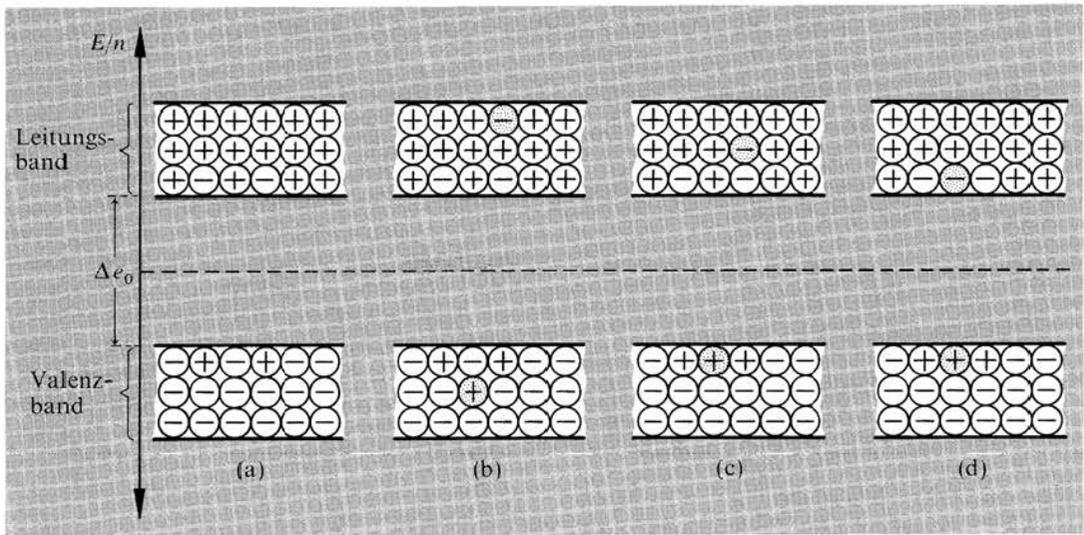


Abb. 1 Bildhafte Darstellung eines Halbleiters.

Der Übergang vom Zustand (a) in den Zustand (b) stellt eine Anregung des Halbleiters dar, bei der ein e-h-Paar (getönt) erzeugt wird. Beim Übergang (b) → (c) verändert sowohl das im Übergang (a) → (b) erzeugte e-Teilchen (Elektron) als auch das h-Teilchen (Loch) nur seine Lage im Band. Es rückt auf einen energetisch tieferen Platz. Dasselbe gilt für den Übergang (c) → (d).

gibt es auch noch die Reaktionen, in denen statt der Phononen Photonen auftreten, aber diese sind in praxi meist von untergeordneter Bedeutung.

Übergänge vom Typ (a) → (b) bzw. ihre Umkehrung lassen sich ebenfalls als Reaktionen des e- und h-Gases auffassen, nämlich als die Reaktionen

$$e + h \rightleftharpoons \text{Photon}, \quad (2)$$

$$e + h \rightleftharpoons \text{Phononen}. \quad (3)$$

Von links nach rechts gelesen heißen sie *Rekombinationsreaktionen*, von rechts nach links *Generationsreaktionen*. Bei der Rekombination verschwinden e-h-Teilchenpaare, und es entstehen Photonen oder Phononen. Bei der Generation verschwinden umgekehrt Photonen oder Phononen, und es entstehen e-h-Paare. Auf der rechten Seite von (2) steht „Photon“ im Singular, in (3) dagegen nicht „Phonon“, sondern „Phononen“ im Plural. Das ist kein Versehen, sondern drückt einen wichtigen Unterschied aus zwischen den sonst so ähnlichen Reaktionen (2) und (3), der für das Verständnis bestimmter Eigenschaften von Halbleitern wesentlich ist. Wie wir gesehen haben, ist die mit der Erzeugung oder Vernichtung eines e-h-Teilchenpaares verknüpfte Mindestenergie von der Größenordnung 1 eV. Nun ist es aber leicht möglich, ein einzelnes Photon mit dieser Energie zu erzeugen, nicht aber ein einzelnes Phonon, da die Phononen eine sehr viel kleinere Energie haben. Der Einzelprozeß der Reaktion (3) besteht daher in der Simultanerzeugung vieler Phononen, die zusammen die Energie des Bandabstands

aufzunehmen haben. Das bedeutet, daß die Reaktion (2) einen kleinen, die Reaktion (3) dagegen einen großen Reaktionswiderstand hat. Die ebenfalls mit Phononen ablaufende Reaktion (1) hat dagegen einen kleinen Reaktionswiderstand, was daher rührt, daß der Energieunterschied zwischen e und e' beliebig kleine Werte haben kann; es ist dann leicht, ein Phonon zu erzeugen oder zu finden, das die Reaktion (1) von links nach rechts oder umgekehrt ermöglicht.

Schließlich gibt es neben den Reaktionen (1) bis (3) für das e- und das h-Gas eines Halbleiters noch die weiteren, auf den ersten Blick vielleicht trivial erscheinenden Reaktionen

$$e(\mathbf{r}) \rightleftharpoons e(\mathbf{r}'), \quad h(\mathbf{r}) \rightleftharpoons h(\mathbf{r}'). \quad (4)$$

Sie beschreiben den e- bzw. h-Transport zwischen verschiedenen Orten \mathbf{r} und \mathbf{r}' im Halbleiter. Wie wir sehen werden, sind die Reaktionen (4) vor allem von Bedeutung, wenn der Halbleiter nicht überall die gleiche materielle Zusammensetzung hat oder wenn ein elektrisches Feld an ihn angelegt wird.

3. Chemische Spannungen, Gleichgewichte

Wie wir in den vorangegangenen Aufsätzen dieses Heftes gesehen haben, wird der Ablauf einer Reaktion von zwei Faktoren bestimmt, von der Reak-

tionstriebkraft und vom Reaktionswiderstand. Als Reaktionstriebkräfte fungieren dabei die verschiedenen Spannungen: Die elektrische Spannung $\Delta\Phi$, die chemische Spannung $\Delta\mu$, die thermische Spannung $\Delta T, \dots$. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die chemische Spannung $\Delta\mu$, also die Differenz der μ -Werte der beiden Seiten einer Reaktionsgleichung, denn jede Reaktion besteht darin, daß sich die Mengen der beteiligten Stoffe ändern, und $\Delta\mu$ ist ja gerade die auf die Mengenvariablen wirkende Triebkraft. Bei einem Reaktionsablauf gilt die erste Frage daher der chemischen Spannung $\Delta\mu$, oder noch allgemeiner, den Werten der chemischen Potentiale der beteiligten Stoffe. Im Fall des Halbleiters fragen wir also nach den Werten der chemischen Potentiale μ_e des e-Gases, μ_h des h-Gases, μ_{Phonon} des Phonon-Gases, also der Gitterschwingungen, und μ_{Photon} des Photon-Gases, also des elektromagnetischen Strahlungsfelds im Halbleiter. Da das e-Gas negativ geladen ist und das h-Gas positiv – denn der Halbleiter selbst ist neutral – ist neben der chemischen Spannung $\Delta\mu$ auch die elektrische Spannung $\Delta\Phi$ von Bedeutung. Demgemäß spielen die elektrochemischen Potentiale [s. *Falk und Ruppel*, „Elektrische Vorgänge und Reaktionen“]

$$\eta_e = \mu_e - F\Phi, \quad \eta_h = \mu_h + F\Phi \quad (5)$$

eigentlich die zentrale Rolle ($F = \text{Faraday-Konstante}$). Man erkennt aber sofort, daß eine elektrochemische Spannung $\Delta\eta = \Delta\mu + zF\Delta\Phi$ sich auf die chemische Spannung $\Delta\mu$ reduziert, wenn die Differenz $\Delta\Phi$ am selben Ort gebildet wird. Bei allen *lokalen* Reaktionen, wie (1), (2), (3), kommt man daher mit dem chemischen Potential aus. Nur bei den *nicht-lokalen* Reaktionen, wie (4), wird das elektrochemische Potential (5) benötigt. Bei manchen Reaktionen kann auch die thermische Spannung, also die Temperaturdifferenz ΔT , von Bedeutung werden, aber diese Frage werden wir hier beseite lassen.

Als allgemeine Aussage vermerken wir zunächst, daß im Halbleiter, allgemein in Festkörpern

$$\mu_{\text{Phonon}} = 0. \quad (6)$$

Diese Aussage hat einen sehr anschaulichen Inhalt, wenn man sich vor Augen hält, daß das chemische Potential μ eines Stoffes ein Maß ist für sein Umwandlungsbestreben, d. h. für das Bestreben, seine Menge zu verändern [s. *Job* „Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben“]. Gl. (6) bezeichnet dann Zustände, in denen das Phonon-Gas kein Bestreben mehr zeigt, seine Menge n_{Phonon} zu verändern, auch wenn einer solchen Veränderung, also einer Vermehrung oder Verminderung der Phononen, nichts im Wege steht. Diese Situation liegt im Festkörper

gewöhnlich vor, denn es gibt dort eine große Zahl von Reaktionen, bei denen Phononen erzeugt oder vernichtet werden können, wie z. B. die (1) ergänzende Reaktion $e + \text{Phonon} \rightleftharpoons e' + \nu \text{ Phononen}$, wobei ν eine ganze Zahl ist.

Wegen (6) laufen die Reaktionen (1) so ab, daß $\mu_e = \mu_{e'}$ sich einzustellen trachtet, d. h. daß e-Gas und h-Gas einheitliche Gase mit je einem einzigen chemischen Potential bilden und daß außerdem beide dieselbe Temperatur haben wie das Phonon-Gas, also das Gitter des Halbleiters. Da die Reaktionen (1) einen kleinen Reaktionswiderstand haben, stellen sich die genannten Gleichgewichte, also das die Einheitlichkeit der e- und h-Gase garantierende chemische Gleichgewicht und das die Temperaturgleichheit von e-Gas, h-Gas und Phonon-Gas garantierende thermische Gleichgewicht, sehr schnell ein (Relaxationszeit kleiner als 10^{-12} s).

Die chemische Spannung der Reaktion (3) ist wegen (6) einfach die Summe $\mu_e + \mu_h$. Da die chemische Spannung die Richtung des Reaktionsablaufs festlegt, bedeuten

$$\begin{aligned} \mu_e + \mu_h > 0: & \text{ e-h-Vernichtung (Rekombination),} \\ \mu_e + \mu_h < 0: & \text{ e-h-Erzeugung (Generation),} \\ \mu_e + \mu_h = 0: & \text{ e-h-Phonon-Gleichgewicht.} \end{aligned} \quad (7)$$

Das Gleichgewicht stellt sich wegen des im vorigen Abschnitt erwähnten hohen Reaktionswiderstands der Reaktion (3) langsam ein (Relaxationszeit bis zu Stunden), so daß es auch relativ leicht gestört werden kann.

Etwas schwieriger ist die Sachlage bei der Reaktion (2) der e-h-Gase mit Photonen. Wir beschränken uns hier deshalb auf den Fall, in dem der Halbleiter keinem äußeren Lichtfeld ausgesetzt ist. Das bedeutet keineswegs, daß gar keine Strahlung vorhanden ist, denn natürlich ist der Halbleiter im Innern von „schwarzer Strahlung“ der Temperatur des Halbleiters, also von einem Photon-Gas der Temperatur erfüllt, die auch das e-Gas, das h-Gas und das Phonon-Gas haben. In diesem Fall gilt analog zu (6)

$$\mu_{\text{Photon}} = 0. \quad (8)$$

Die Begründung hierfür ist dieselbe, die wir für das Phonon-Gas angeführt haben. Die chemische Spannung der Reaktion (2) ist dann dieselbe wie die der Reaktion (3), nämlich $\mu_e + \mu_h$, so daß die Beziehungen (7) auch zutreffen, wenn die e-h-Rekombination oder die e-h-Generation mittels Photonen erfolgt. Dennoch gibt es in diesem Fall einen wichtigen Unterschied zu dem, in dem Phononen die Reaktionspartner von e und h sind: Die Photonenergien sind, im Gegensatz zu den Phononenergien

nach oben unbeschränkt; das hat, wie wir schon sagten, zur Folge, daß zwar 1-Photon-Prozesse möglich sind, nicht aber 1-Phonon-Prozesse, und das bedeutet, daß die e-h-Rekombinationsreaktion unter Aussendung eines Photons einen sehr kleinen Reaktionswiderstand hat (während ihr Widerstand für den Fall der Aussendung *mehrerer* Photonen oder mehrerer Phononen groß ist). Die e-h-Generationsreaktion hat aus demselben Grund einen hohen Reaktionswiderstand, denn im Photon-Gas des Halbleiters, das ja die Temperatur des Halbleiters hat, gibt es so gut wie keine Photonen der Energie $\Delta e_0 \cdot \tau \approx 1 \text{ eV}$. Die bei der Rekombination emittierten Photonen höherer Energie werden entweder abgestrahlt oder vom Halbleiter absorbiert und damit in Phononen und Photonen kleinerer Energie umgewandelt.

4. Das elektrochemische Gleichgewicht des Feldeffekt-Transistors

Für die Reaktion (4) wirken, dank der Tatsache, daß das e-Gas wie auch das h-Gas Ladung tragen, sowohl die chemische Spannung $\Delta\mu$ als auch die elektrische Spannung $\Delta\Phi$ als Triebkräfte. Diese beiden Triebkräfte lassen sich jedoch zu einer einzigen, der elektrochemischen Spannung

$$\Delta\eta = \Delta\mu + zF \Delta\Phi \quad (9)$$

zusammenfassen, wobei für das e-Gas $z = -1$ und für das h-Gas $z = +1$ ist. Hat also η_e an zwei verschiedenen Orten r und r' innerhalb des Halbleiters unterschiedliche Werte, so hat das einen e-Strom zur Folge, der durch die elektrochemische Spannung $\Delta_{rr'}\eta_e = \eta_e(r) - \eta_e(r')$ und den Widerstand für Elektronentransport, oder wie wir kurz sagen wollen, den e-Widerstand zwischen diesen beiden Orten bestimmt ist. Entsprechend ist $\Delta_{rr'}\eta_h = \eta_h(r) - \eta_h(r')$ die elektrochemische Spannung, die zusammen mit dem h-Widerstand zwischen r und r' den h-Strom bestimmt. *Elektrochemisches Gleichgewicht* liegt vor, wenn $\Delta_{rr'}\eta_e = \Delta_{rr'}\eta_h = 0$, wenn also die chemischen Spannungen und die elektrische Spannung sich gegenseitig aufheben, d.h. wenn

$$\begin{aligned} \mu_e(r) - \mu_e(r') &= -[\mu_h(r) - \mu_h(r')] \\ &= F[\Phi(r) - \Phi(r')]. \end{aligned} \quad (10)$$

Wir betrachten nun zwei unterschiedliche Fälle, in denen die Beziehung (10) ausgenutzt wird. Im ersten wird eine *elektrische* Spannung von außen an einen Halbleiter angelegt. Als Folge entsteht im Halbleiter im elektrochemischen Gleichgewicht eine chemische

Spannung. Im zweiten Fall wird umgekehrt eine *chemische* Spannung zwischen zwei getrennten Gebieten eines Halbleiters vorgegeben, was zur Folge hat, daß der Halbleiter mit einer elektrischen Spannung reagiert. Der erste Fall liegt beim Feldeffekt-Transistor, der zweite beim p-n-Übergang vor.

Zur Erläuterung des ersten Falls, nämlich der Vorgabe einer *elektrischen* Spannung, betrachten wir einen homogenen Halbleiter zwischen zwei Kondensatorplatten, die über eine Batterie verbunden

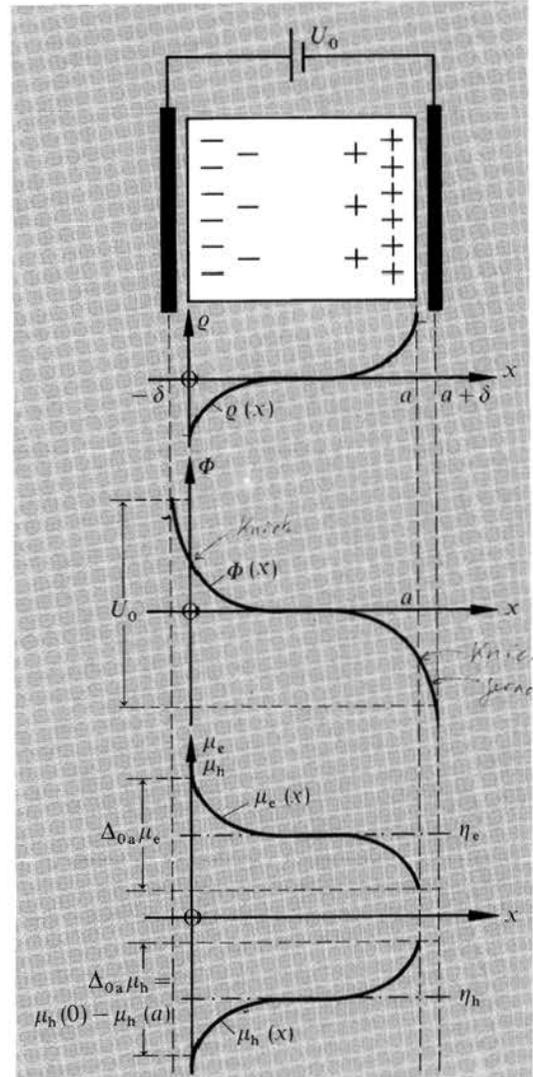


Abb. 2 Verlauf der Ladungsdichte $q(x)$, des elektrischen Potentials $\Phi(x)$ und der chemischen Potentiale $\mu_e(x)$ und $\mu_h(x)$ von Elektronen und Löchern im elektrochemischen Gleichgewicht einer Modellanordnung des Feldeffekt-Transistors. An den Stellen $x=0$ und $x=a$ erfährt das elektrische Potential $\Phi(x)$ einen Knick, da ε dort vom Wert $\varepsilon=1$ auf den Wert im Halbleiter springt.

sind. Die Kondensatorplatten mögen aus dem gleichen Metall bestehen, so daß das chemische Potential der Elektronen in ihnen gleich ist. Die EMK der Batterie ist dann gleich der elektrischen Spannung U_0 zwischen den Platten (Abb. 2). Der Halbleiter soll mit den Kondensatorplatten nicht in Kontakt stehen, sondern durch einen isolierenden Spalt von diesen getrennt sein, so daß kein Strom fließt. Dann bildet sich ein elektrochemischer Gleichgewichtszustand im Halbleiter aus. Wie dieser aussieht, läßt sich durch Kombination einfacher physikalischer Anschauung mit den Regeln über elektrische, chemische und thermische Gleichgewichte erschließen. Da im Halbleiter elektrochemisches Gleichgewicht herrscht, ist

$$\begin{aligned}\eta_e(x) &= \mu_e(x) - F\Phi(x) = \text{const.}, \\ \eta_h(x) &= \mu_h(x) + F\Phi(x) = \text{const.}\end{aligned}\quad (11)$$

Da außerdem Gleichgewicht hinsichtlich der Reaktionen (1) bis (3) herrscht, gilt die Gleichgewichtsbeziehung (7) an jeder Stelle x , d. h.

$$\begin{aligned}\mu_e(x) + \mu_h(x) &= \mu_e(x) - F\Phi(x) + \mu_h(x) + F\Phi(x) \\ &= \eta_e(x) + \eta_h(x) = 0.\end{aligned}\quad (12)$$

Die Werte von η_e und η_h sind also entgegengesetzt gleich. Dasselbe gilt auch für $\mu_e(x)$ und $\mu_h(x)$, allerdings mit dem Unterschied, daß sie nicht konstant sind, sondern von x abhängen. Wie (11) zeigt, ist der x -Verlauf von $\mu_e(x)$ – von einer Konstante abgesehen – identisch mit dem von $F\Phi(x)$, während $\mu_h(x)$ an jeder Stelle x gerade entgegengesetztes Vorzeichen hat wie $\mu_e(x)$. Wie sieht nun das elektrische Potential $\Phi(x)$ als Funktion von x aus? Da e-Gas und h-Gas zusammen ein Gemisch zweier entgegengesetzt geladener Gase bilden, bewirkt die angelegte Spannung U_0 eine Verschiebung der beiden Gase gegeneinander. Dadurch wird der Innenbereich des Halbleiters gegen das angelegte elektrische Feld abgeschirmt (Abb. 2). Das negativ geladene e-Gas wird nach links, d. h. zur Seite der höheren Φ -Werte hin verdichtet, das positiv geladene h-Gas entsprechend zur rechten Seite. Die Verdichtung ist ähnlich der eines Gases im homogenen Schwerefeld nur mit dem Unterschied, daß das elektrische Feld dabei zum Innern des Halbleiters hin abgebaut wird. Das macht den Verlauf der Ladungsverteilung $q(x)$ und des elektrischen Potentials $\Phi(x)$, die beide durch die *Poisson-Gleichung* $d^2\Phi/dx^2 = -q/\epsilon_0\epsilon$ miteinander verknüpft sind, unmittelbar plausibel. Mit $\Phi(x)$ ist wegen

$$\mu_e(x) = F\Phi(x) + \text{const.} \quad \text{bzw.}$$

$$\mu_h(x) = -F\Phi(x) + \text{const.}$$

auch der Verlauf der chemischen Potentiale $\mu_e(x)$ und $\mu_h(x)$ gegeben. Damit sind auch die chemischen

Spannungen zwischen unterschiedlichen Orten x und x' bekannt. Was diese Überlegung nicht liefert, sind die Werte von μ_e und μ_h selbst und damit auch nicht die Abstände der μ_e - und μ_h -Kurven ebenso wie die der η_e - und η_h -Kurven von der Null-Linie. Verwendet man die thermodynamischen Formeln der Gase, so lassen sich auch die Absolutwerte der chemischen Potentiale und damit diese Abstände berechnen, doch wollen wir darauf hier nicht eingehen.

Gegenüber der linken, positiv geladenen Platte des Kondensators befindet sich im Halbleiter eine negative Raumladungsschicht. Entsprechend bildet sich gegenüber der rechten, negativ geladenen Kondensatorplatte eine positive Raumladungsschicht. In der linken Raumladungsschicht ist der Halbleiter gegenüber der neutralen Mitte mit e-Gas angereichert und mit h-Gas verarmt. Umgekehrt ist er rechts mit h-Gas angereichert und mit e-Gas verarmt. Nun bestimmen die Mengendichte \hat{n}_e des e-Gases, also die Elektronenkonzentration im Leitungsband, wie auch die Dichte \hat{n}_h des h-Gases, also die Löcherkonzentration im Valenzband, zusammen mit den für den Halbleiter charakteristischen e- und h-Beweglichkeiten die Leitfähigkeit eines Halbleiters. Demgemäß bedeutet die Änderung der Dichten \hat{n}_e und \hat{n}_h gegenüber ihren Werten im raumladungsfreien Zustand eine Veränderung der Leitfähigkeit des Halbleiters in den Raumladungsgebieten. Man kann diese Änderung dadurch deutlich machen, daß man eine gegenüber U_0 kleine Spannung an die linke oder rechte Hälfte des Halbleiters senkrecht zur Zeichenebene der Abb. 2 anlegt, und den senkrecht zur Zeichenebene fließenden Strom mißt. Da sein Wert von der Leitfähigkeit in der Raumladungsschicht abhängt, ist er von der Spannung U_0 zwischen den Kondensatorplatten abhängig. Das ist das Prinzip des Feldeffekt-Transistors.

5. Weitere elektrochemische Gleichgewichte: p-n-Übergang und Schottky-Kontakt

Wir betrachten nun den Fall, daß die chemische Spannung des e-Gases zwischen verschiedenen Orten des Halbleiters vorgegeben wird und daß dasselbe für das h-Gas geschieht. Im elektrochemischen Gleichgewicht wird dann gemäß (10) eine elektrische Spannung zwischen diesen Orten erzeugt. Die Vorgabe der chemischen Spannung erfolgt dadurch, daß der Halbleiter aus zwei unterschiedlichen Stücken besteht. In dem einen Stück, einem n-Halbleiter, hat die Mengendichte (Konzentration) \hat{n}_e des e-Gases

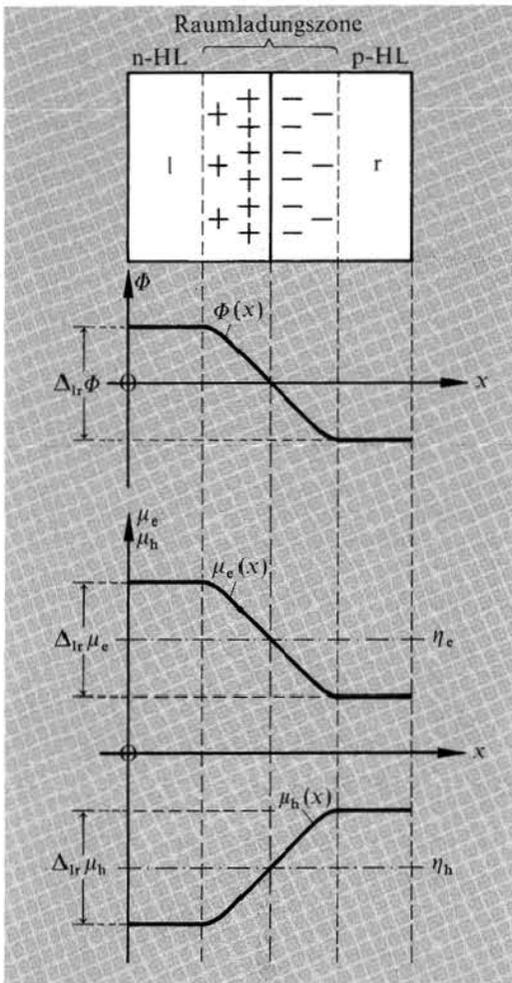


Abb. 3 Verlauf des elektrischen Potentials $\Phi(x)$ und der chemischen Potentiale $\mu_e(x)$ und $\mu_h(x)$ im p-n-Übergang

einen großen Wert, die Mengendichte \hat{n}_h des h-Gases dagegen einen sehr kleinen. Im anderen Stück, dem p-Halbleiter, ist es gerade umgekehrt. Nun hängt das chemische Potential eines Gases (bei konstanter Temperatur) monoton, genauer logarithmisch von der Mengendichte \hat{n} ab [s. G. Job „Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben“], so daß ein größerer Wert von \hat{n}_e auch mit einem größeren Wert von μ_e verknüpft ist. Dasselbe gilt natürlich für die Beziehung zwischen \hat{n}_h und μ_h . Da die Reaktion (3) im Gleichgewicht (7) ist und elektrochemisches Gleichgewicht (11) herrscht, resultiert die in Abb. 3 schematisch dargestellte Situation: Die chemische Spannung $\Delta_{lr}\mu_e$ hat eine elektrische Spannung $\Delta_{lr}\Phi = (\Delta_{lr}\mu_e)/F$ zur Folge. Der Abstand der μ_e - und μ_h -Kurven und damit auch der Abstand der η_e - und

η_h -Kurven von der Null-Linie ist dabei, wie in Abb. 2, willkürlich gewählt.

Es bleibt noch die Frage, warum das e-Gas, obwohl sein chemisches Potential μ_e im n-Halbleiter einen höheren Wert hat als im p-Halbleiter, nicht der daraus resultierenden chemischen Spannung $\Delta_{lr}\mu_e$ folgend in den p-Halbleiter überströmt und so diese Spannung abbaut. Das h-Gas wirft natürlich dieselbe Frage auf. Die Antwort kann nur heißen: Weil ein Gleichgewicht dem entgegensteht. Die Frage läßt sich auch so wenden: Welches Gleichgewicht bewirkt, daß in einem n-Halbleiter (p-Halbleiter) die Mengendichte \hat{n}_e des e-Gases einen großen (kleinen), die Mengendichte \hat{n}_h des h-Gases dagegen einen kleinen (großen) Wert hat? Daß es hierbei um ein Gleichgewicht geht, steht außer Frage, denn das e-Gas wie auch das h-Gas sind in ihrer Menge durch Reaktionen veränderbar. Nun ist unmittelbar evident, daß ein Überschuß von e-Gas über das h-Gas eine negative Ladung des Halbleiters zur Folge hätte, was offensichtlich der Beobachtung widerspricht. Neben dem e-Gas und dem h-Gas muß daher ein dritter geladener Partner im Spiel sein, der die Ladungsneutralität garantiert. Gleichzeitig kann dieser dritte Partner aber sowohl mit dem e-Gas als auch mit dem h-Gas reagieren. Der fragliche Partner, wie auch das Gleichgewicht, um das es hier geht, wird offenbar, wenn man sich vergegenwärtigt, wie aus einem halbleitenden Material ein n-Halbleiter oder ein p-Halbleiter gemacht wird. Das geschieht so, daß dem Material, etwa Silizium, ein Element der 5. Gruppe des Periodensystems (P, As, Sb) oder ein Element der 3. Gruppe (Al, Ga, In) zugegeben wird. Die Atome des zugesetzten Stoffs bilden Störstellen im Si-Gitter, die im ersten Fall *Donator*-, im zweiten *Akzeptor*-Störstellen genannt werden. Ihre Namen haben sie aus der Anschauung, wonach diese Störstellen Elektronen an das Leitungsband abgeben oder vom Valenzband aufnehmen können (Abb. 4). Wir beschreiben das folgendermaßen: Die Anwesenheit von Donator-Störstellen in einem Halbleiter bewirkt, daß außer dem e- und h-Gas des halbleitenden Materials ein zweites h-Gas existiert, dessen „Teilchen“ die Löcher in den Schalen der Donatoratome sind. Wir nennen dieses zweite h-Gas das h_{st} -Gas (h_{st} = Störstellen-Loch) des n-Halbleiters. Analog geben Akzeptor-Störstellen in einem Halbleiter Anlaß zu einem zweiten e-Gas, das wir das e_{st} -Gas des p-Halbleiters nennen.

Das h_{st} -Gas (e_{st} -Gas) eines dotierten Halbleiters unterscheidet sich vom h-Gas der Löcher des Valenzbands (vom e-Gas der Elektronen des Leitungsbands) in zwei wichtigen Eigenschaften: 1. Die

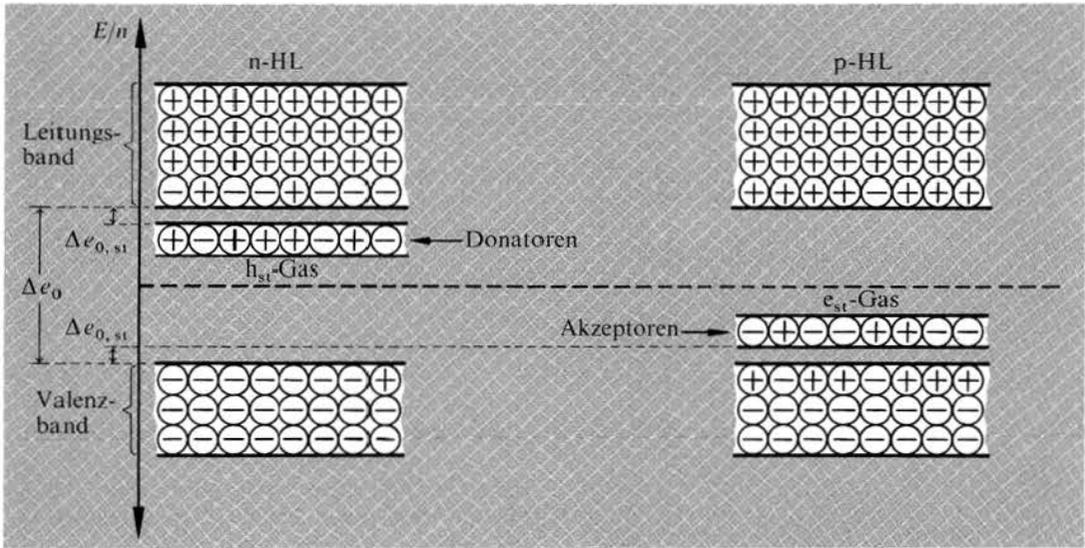


Abb. 4 Bildhafte Darstellung eines n- und eines p-Halbleiters

Mindestenergie $\Delta e_{0, st} \cdot \tau$, die notwendig ist, um ein e-h_{st}-Paar (h-e_{st}-Paar) zu erzeugen, ist wesentlich kleiner als die zur Erzeugung eines e-h-Paares notwendige Mindestenergie $\Delta e_0 \cdot \tau$; 2. die Beweglichkeit des h_{st}-Gases wie auch des e_{st}-Gases ist so klein, daß diese beiden Gase zur elektrischen Leitfähigkeit des Halbleiters nicht beitragen. Ein n-Halbleiter enthält also nicht nur ein e- und ein h-Gas, sondern überdies noch ein h_{st}-Gas. Überall wo Ladungsneutralität herrscht, ist $\hat{n}_e = \hat{n}_h + \hat{n}_{h_{st}}$. Das h_{st}-Gas kann sowohl mit dem e-Gas als auch mit dem h-Gas reagieren gemäß



Diese Reaktionen, in denen die Phononen auch durch Photonen ersetzt werden können, treten ergänzend zu den Reaktionen (2), (3) hinzu. Im Gleichgewicht der Reaktionen (3) und (13) gelten somit die Beziehungen

$$\mu_e + \mu_h = 0, \quad \mu_e + \mu_{h_{st}} = 0, \quad \mu_h = \mu_{h_{st}}.$$

Für uns sind die zweite und dritte dieser Beziehungen von Bedeutung, da sie das gesuchte, die Dichten \hat{n}_e und \hat{n}_h bestimmende Gleichgewicht beschreiben. Sie besagen, daß der Wert von μ_e um so größer, der von μ_h aber um so kleiner ist, je kleiner der Wert von $\mu_{h_{st}}$ ist. Nun sind aber, dank der ersten der genannten Eigenschaften des h_{st}-Gases, die Werte von $\mu_{h_{st}}$ bei gleicher Mengendichte kleiner als die von μ_h , so daß um $\mu_h = \mu_{h_{st}}$ zu befriedigen, die Dichte $\hat{n}_{h_{st}}$ viel größer sein muß als \hat{n}_h . Tatsächlich liegen die Verhältnisse so, daß $\hat{n}_e \approx \hat{n}_{h_{st}}$, so daß im n-Halbleiter

das h-Gas nur eine vernachlässigbare Rolle spielt. Entsprechendes gilt für das e-Gas im p-Halbleiter. Die letzten beiden Gleichgewichte in (14) sind also die Ursache dafür, daß μ_e im n-Halbleiter einen großen, μ_h dagegen einen kleinen Wert hat. In p-Halbleitern ist es entsprechend umgekehrt.

Eine weitere Anordnung, die mit der Abb. 3 vergleichbar ist, stellt der *Schottky-Kontakt* dar. In ihm wird die linke Seite der Anordnung in Abb. 3 durch ein Metall realisiert, nur die rechte ist ein Halbleiter (Abb. 5). Das Metall wird dabei so gewählt, daß das chemische Potential μ_e in ihm einen kleineren Wert hat als im Halbleiter. Auch im Metall gibt es ein e-Gas, aber dieses ist „entartet“ und nicht mehr, wie im Halbleiter, als ideales Gas beschreibbar. Wir verzichten deshalb auf eine detailliertere Behandlung des Metalls, betonen aber, daß die Größen und Begriffe, die wir hier zur Beschreibung des Halbleiters verwendet haben, – also e-Gas, h-Gas, μ_e , μ_h , η_e , η_h , μ_{Phonon} , ... Reaktionen, elektrisches, chemisches, ... Gleichgewicht etc. – ebenso auch für die Beschreibung eines Metalls geeignet sind. Die Art der grafischen Darstellungen, die wir bisher benutzt haben, kann deshalb auch im Fall des *Schottky-Kontakts* angewandt werden.

Der Zusammenhang von μ_e mit \hat{n}_e und von μ_h mit \hat{n}_h ist, wie gesagt, im Metall ganz anders als im Halbleiter. Demselben Wert von μ_e im Metall und im Halbleiter entspricht im Halbleiter eine viel kleinere Mengendichte \hat{n}_e des e-Gases, also der Leitungselektronen, als im Metall. Wenn also auch $\mu_e(x)$ und $\mu_h(x)$, wie in Abb. 5 die Grenzfläche

6. Halbleiter-Dioden

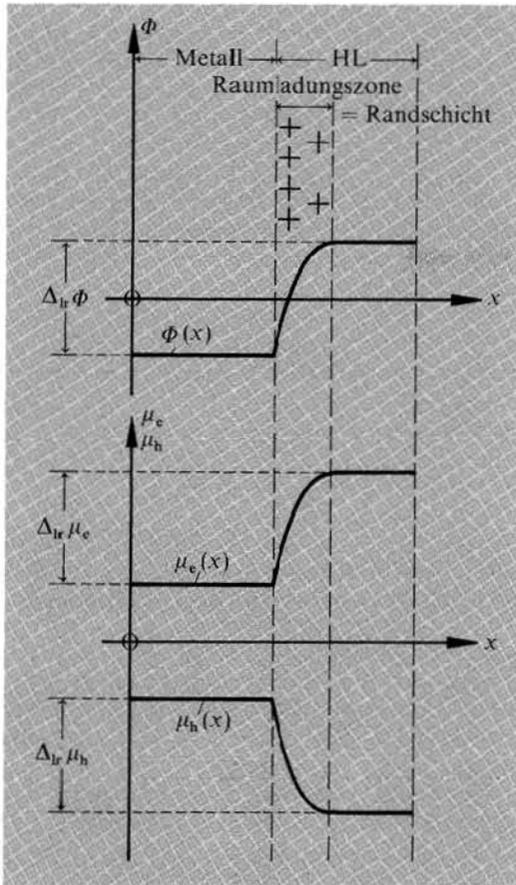


Abb. 5 Verlauf des elektrischen Potentials $\Phi(x)$ sowie der chemischen Potentiale $\mu_e(x)$ der Elektronen und $\mu_h(x)$ der Löcher im Schottky-Kontakt

Metall-Halbleiter stetig durchsetzen, so findet doch an der Grenzfläche ein Sprung in der Dichte \hat{n}_e des e-Gases von im allgemeinen vielen Größenordnungen statt. Da in Abb. 5 $\mu_e(x)$ am Halbleiterinnern kleiner ist als im Halbleiterinnern, nimmt die Mengendichte \hat{n}_e vom Halbleiterinnern zum Rand hin ab. Zum Metall hin herrscht im Halbleiter eine e-Verarmungsrandschicht. Wegen $\mu_e + \mu_h = 0$ bedeutet das gleichzeitig eine h-Anreicherungsrandschicht. Der Raumladungsdichte

$$\rho(x) = F(\hat{n}_h + \hat{n}_{h_M} - \hat{n}_e)$$

entspricht gemäß der Poisson-Gleichung

$$d^2 \Phi / dx^2 = -\rho / \epsilon_0 \epsilon$$

ein gekrümmter Verlauf des elektrischen Potentials $\Phi(x)$. An der Grenzfläche hat $\Phi(x)$ einen Knick, weil die Ladung im Metall, die entgegengesetzt gleich ist der im Halbleiter, praktisch eine Flächenladung ist.

Die praktische Bedeutung von p-n-Übergang und Schottky-Kontakt liegt vor allem in ihrer Eigenschaft, von der Stromrichtung abhängige Widerstände, also Dioden zu sein. Um die physikalischen Ursachen dieser Eigenschaft zu verstehen, machen wir uns zunächst klar, wie bei elektrischem Stromfluß die verschiedenen Ströme, nämlich der Ladungsstrom I_Q sowie die Mengenströme I_{n_e} und I_{n_h} fließen. In Abb. 6, in der ein p-n-Übergang in einen Stromkreis geschaltet ist, sind der elektrische Strom I_Q sowie die Mengenströme I_{n_e} der Elektronen und I_{n_h} der Löcher eingezeichnet. Die beiden Fälle (a) und (b) unterscheiden sich nur durch die Richtung des Stroms I_Q , also im Vorzeichen der angelegten elektrochemischen Spannung $\Delta \eta_e$ des e-Gases. Während der Strom I_Q wegen der Ladungserhaltung die ganze Anordnung durchfließt, gibt es für den im n-Halbleiter praktisch allein fließenden Mengenstrom I_{n_e} wie auch für den im p-Halbleiter praktisch allein fließenden Mengenstrom I_{n_h} Stellen, an denen sie verschwinden und erzeugt werden. Wie Abb. 6 erkennen läßt, sind das die Raumladungszonen I, II, III. In diesen Zonen versickern oder entstehen die Ströme I_{n_e} , I_{n_h} und $I_{n_{eM}}$, wobei e_M für das e-Gas im Metall der Kontakte und der Zuleitungen steht. Dieses Versickern oder Entstehen der Mengenströme ist aber gleichbedeutend damit, daß dort Reaktionen ablaufen, nämlich die Reaktionen (1), (2), (3). Man erkennt, daß bei Stromumkehr, also beim Übergang von (a) nach (b), jede dieser Reaktionen durch ihre Umkehrung ersetzt wird.

Der Widerstand des zwischen den beiden Kontakten befindlichen Stücks des Stromkreises setzt sich nun additiv aus den folgenden Widerständen zusammen:

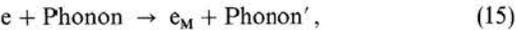
1. Dem Reaktionswiderstand der e- e_M -Umwandlung in II,
2. dem Ohmschen Widerstand im Innern des n-Halbleiters,
3. dem Reaktionswiderstand der e-h-Erzeugung oder -Vernichtung in I,
4. dem Ohmschen Widerstand im Innern des p-Halbleiters,
5. dem Reaktionswiderstand der h- h_M -Umwandlung in III.

Da die Summe dieser Widerstände, wie die Beobachtung zeigt, sich bei Stromumkehr ändert, oft um viele Zehnerpotenzen, bleibt nur der Schluß, daß mindestens einer der genannten Teilwiderstände eine starke Unsymmetrie gegen Umkehr zeigen muß. Erfahrungsgemäß kommen Ohmsche Widerstände dafür nicht in Betracht, so daß nur die Reaktions-

widerstände für die Gleichrichterwirkung des p-n-Übergangs verantwortlich sein können.

Wir erinnern uns nun des sehr unterschiedlichen Reaktionswiderstands für e-h-Vernichtung und e-h-Erzeugung, der dadurch bedingt ist, daß die e-h-Vernichtung unter gleichzeitiger Erzeugung eines einzigen (ca. 1 eV-) Photons pro e-h-Teilchenpaars vor sich gehen kann, während die e-h-Erzeugung in Ermangelung energiereicher Photonen nur mit Hilfe vieler Phononen kleiner Energie pro e-h-Teilchenpaar vor sich gehen kann. Damit liegt eine Erklärung der Gleichrichterwirkung des p-n-Übergangs auf der Hand: Ist der Strom so gerichtet, daß in der Zone I e-h-Vernichtung und damit Photon-Erzeugung stattfindet, so ist der Widerstand klein, findet dagegen e-h-Erzeugung statt, ist der Widerstand groß. Bei dieser Stromrichtung sperrt der p-n-Übergang bei angelegter Spannung $\Delta\eta_e$ also den Stromfluß. Wird der p-n-Übergang dagegen in Durchlaßrichtung betrieben, so sendet er gleichzeitig Photonen der Energie $(\Delta e_0 - \Delta e_{0, \text{st}})\tau$ aus. Er wirkt dann als Photo-Diode. Daß man diese Lumineszenzstrahlung bei den meisten Halbleitern nicht sieht, liegt daran, daß sie bei diesen im Infrarotbereich liegt.

Dieser Erklärung der Gleichrichterwirkung des p-n-Übergangs läuft die Erklärung der Gleichrichterwirkung der Kontakte II und III parallel, falls sie *Schottky-Kontakte* bilden. Im Metall des Kontakts zum Halbleiter bei II möge μ_e einen sehr kleinen Wert haben. Gemäß Abb. 5 ist dann auch μ_e im n-Halbleiter an der Grenzfläche zum Metall klein. Damit hat \hat{n}_e dort einen kleinen Wert. Die e- e_M -Umwandlung in Abb. 6a ist die Reaktion



d.h. die Vernichtung eines „Teilchens“ des e-Gases im Halbleiter und die Erzeugung eines „Teilchens“ des e_M -Gases im Metall. Diese Reaktion hat einen kleinen Widerstand, weil die für sie notwendige Minimalenergie praktisch Null ist (denn im Metall können e_M -Teilchen aller möglichen Energien erzeugt werden). Die Umkehrung der Reaktion (15), also die e_M -e-Umwandlung bei II in Abb. 6b bedeutet dagegen die Vernichtung eines Elektrons (e_M) im Metall und die Erzeugung eines Elektrons (e) im Halbleiter. Diese Reaktion erfordert aber, da für die e-Teilchen nur Energiewerte in Betracht kommen, die im Leitungsband des Halbleiters liegen, eine von Null verschiedene Mindestenergie. Diese kann von einem einzigen Phonon weder aufgebracht noch aufgenommen werden, so daß dazu mehrere Phononen simultan mitwirken müssen. Die Umkehrreaktion von (15) hat deshalb einen großen Widerstand. Hat das chemische Potential μ_{eM} des

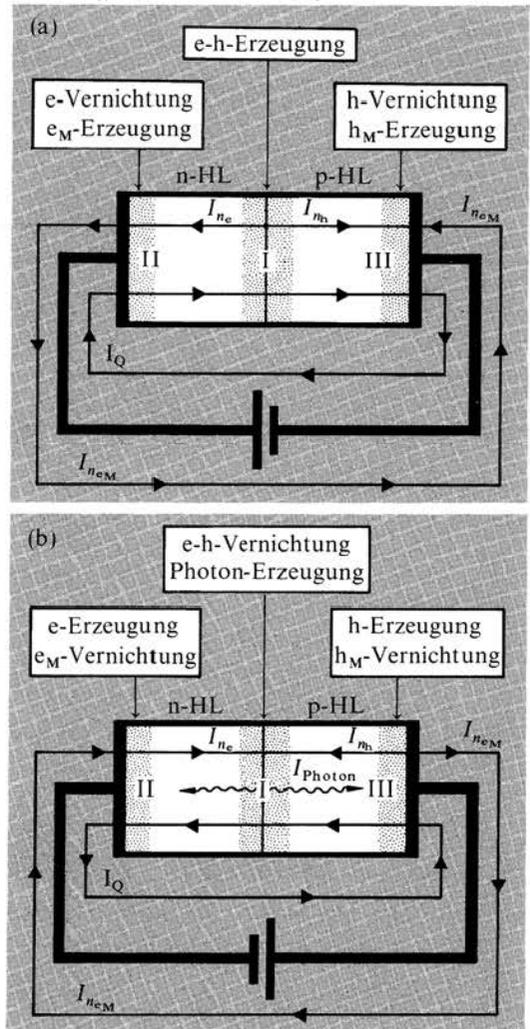


Abb. 6 Zur Gleichrichterwirkung von p-n-Übergang und Schottky-Kontakt

e_M -Gases im Metall bei II einen kleinen Wert, so stellt der Übergang Metall-Halbleiter einen gleichrichtenden Kontakt, einen *Schottky-Kontakt* dar. Abb. 6a gibt die Flußrichtung, Abb. 6b die Sperrrichtung dieses Kontakt-Gleichrichters an.

Ist das chemische Potential μ_{eM} der Elektronen im Metall bei II größer als im angrenzenden Halbleiter, bildet sich im Halbleiter keine e-Verarmungsschicht gegen das Metall aus, sondern eine e-Anreicherungsschicht. Ein derartiges Metall bildet zusammen mit einem n-Halbleiter keinen Schottky-Kontakt. Da man keine Gleichrichtung beobachtet, sondern das *Ohmsche Gesetz* erhält, spricht man in diesem Fall von einem „*Ohmschen Kontakt*“.

Der Kontakt bei III verhält sich analog wie der bei II, nur muß alles bei II für Elektronen Gesagte bei III auf Löcher umformuliert werden. Dementsprechend bildet ein Metall zusammen mit einem p-Halbleiter einen *Schottky-Kontakt*, wenn μ_h im Metall kleiner ist als im Innern des p-Halbleiters. Dem Stromfluß der Abb. 6a entspricht eine Vernichtung von h-Teilchen, also Löchern im p-Halbleiter und die Erzeugung von h_M -Teilchen, also Löchern im Metall. Auch für diese Reaktion ist der Widerstand klein, so daß die Abb. 6a bezüglich eines Schottky-Kontakts bei III ebenfalls die Flußrichtung anzeigt. Da die Polung in der Abb. 6b die Erzeugung von Löchern in der h-Verarmungsrandschicht des

Schottky-Kontakts bei III erfordert, stellt sie die Sperrichtung dar.

Bilden die Kontakte II und III *Schottky-Kontakte*, so haben sie eine gemeinsame Fluß- und Sperrichtung. Sie ist der jeweiligen Fluß- und Sperrichtung des p-n-Übergangs entgegengesetzt. Bilden die an einem p-n-Übergang angebrachten Metall-Kontakte also *Schottky-Kontakte*, so wirkt die Gleichrichtung der letzteren der Gleichrichterwirkung des p-n-Übergangs entgegen, schwächt diese somit. Der Halbleiter-Technologe ist deshalb bemüht, einen p-n-Gleichrichter nicht mit *Schottky-Kontakten*, sondern stets mit *Ohmschen Kontakten* zu versehen.

Kernreaktionen

1. Kerne und Kernreaktionen

Es gehört heute zum physikalischen Allgemeinwissen, daß ein Atom aus Kern und Elektronenhülle besteht und daß der Kern wiederum aus Z Protonen und N Neutronen zusammengesetzt ist. Z und N sind positive ganze Zahlen. Ihre Summe $Z + N = A$ heißt die Nukleonenzahl (in der älteren Literatur auch die Massenzahl) des Kerns. Die Zahl Z bestimmt gleichzeitig die Ladung des Kerns; sie trägt Z positive Elementarladungen. Damit legt Z auch die Zahl der Hüllenelektronen fest, wenn der Kern zum neutralen Atom vervollständigt wird. Z bestimmt also auch die chemische Natur des Atoms und somit sein herkömmliches Symbol. So ist beispielsweise der aus einem Proton p und einem Neutron n bestehende Kern, also die nukleare „Verbindung“ pn , der Kern des Deuteriums, d.h. des schweren Wasserstoffs, und die Verbindung pne , in der e das Elektron bezeichnet, das Atom des schweren Wasserstoffs. Es wird gewöhnlich mit ${}^2_1\text{H}$ bezeichnet. Die Verbindung p_2n_2 ist nichts anderes als der Kern des „Nuklids“ ${}^4_2\text{He}$ (des α -Teilchens), und $p_2n_2e_2$ ist das Atom dieses Nuklids. Es hat sich eingebürgert, zu schreiben ${}^A_Z[\text{chem. Symbol}]$, wenn man die nukleare „Verbindung“ $p_Zn_Ne_Z = p_Zn_{A-Z}e_Z$ meint.

Wie zwischen den chemischen Elementen und ihren Verbindungen gibt es auch zwischen den nuklearen „Elementen“ und ihren „Verbindungen“ Reaktionen. Die bekanntesten sind:

- (I) α -Zerfall:
 $p_Zn_N \rightarrow p_{Z-2}n_{N-2} + p_2n_2,$
- (II) Kernspaltung:
 $p_Zn_N \rightarrow p_{Z-Z'}n_{N-N'} + p_{Z''}n_{N''-N''} + N''n,$
- (III) Neutroneneinfang:
 $p_Zn_N + n \rightarrow p_{Z+1}n_{N+1},$
- (IV) γ -Emission:
 $(p_Zn_N)^* \rightarrow p_Zn_N + \gamma,$
- (V) β^- -Zerfall:
 $p_Zn_N \rightarrow p_{Z+1}n_{N-1} + e + \bar{\nu},$
 β^+ -Zerfall:
 $p_Zn_N \rightarrow p_{Z-1}n_{N+1} + \bar{e} + \nu,$
 e -Einfang:
 $p_Zn_N + e \rightarrow p_{Z-1}n_{N+1} + \nu.$

Der α -Zerfall kommt nur bei Kernen mit $Z > 82$ vor und auch da keineswegs bei allen. Noch einschränkender sind die Bedingungen für die Spaltungsreaktion (II), insbesondere die spontane, d.h. ohne äußeren Anstoß (etwa durch Neutronen) einsetzende Spaltung. Sie tritt nur auf bei Kernen mit $Z > 90$, und sie verläuft normalerweise so, daß $Z' \approx Z/2$ ist. Der Neutroneneinfang ist auf der Erde eine „künstliche“ Kernreaktion, im Kosmos ist er jedoch für die in Sternen stattfindende Elementsynthese von großer Bedeutung.

Der γ -Zerfall (IV) ist ersichtlich das Analogon der Emission von Licht durch ein angeregtes Atom: Der Kern p_Zn_N geht von einem angeregten Zustand, d.h. einem Zustand mit höherer Energie, der mit $(p_Zn_N)^*$ bezeichnet wird, über in einen Zustand mit kleinerer Energie unter Aussenden eines γ -Quants.

Die unter (V) aufgezählten Reaktionen beschreiben den β -Zerfall. In der ersten dieser Reaktionen sendet ein Kern unter Umwandlung eines Neutrons in ein Proton ein Elektron e und ein Antineutrino $\bar{\nu}$ aus. In der zweiten emittiert er unter Umwandlung eines Protons in ein Neutron ein Antielektron (Positron) \bar{e} und ein Neutrino ν . Im letzten Fall sendet er nur ein Neutrino ν aus und fängt ein e aus der Atomhülle ein (statt ein Antielektron \bar{e} zu emittieren). Vereinfacht geschrieben sind die hierbei auftretenden Reaktionen also die folgenden: Einmal die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton gemäß

$$n \rightarrow p + e + \bar{\nu}. \tag{1}$$

Diese Reaktion läuft nicht nur ab, wenn n ein Neutron in einem Kern ist, sondern auch bei freien Neutronen. Die Umwandlung eines Protons in ein Neutron kann gemäß (V) auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen

$$\begin{aligned} p + e &\rightarrow n + \bar{\nu}, \\ p &\rightarrow n + \bar{e} + \nu. \end{aligned} \tag{2}$$

Diese Reaktionen laufen, wie wir noch sehen werden, „von selbst“ nur ab, wenn p ein Proton in einem Kern ist, nicht dagegen bei freien Protonen. Beide Reaktionen (2) sind in gewissem Sinn Umkehrungen der Reaktion (1). Die direkte Umkehrung von (1) ist indessen die Reaktion

$$p + e + \bar{\nu} \rightarrow n. \tag{3}$$

Daß diese unter den Reaktionen (V) nicht vorkommt, hat einen einfachen physikalischen Grund: Neutrinos und Antineutrinos haben mit den übrigen Elementarteilchen und damit auch mit den von diesen gebildeten Formen der Materie eine so schwache Wechselwirkung, daß in Materie, etwa in Wasserstoff ($pe = H$) mit der Mengendichte 1 mol/

cm^3 ihre mittlere freie Weglänge von der Größenordnung Lichtjahre ist. Im Mittel muß ein Neutrino oder Antineutrino also einen Weg von vielen Lichtjahren zurücklegen, bis es einen Stoß mit einem H-Atom erfährt, der zur Reaktion (3) führt. Infolgedessen ist (3) nur zu beobachten, wenn ein starker Antineutrino-Fluß zur Verfügung steht. Tatsächlich ist die mit (3) eng verwandte Reaktion



im Antineutrino-Fluß eines Kernreaktors nachgewiesen worden (*Chalk River-Experiment*).

Man ist gewöhnt, die angegebenen kernphysikalischen Reaktionen als eine Art Abkürzung für individuelle Zerfalls- oder Stoßvorgänge zu lesen. Das haben wir bisher auch sprachlich ausgenutzt, indem wir, der allgemeinen Gewohnheit folgend, von Kernen und Teilchen wie von greifbaren Objekten sprachen, die in jedem Augenblick an einem bestimmten Ort sind, sich von Ort zu Ort bewegen, stoßen, sich zusammenlagern oder zerfallen. Dieses Bild ist jedoch weder notwendig noch in jedem Fall von Vorteil, ebenso wenig wie es bei der quantitativen Fassung chemischer Reaktionen von Vorteil ist, die elementaren Stoß- oder Zerfallsprozesse, in denen man sich das Geschehen gern kinematisch verdeutlicht, in den Vordergrund zu rücken. Das kinematische Bild verstellt im Gegenteil nur zu leicht die Einsicht in die Einfachheit der thermodynamischen Beschreibung von Reaktionsvorgängen.

Die Reaktionsgleichungen I bis V lassen sich auch als Reaktionen zwischen Stoffen auffassen, die beispielsweise in der Gasphase vorliegen. Die Reaktion I beschreibt dann einen Vorgang, bei dem ein aus den Kernen $p_Z n_N$ bestehendes Gas übergeht in zwei Gase, von denen das eine aus den Kernen $p_{Z-2} n_{N-2}$ besteht, während die Teilchen des zweiten He-Kerne sind. Analog lassen sich die übrigen Reaktionen interpretieren. Vom Standpunkt der meisten irdischen Experimente aus, in denen kernphysikalische Stoffe gewöhnlich in extremer Verdünnung vorliegen, mag diese Sichtweise vielleicht künstlich erscheinen. Es gibt aber vor allem in der Astrophysik durchaus Situationen, in denen die eine oder andere der angegebenen Reaktionen durch diese Sichtweise sogar besser beschrieben wird als unter dem gewohnten Gesichtswinkel des individuellen Stoßes.

Schließlich noch ein Wort zum Stoffbegriff. Ein Stoff ist nicht nur etwas, was sich anfassen oder, wie der Chemiker es gern sieht, als „reine Substanz“ in Flaschen füllen und aufbewahren läßt. Für uns ist alles Stoff, was die physikalische Größe n , also Menge besitzt. Da die Größe n ganzzahlige quanti-

siert ist – wie zum Beispiel auch die elektrische Ladung – treten Stoffe in Quanten auf. Was eine naiv-mechanistische Anschauung gern als „Teilchen“ im Sinn eines sich bewegenden Gegenstands sieht, ist physikalisch nichts anderes als der kleinste (scharfe) Wert der Größe n , nämlich der Wert $\tau = 1,66 \cdot 10^{-24}$ mol [1]. Was wir gewohntermaßen einen Atomkern $p_Z n_N$ nennen, ist demgemäß das elementare Mengenquantum des Stoffs $p_Z n_N$, ebenso wie etwa das Photon das elementare Mengenquantum des Stoffs „Licht“ ist, oder das H_2 -Molekül das elementare Mengenquantum des gasförmigen Wasserstoffs H_2 . Die „chemischen“ Symbole der Kernphysik, wie p , n , e , ν , \dots , sind in diesem Sinne ebenso Stoffsymbole wie die der Chemie. Sie lassen sich auch völlig analog verwenden. So besagt (1), daß 1 mol des Stoffs mit dem Symbol n , dessen Mengenquanten wir Neutronen nennen, übergeht in je 1 mol der Stoffe p , e und $\bar{\nu}$, deren Mengenquanten Proton, Elektron und Antineutrino heißen. Wenn wir uns hier manchmal dennoch der gewohnten Sprechweise bedienen und von Teilchen und Kernen reden, so geschieht das, um der allgemeinen Ausdrucksgewohnheit entgegenzukommen, nicht aber, weil man die Sachverhalte in dem erläuterten Sinne nicht anders (und oft sogar präziser) ausdrücken könnte. Dem Leser sei als Übung empfohlen, diese Übersetzung hin und wieder selbst vorzunehmen.

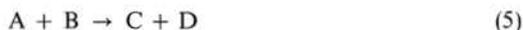
Zusammenfassend können wir feststellen, daß die kernphysikalischen Reaktionen sich ganz nach dem Vorbild der chemischen behandeln lassen.

2. Die Triebkräfte einer Reaktion

Wie in den vorangegangenen Aufsätzen dieses Hefes auseinandergesetzt wurde, läßt sich der Ablauf einer Reaktion auffassen als sei er bewirkt von Triebkräften, die auf die verschiedenen mengenartigen physikalischen Größen einwirken und deren Werte zu ändern suchen. So läßt sich die chemische Spannung $\Delta\mu$, d.h. die Differenz des chemischen Potentials μ , als die an der Größe n , der Menge, angreifende Triebkraft ansehen, die elektrische Spannung $\Delta\Phi$ als die an der Größe Q , der Ladung, angreifende Triebkraft, die „thermische Spannung“, d.h. die Temperaturdifferenz ΔT als die an der Größe S , der Entropie, angreifende Triebkraft, die Geschwindigkeitsdifferenz Δv als die an der Größe P , dem Impuls, angreifende Triebkraft usw. Die aus all diesen Triebkräften resultierende Triebkraft gibt die Richtung an, in der die Reaktion abzulaufen trachtet und in der sie auch abläuft, wenn der

Reaktionswiderstand hinreichend klein ist [s. Falk: Physikalische Vorgänge als Reaktionen].

Was hat aber diese Regel in der Kern- oder Teilchenphysik zu suchen? Von den genannten Triebkräften $\Delta\mu$, $\Delta\Phi$, ΔT , Δv , ... ist in den herkömmlichen Darstellungen der Kernphysik nie die Rede. Man ist vielmehr gewöhnt, daß es bei Teilchenreaktionen vor allem um die Energie geht. Soweit dabei überhaupt eine definite Regel formuliert wird, lautet sie etwa so: Eine Reaktion



kann nur ablaufen, wenn die Schwerpunktsenergie des aus den beiden Teilchen A und B bestehenden Systems (A + B) größer ist als die Summe der Ruhenergien der Teilchen C und D. Die Schwerpunktsenergie des Systems (A + B) setzt sich dabei zusammen aus den Ruhenergien der Teilchen A und B sowie der Summe ihrer kinetischen Energien im Schwerpunktsystem von A und B. Der Spezialfall der Zerfallsreaktion ist in dieser Regel enthalten, wenn man B „Null setzt“, d.h. allen mengenartigen Größen von B den Wert Null gibt. In diesem Fall ist die Schwerpunktsenergie identisch mit der Ruhenergie von A, und die Regel sagt aus, daß der Zerfall von A nur möglich ist, wenn die Ruhenergie von A größer ist als die Summe der Ruhenergien von C und D.

Diese Aussagen folgen daraus, daß bei einer Reaktion wie (5), wenn man sie als Stoßvorgang auffaßt, die für die Reaktion zur Verfügung stehende Energie gerade die Schwerpunktsenergie ist. Ist die Summe der Ruhenergien von C und D also größer als die Schwerpunktsenergie von A und B, so ist die Reaktion (5) nicht möglich. Die genannte Regel liefert zwar eine Bedingung für den Ablauf der Reaktion (5), aber diese Bedingung ist so strukturiert, daß der physikalischen Unsymmetrie zwischen der Reaktion (5) und ihrer Umkehrreaktion durch die Verwendung unterschiedlicher physikalischer Größen von linker und rechter Seite der Reaktionsgleichung Rechnung getragen wird. Auf der einen Seite ist es die Schwerpunktsenergie, auf der anderen die gesamte Ruhenergie (also der Minimalwert, den die Schwerpunktsenergie annehmen kann). Die Regel läßt deshalb nicht erkennen, ob sich die Triebkraft der Reaktion durch den Wert einer einzigen physikalischen Größe angeben läßt und ob aus diesem Wert zu schließen ist, in welcher Richtung die Reaktion abläuft (vorausgesetzt natürlich, daß der Reaktionswiderstand klein genug ist, um den Ablauf überhaupt zuzulassen).

Wenn es um eine Größe geht, deren Wert festlegt, daß bei geeignetem Reaktionswiderstand eine Reak-

tion wie (5) zwar abläuft, nicht aber ihre Umkehrung, so hat es nicht viel Sinn, bei den mechanischen Stoßinvarianten zu suchen. Tatsächlich spielen auch in der Kernphysik dieselben Größen die Rolle von Triebkräften, die bei allen Reaktionen entscheidend sind, gleichgültig ob es um chemische Umsetzungen oder als Reaktionen beschreibbare physikalische Vorgänge geht: Es sind das die „Spannungen“ $\Delta\mu$, $\Delta\Phi$, ΔT , Δv , ... zwischen den Stoffen oder Stoffkombinationen der linken und rechten Seite einer Reaktionsgleichung. Besonders wichtig und stets von Bedeutung ist dabei die chemische Spannung $\Delta\mu$. Sie ist de facto alleinbestimmend bei Kern- und Teilchenreaktionen, die in Sternen ablaufen. Neben $\Delta\mu$ ist als zweite Triebkraft noch die Geschwindigkeitsdifferenz Δv von Bedeutung, wenn die Reaktion, wie auf der Erde gewohnt, mit Hilfe hochbeschleunigter Teilchenströme realisiert wird. Wir beschränken uns hier auf die Fälle, in denen die chemische Spannung $\Delta\mu$ die einzige Triebkraft ist. Das bedeutet, daß wir vornehmlich Kernreaktionen in Sternen betrachten.

3. Die chemische Spannung zwischen den durch eine Kernreaktion verbundenen Stoffen

Um übersichtlich und kontrollierbar vorzugehen, machen wir von der physikalischen legitimen Methode des Gedankenexperiments Gebrauch. Wir denken uns ein Gas von Neutronen, kurz n-Gas genannt, das in einem Raumgebiet eingeschlossen ist, dessen Volumen V durch einen verschieblichen Kolben verändert werden kann und dessen Wände mittels eines Wärmereservoirs auf einer vorgegebenen Temperatur T gehalten werden (Abb. 1). Da das n-Gas gemäß der Reaktion (1) in ein p-Gas, ein e-Gas und $\bar{\nu}$ -Gas übergehen kann, seien die Wände

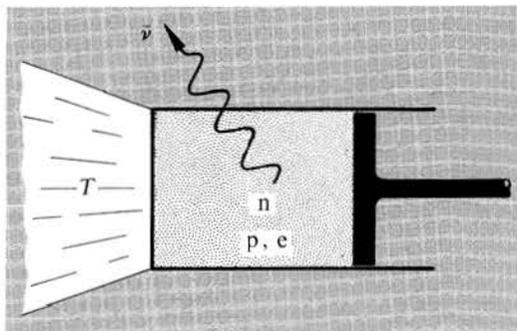


Abb. 1 Gedankenexperiment zur Reaktion (1)

des Raumbereichs nicht nur für Neutronen undurchlässig, sondern auch für Protonen und Elektronen. Für Neutrinos und Antineutrinos seien die Wände dagegen durchlässig, so daß diese „Stoffe“, wenn sie entstehen, aus dem Volumen V entweichen können und eventuell erst durch die Wände eines viel größeren Volumens in ihrer Ausbreitung begrenzt werden. Wir nehmen ferner an, daß wir den Reaktionswiderstand der Reaktion (1) nach Belieben verkleinern oder vergrößern, den Ablauf der Reaktion also ein- und ausschalten können. Bis auf die letzte Annahme der willkürlichen Veränderbarkeit des Reaktionswiderstands sind die Annahmen des durch die Abb. 1 dargestellten Gedankenexperiments keineswegs unrealistisch. Im Innern von Sternen wie etwa unserer Sonne sind die Bedingungen des Gedankenexperiments ziemlich gut ben dort so gut wie eingeschlossen, während Neutrinos dank ihrer geringen Wechselwirkung mit der übrigen Materie aus dem Innern des Sterns so gut wie ungehindert entweichen können.

Die Anordnung der Abb. 1 macht übrigens ohne weitere Erklärung deutlich, daß die Reaktion (1) nach denselben Regeln beschrieben werden kann wie eine gewöhnliche chemische Reaktion. Damit (1) in der angegebenen Richtung (des n -Zerfalls) abläuft, ist also notwendig, daß

$$\mu_n > \mu_p + \mu_e + \mu_\nu, \quad (6)$$

oder anders ausgedrückt, daß die chemische Spannung der Reaktion (1)

$$\Delta_{(1)}\mu = \mu_n - \mu_p - \mu_e - \mu_\nu > 0. \quad (7)$$

Dürfen die Gase als „ideal“ behandelt werden, so ist ihr chemisches Potential μ_j – der Index j steht für n , p , e sowie auch andere nukleare Stoffe – als Funktion der Temperatur T und der Mengendichte $\hat{n}_j = n_j/V$ des Gases j gegeben durch

$$\mu_j(T, \hat{n}_j) = e_{j0} + RT \ln \left(\frac{\hat{n}_j}{\hat{n}_j^*(T)} \right). \quad (8)$$

Die Größe e_{j0} ist die Energie pro Menge des Gases j bei $T = 0$, d. h.

$$e_{j0} = \frac{E_j(T=0)}{n_j} = \frac{m_j c^2}{n_j} = M_j c^2, \quad (9)$$

worin m_j die (gesamte!) Masse des Gases und c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen. $M_j = m_j/n_j$ ist demgemäß die Masse pro Menge des Gases. Herkömmlich wird M_j die „Molekularmasse“ oder die „Teilchenmasse“ des Gases genannt, aber man sollte beachten, daß es sich nicht um eine Größe mit der Einheit kg handelt, sondern um eine Größe mit

der Einheit kg/mol . Analog ist e_{j0} genau genommen nicht die „Ruhenergie der Teilchen“ des Gases, sondern eine das Gas kennzeichnende Größe mit der Einheit $\text{J/mol} = G$ (= Gibbs). Gl. (8) gibt den Absolutwert des chemischen Potentials eines Stoffes an, wenn dieser in der Gasphase vorliegt. Von besonderer Bedeutung ist deshalb die Bezugsdichte $\hat{n}_j^*(T)$, die eine bestimmte Funktion von T und e_{j0} ist. Man nennt $\hat{n}_j^*(T)$ die *Entartungsdichte des Gases j bei der Temperatur T* ; sie ist gegeben durch

$$\hat{n}_j^*(T) = \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{e_{j0} RT}}{\frac{hc}{\tau}} \right)^3. \quad (10)$$

Hierin sind h die *Plancksche Konstante*

$$(\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6,58 \cdot 10^{-22} \text{ MeVs})$$

und τ die *Elementarmenge* ($\tau = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ mol}$).

Auf die physikalische Bedeutung der Entartungsdichte kommen wir später zurück. Im Augenblick genügt es für uns zu wissen, daß die Formel (8) zusammen mit (10) nur unter zwei Bedingungen anwendbar ist: Erstens muß $\hat{n}_j \ll \hat{n}_j^*(T)$, d. h. die Mengendichte klein sein gegen die Entartungsdichte (10), und zweitens muß $RT \ll e_{j0}$ sein. Außerdem muß der Stoff j als Gas und nicht als Kondensat vorliegen. Daß normalerweise von der Entartungsdichte nie die Rede ist, liegt an ihrer Größenordnung. Um welche Werte es dabei geht, sieht man leicht ein, wenn man (10) so umschreibt, daß e_{j0} als Vielfaches des Wertes $e_{p0} \approx e_{p0} \approx 939 \text{ MeV}/\tau$ des n - und p -Gases und die Temperatur T als Vielfaches von beispielsweise 10^3 K ausgedrückt wird. Gl. (10) lautet dann

$$\begin{aligned} \hat{n}_j^*(T) &= \frac{2}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{\sqrt{e_{p0} R (10^3 \text{ K})}}{\frac{hc}{\tau}} \right)^3 \\ &\cdot \left(\frac{e_{j0}}{e_{p0}} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \text{ K}} \right)^{3/2} \cdot \tau \\ &= 1,2 \cdot 10^{25} \left(\frac{e_{j0}}{e_{p0}} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T}{10^3 \text{ K}} \right)^{3/2} \frac{\tau}{\text{cm}^3}. \end{aligned} \quad (11)$$

Man erkennt, daß für gängige Temperaturen, d. h. $10^2 \text{ K} \leq T \leq 10^4 \text{ K}$, im allgemeinen \hat{n}_j^* -Werte resultieren, die erheblich über den Werten liegen, die die Mengendichte \hat{n} bei den uns vertrauten, irdischen Formen der Materie überhaupt erreicht ($\hat{n} \lesssim 10^{24} \tau/\text{cm}^3$). Die gewohnte Materie kann deshalb, wenn sie gasförmig ist, durchweg als ideales Gas und damit durch (8) beschrieben werden. Eine Ausnahme bildet lediglich das e -Gas, also das Elek-

tronengas, für das Gl. (11) wegen $e_{e0}/e_{p0} = 1/1836$ liefert

$$\hat{n}_e^*(T) = 1,5 \cdot 10^{20} \left(\frac{T}{10^3 \text{ K}} \right)^{3/2} \frac{\tau}{\text{cm}^3}. \quad (12)$$

Unter normalen irdischen Bedingungen ist daher das e-Gas der einzige Stoff, der die Bedingung $\hat{n} \ll \hat{n}^*(T)$ verletzen kann. In Festkörpern ist tatsächlich $\hat{n}_e > \hat{n}_e^*(T)$, worauf wir später zurückkommen werden.

Im Innern der Sonne hat die Mengendichte des p-Gases zwar den für irdische Verhältnisse recht großen Wert $\hat{n}_p \approx 6 \cdot 10^{25} \tau/\text{cm}^3$, aber da dort $T \approx 10^7 \text{ K}$ ist, hat man $\hat{n}_p^* \approx 10^{31} \tau/\text{cm}^3$ und somit $\hat{n}_p/\hat{n}_p^* = 10^{-5}$. Das p-Gas in der Sonne ist also gut ideal. Sogar für das e-Gas im Inneren der Sonne ($\hat{n}_e = \hat{n}_p$) findet man $\hat{n}_e/\hat{n}_e^* \approx 10^{-1}$ bis 10^{-2} . In der Sonne können daher das p-Gas sowie auch das e-Gas als ideale Gase behandelt werden, und natürlich gilt dasselbe für das n-Gas, dessen Dichte noch viel kleiner ist als die des p-Gases.

Setzt man (8) in (7) ein, so erhält man für die chemische Spannung der Reaktion (1)

$$\begin{aligned} \Delta_{(1)}\mu &= (e_{n0} - e_{p0} - e_{e0}) + RT \ln \left[\frac{\hat{n}_n}{\hat{n}_n^*} \frac{\hat{n}_p}{\hat{n}_p^*} \frac{\hat{n}_e}{\hat{n}_e^*} \right] - \mu_\nu \\ &= \Delta_{(1)}e_0 + RT \ln \left(\frac{\hat{n}_n \hat{n}_e}{\hat{n}_p \hat{n}_e^*} \right) - \mu_\nu \\ &= 0,78 \frac{\text{MeV}}{\tau} + RT \ln \left(\frac{\hat{n}_n \hat{n}_e^*}{\hat{n}_p \hat{n}_e} \right) - \mu_\nu. \end{aligned} \quad (13)$$

Im zweiten und dritten Gleichungsschritt haben wir lediglich der Tatsache Rechnung getragen, daß wegen $e_{n0} \approx e_{p0}$ das n-Gas und das p-Gas dieselbe Entartungsdichte haben, also $\hat{n}_n^*(T) = \hat{n}_p^*(T)$ ist, sowie den Wert von $\Delta_{(1)}e_0$ eingesetzt.

Gl. (13) zeigt, daß sich die chemische Spannung zwischen den beiden Seiten der Reaktionsgleichung (1) aus drei Beiträgen zusammensetzt: 1. Der konstanten Differenz $\Delta_{(1)}e_0$ der Energien pro Menge der beiden Seiten der Reaktionsgleichung bei $T = 0$ (in gewohnter Sprechweise: der Differenz der „Ruhenergien der Teilchen“), 2. einem von T und den Dichten $\hat{n}_n, \hat{n}_p, \hat{n}_e$ der Reaktionspartner n, p, e abhängigen Beitrag und 3. dem chemischen Potential μ_ν der Antineutrinos. Zunächst gilt unsere Frage dem Vergleich zwischen den beiden ersten Termen in (13). Unmittelbar klar ist, daß der zweite, allein einer Veränderung durch Temperatur und Druck zugängliche Term um so mehr ins Gewicht fällt, je größer T ist. Wir betrachten deshalb gleich Temperaturen der Größenordnung $T \approx 10^7 \text{ K}$, wie sie im Inneren der Sonne herrschen. Nun ist $R(10^7 \text{ K})$

$= 0,86 \cdot 10^{-3} \text{ MeV}/\tau$. Dieser Wert wird noch multipliziert mit $\ln(\hat{n}_n/\hat{n}_p) + \ln(\hat{n}_e^*/\hat{n}_e) = \ln(\hat{n}_n/\hat{n}_p) + 2$, wobei für \hat{n}_e ebenfalls der Wert in der Sonne eingesetzt wurde. Selbst wenn man annimmt, daß die Dichte des n-Gases so klein ist, daß in der Sonne pro km^3 im Mittel nur ein einziges Neutron vorkommt, ist $\ln(\hat{n}_n/\hat{n}_p) = -94$. Somit stellt der zweite Term in (13) einen Beitrag der Größenordnung $-10^{-1} \text{ MeV}/\tau$ dar, macht also nur einige Prozent des ersten Terms aus.

Der dritte Term μ_ν ist vermutlich von noch geringerer Bedeutung als der zweite. Wir sagen vermutlich, weil sein Wert nur mit Annahmen über die Neutrino- und Antineutrindichte in der Welt abzuschätzen ist. Diese Frage wieder hängt mit der Erscheinung der Entartung zusammen, auf die wir erst Ende dieses Aufsatzes zu sprechen kommen. Im folgenden setzen wir μ_ν einfach Null.

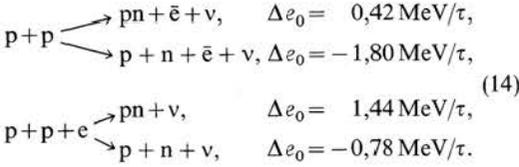
Unsere Betrachtungen liefern somit das nicht nur für (1), sondern für die meisten Kernreaktionen typische Resultat: Die chemische Spannung zwischen den beiden Seiten der Kernreaktionsgleichung, also die Triebkraft der Reaktion, ist in guter Näherung gleich der Differenz $\Delta e_0 = \sum_j e_{j0}(l) - \sum_j e_{j0}(l)$

der Energien pro Menge der Stoffe der linken (l) und der rechten (r) Seite der Reaktionsgleichung bei $T = 0$ (der Differenz der „Ruhenergien der Teilchen“). Diese Näherung ist sicher gut, wenn $\Delta e_0 \geq 1 \text{ MeV}/\tau$, denn der von T und den Dichten der Reaktionspartner abhängige Beitrag zur chemischen Spannung kann dann nur bei sehr hohen Temperaturen ($T \geq 10^8 \text{ K}$) von vergleichbarer Größenordnung werden. Es gibt allerdings Probleme, zu deren Behandlung diese Näherung nicht ausreicht. Ein Beispiel geben wir im übernächsten Abschnitt (Heliumbrennen).

Schließlich noch ein Wort zum Vergleich mit chemischen Reaktionen. Auch bei chemischen Reaktionen ist, wenn die Reaktionspartner als Gas vorliegen, die Formel (8) anwendbar. Damit resultiert auch dort eine zu (13) analoge Beziehung – die ja nichts anderes ist als eine ungewohnte Schreibweise des Massenwirkungsgesetzes –, aber die Werte der beiden Terme Δe_0 und $RT \ln(\dots)$ sind nun in der Regel durchaus konkurrenzfähig. Δe_0 ist bei chemischen Reaktionen höchstens von der Größenordnung eV/τ , während RT nur eine bis zwei Größenordnungen kleiner ist, so daß Dichteänderungen der Reaktionspartner nun wesentlich mitspielen können. Wie wir schon sagten, kommt man bei Kernreaktionen in eine ganz ähnliche, der Chemie vergleichbare Lage, wenn entweder $\Delta e_0 \ll 1 \text{ MeV}/\tau$ ist, oder wenn es um Temperaturen von 10^8 K und mehr geht.

4. Reaktionen in der Sonne: Wasserstoffbrennen

Ein Stern wie unsere Sonne besteht hauptsächlich aus Protonen und Elektronen, ist also ein Gemisch aus einem p- und einem e-Gas. Diese Gase können reagieren gemäß den Reaktionen

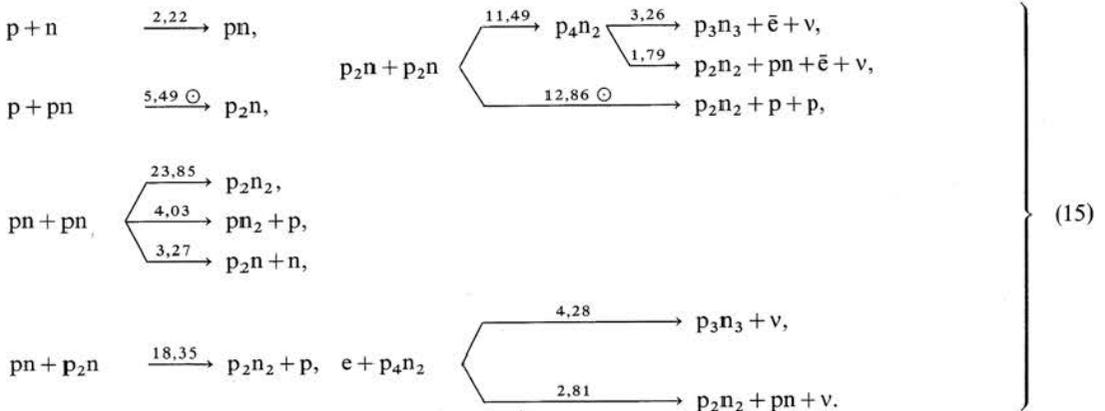


Wir haben die Δe_0 -Werte der einzelnen Reaktionen dazugeschrieben. Sie können aus der Tabelle 1 abgelesen werden. Alle diese Werte sind so groß, daß in der Sonne Δe_0 eine gute Näherung der chemischen Triebkraft $\Delta \mu$ darstellt. Man sieht ferner, daß unter Sonnenbedingungen weder die zweite, noch die vierte dieser Reaktionen ablaufen kann.

Wir wenden uns nun der Frage zu, wie das gemäß der ersten oder dritten Reaktion (14) erzeugte pn-Gas mit dem p-Gas und eventuell mit sich selbst weiterreagieren kann. Im Prinzip lassen sich wieder alle Kombinationsmöglichkeiten für Reaktionen hinschreiben und die Δe_0 -Werte mit Hilfe der Tabelle 1 ausrechnen. Von diesen Kombinationen geben wir hier nur einen Teil an, der im Hinblick auf die folgenden Zwecke ausgewählt ist. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit schreiben wir den einer Reaktion zugeordneten Δe_0 -Wert (in MeV/ τ) jeweils über den Reaktionspfeil. Das Zeichen \odot hinter der Wertangabe bedeutet, daß die Reaktion zu den nach heutiger Kenntnis für den Energieumsatz in der Sonne entscheidenden Reaktionen gehört.

Tabelle 1

Nuklid ($p_z n_N e_z$)	$e_{p_z n_N e_z}^0 - \frac{Z+N}{12} e_{p_6 n_6 e_7}^0$ in MeV/ τ
n = ^1_0n	8,0714
pe = ^1_1H	7,2890
pne = ^2_1H	13,1359
pn ₂ e = ^3_1H	14,9500
p ₂ n ₂ e = ^3_2He	14,9313
p ₂ n ₂ e ₂ = ^4_2He	2,4248
p ₂ n ₄ e ₂ = ^6_2He	17,598
p ₃ n ₃ e ₃ = ^6_3Li	14,088
p ₃ n ₄ e ₃ = ^7_3Li	14,907
p ₃ n ₅ e ₃ = ^8_3Li	20,946
p ₃ n ₆ e ₃ = ^9_3Li	24,97
p ₄ n ₃ e ₄ = ^7_4Be	15,769
p ₄ n ₄ e ₄ = ^8_4Be	4,9446
p ₄ n ₅ e ₄ = ^9_4Be	11,351
p ₄ n ₆ e ₄ = $^{10}_4\text{Be}$	12,607
p ₄ n ₇ e ₄ = $^{11}_4\text{Be}$	20,18
p ₅ n ₃ e ₅ = ^8_5B	22,923
p ₅ n ₅ e ₅ = $^{10}_5\text{B}$	12,052
p ₅ n ₆ e ₅ = $^{11}_5\text{B}$	8,6677
p ₅ n ₇ e ₅ = $^{12}_5\text{B}$	13,370
p ₅ n ₈ e ₅ = $^{13}_5\text{B}$	16,562
p ₆ n ₄ e ₆ = $^{10}_6\text{C}$	15,66
p ₆ n ₅ e ₆ = $^{11}_6\text{C}$	10,648
p ₆ n ₆ e ₆ = $^{12}_6\text{C}$	0,000
p ₆ n ₇ e ₆ = $^{13}_6\text{C}$	3,125
p ₆ n ₈ e ₆ = $^{14}_6\text{C}$	3,0198
p ₆ n ₉ e ₆ = $^{15}_6\text{C}$	9,873
p ₆ n ₁₀ e ₆ = $^{16}_6\text{C}$	13,69
p ₇ n ₅ e ₇ = $^{12}_7\text{N}$	17,36
p ₇ n ₆ e ₇ = $^{13}_7\text{N}$	5,345
p ₇ n ₇ e ₇ = $^{14}_7\text{N}$	2,8637
p ₇ n ₈ e ₇ = $^{15}_7\text{N}$	0,100
p ₇ n ₉ e ₇ = $^{16}_7\text{N}$	5,685
p ₇ n ₁₀ e ₇ = $^{17}_7\text{N}$	7,87
p ₇ n ₁₁ e ₇ = $^{18}_7\text{N}$	13,1



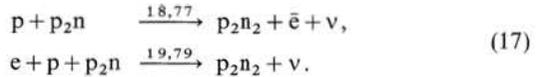
Die Δe_0 -Werte sind alle so groß, daß für die angeführten Reaktionen in sehr guter Näherung $\Delta\mu = \Delta e_0$ ist. Die Δe_0 -Werte stellen also die Triebkräfte der Reaktion dar. Für den tatsächlichen Ablauf einer Reaktion kommt es aber, wie wir wissen, nicht allein auf die Reaktionstriebkraft an, sondern auch auf den Reaktionswiderstand. Dieser muß nun in den einzelnen Fällen recht unterschiedliche Werte haben, denn sonst würden in der Sonne diejenigen der in (15) angeführten Reaktionen die entscheidende Rolle spielen, die den größten Δe_0 -Wert haben. Das ist aber, wie ein Blick auf (15) zeigt, durchaus nicht der Fall. Zwar haben die beiden mit \odot bezeichneten Reaktionen einen beachtlichen Δe_0 -Wert, aber keineswegs einen Wert, der bei Vergleich mit den anderen allein die bevorzugte Rolle dieser Reaktionen erklären würde.

Die zweite Reaktion in (15) wird deshalb bevorzugt, weil das p-Gas in der Sonne in großer Dichte vorhanden ist und daher mit dem gemäß (14) entstehenden, sehr dünnen pn-Gas sofort weiterreagieren kann, während die pn-pn-Reaktionen durch die geringe pn-Dichte behindert ist. Die Reaktionen $2p_2n \rightarrow p_2n_2 + 2p$ wiederum ist gegenüber den beiden anderen deshalb bevorzugt, weil bei ihr keine „Leptonen“, also weder Elektronen noch Antielektronen, noch Myonen, Antimyonen, Neutrinos oder Antineutrinos beteiligt sind. Deren Auftreten ist stets ein Kennzeichen dafür, daß die Kernreaktion, wie man gern sagt, „schwächer“ abläuft.

5. Das Heliumbrennen

Es ist nicht schwierig, in dem beschriebenen Kombinationsverfahren zur Reaktionsbildung fortzufahren und mittels der angegebenen Regeln abzuschätzen, welche Reaktionen unter Bedingungen, wie sie im Innern der Sonne herrschen, möglich sind und welche Kerne sich demgemäß aus dem p-Gas, d.h. durch „Wasserstoffbrennen“, bilden. Als Beispiel nennen wir noch die in der Literatur unter dem Namen „ppII-“ und „ppIII-Zweig“ bekannten Reaktionsfolgen

Was das Endresultat betrifft, sind beide Reaktionsfolgen nichts anderes als unterschiedliche Realisierungen der Bruttoreaktionen



Bei diesen Realisierungen werden schwere Kerne aufgebaut, nämlich die Kerne $p_4n_3 = {}^7_4\text{Be}$, $p_3n_3 = {}^8_5\text{B}$, $p_3n_4 = {}^7_3\text{Li}$ und $p_4n_4 = {}^8_4\text{Be}$. Es findet, wie man sagt, Element- oder Nukleosynthese statt. Diese Synthese erfährt nun durch den Kern ${}^8_4\text{Be}$ einen Rückschlag, denn dieser zerfällt, wie die letzte Zeile in (16) zeigt, in zwei ${}^4_2\text{He}$ -Kerne. Selbst eine Anreicherung von ${}^4_2\text{He}$ würde daran nichts ändern, trüge also zum Fortschreiten der Nukleosynthese nicht bei, jedenfalls solange nicht, wie die Umkehrreaktion



das „Heliumbrennen“, unmöglich ist. Diese Reaktion ist aber gewiß unmöglich, wenn $\Delta\mu = \Delta e_0$. Nun ist aber nach (8) die chemische Spannung der Reaktion (18) gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta_{(18)}\mu &= 2e_{p_2n_2, 0} - e_{p_4n_4, 0} + RT \ln \left[\frac{\hat{n}_{p_2n_2}^2 \hat{n}_{p_4n_4}^*}{\hat{n}_{p_2n_2}^2 \hat{n}_{p_4n_4}^*} \right] \\ &= -95 \frac{\text{keV}}{\tau} - RT \ln \left[0,35 \hat{n}_{p_2n_2}^*(T) \frac{\hat{n}_{p_4n_4}^*}{\hat{n}_{p_2n_2}^2} \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

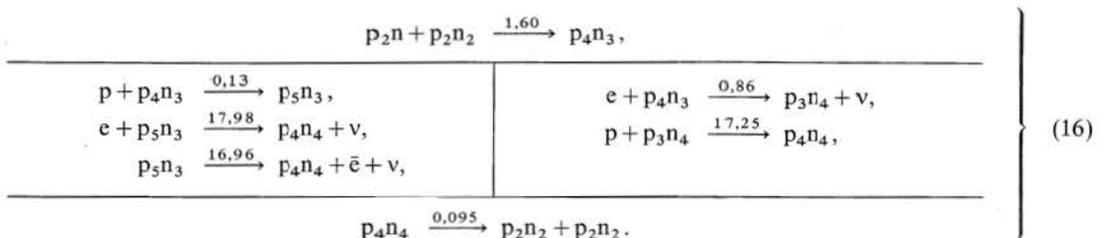
Im letzten Schritt haben wir dabei die Werte $\Delta e_0 = -95 \text{ keV}/\tau$ und $\hat{n}_{p_4n_4}^*/\hat{n}_{p_2n_2}^* = 2^{3/2} = 2,5$ eingesetzt. Da $\hat{n}_{p_2n_2}^*(T)$ die durch (10) gegebene Funktion von T ist, läßt sich (19) für $\Delta_{(18)}\mu = 0$, d.h. im chemischen Gleichgewicht der Reaktion (18), auch schreiben

$$\frac{\hat{n}_{p_4n_4}^*}{\hat{n}_{p_2n_2}^2} = \alpha T^{-3/2} e^{-\frac{\beta}{T}}. \quad (20)$$

mit

$$\alpha = 5,3 \cdot 10^{-21} \frac{\text{cm}^3 \text{K}^{3/2}}{\tau}, \quad \beta = \frac{95 \text{ keV}}{R \cdot \tau} = 1,1 \cdot 10^9 \text{ K}.$$

Die Gl. (20) erlaubt nicht nur, die p_4n_4 -Dichte $\hat{n}_{p_4n_4}$ als Funktion von $\hat{n}_{p_2n_2}$ und T anzugeben, sondern sie bietet überdies die Möglichkeit, diejenige Temperatur berechnen zu können, für die das Verhältnis der Dichten von p_4n_4 und p_2n_2 maximal ist, wenn

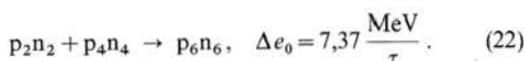


Gleichgewicht hinsichtlich der Reaktion (18) herrscht. Differenziert man nämlich (20) nach T und setzt den so gewonnenen Ausdruck Null, so erhält man

$$-\frac{3}{2} \frac{1}{T} + \frac{\beta}{T^2} = 0 \quad \text{oder} \quad T = \frac{2}{3} \beta = 7 \cdot 10^8 \text{ K.} \quad (21)$$

Für diese Temperatur nimmt der Ausdruck (20) seinen Maximalwert an. Da die Dichte von p_2n_2 als vorgegeben zu betrachten ist, liefert das gleichzeitig die Temperatur, bei der die ${}^8_4\text{Be}$ -Dichte ihren maximalen Wert hat. In diesem Zustand wird deshalb der Reaktionswiderstand für die Fortsetzung des Heliumbrennens, insbesondere für die nachfolgende Reaktion (22), einem minimalen Wert haben.

Die Temperatur (21) übersteigt die Innentemperatur der Sonne um mehr als eine Größenordnung. Derartige Temperaturwerte liegen jedoch in anderen Sternen vor, so zum Beispiel im Kernbereich roter Riesen, wo tatsächlich aus einem p_2n_2 -Gas ein p_4n_4 -Gas gebildet wird. Das reagiert seinerseits mit dem p_2n_2 -Gas weiter und bildet p_6n_6 gemäß der Reaktion



Auch dieses Gas reagiert wieder weiter, sowohl mit p_2n_2 als auch mit p , so daß nun die Nukleosynthese zu schwereren Kernen ihren Fortgang finden kann.

6. Die Synthese schwerer Kerne

In Abb. 2 ist die Größe $\varepsilon = (e_{p_2n_2n_2,0}/(Z+N)) - e_{12c,0}/12$ der verschiedenen Nuklide in Abhängigkeit von der Nukleonenzahl $A = Z + N$ dargestellt. Die kleinsten Werte von ε fallen in das Intervall zwischen $A \approx 50$ und $A \approx 60$. Die Nuklide, die dort liegen, sind Isotope von Fe, Co, Ni, ... Seinen kleinsten Wert hat ε für ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, nämlich $\varepsilon = -1,082 \text{ MeV}/\tau$. Das bedeutet, daß für jede Reaktion, bei der ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ in zwei (oder mehr) Nuklide zerlegt wird, Δe_0 einen negativen Wert hat. Unter Bedingungen, unter denen Δe_0 als hinreichende Näherung der chemischen Spannung $\Delta \mu$ genommen werden darf, kann also keine derartige Reaktion stattfinden. Die Umkehrreaktion, also die Bildung von ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ aus zwei Nukliden mit kleineren Werten von A ist dagegen stets möglich. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion des „Aluminiumbrennens“

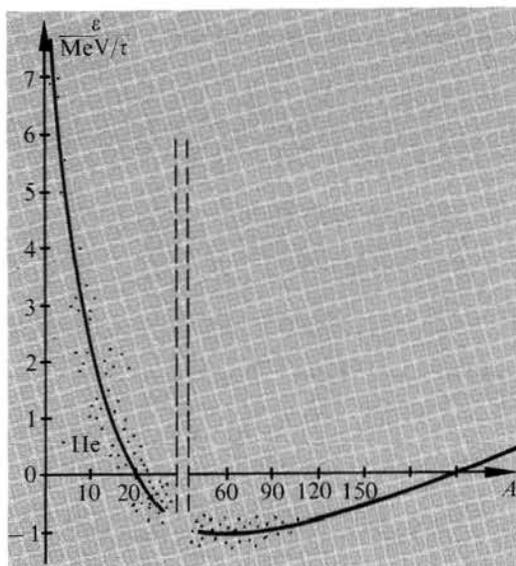
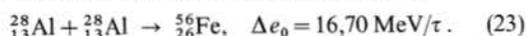
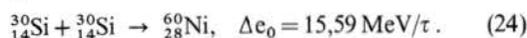


Abb. 2 Die „negative Bindungsenergie pro Nukleon“ $\varepsilon = e_{p_2n_2n_2,0}/(Z+N) - e_{12c,0}/12$ der verschiedenen Nuklide in Abhängigkeit von der Nukleonenzahl $A = Z + N$. Der linke und der rechte Teil der A -Achse sind in unterschiedlichem Maßstab gezeichnet

Ihrer chemischen Spannung nach kann diese Reaktion also in der angegebenen Richtung ablaufen, nicht jedoch in der umgekehrten Richtung, da dazu der Δe_0 -Wert (37) sein Vorzeichen umdreht, also negativ wird. Die Größenordnung des Δe_0 -Wertes garantiert in jedem Fall, daß für die Reaktion (23) sowie auch für ihre Umkehrreaktion Δe_0 ein guter Näherungswert für die chemische Spannung ist.

Natürlich können in analoger Weise auch schwerere Kerne als ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ gebildet werden, zum Beispiel beim „Siliziumbrennen“

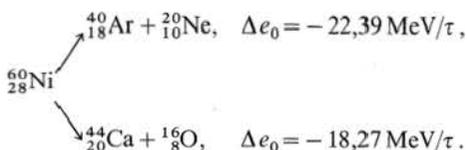


Da alles, was wir über (23) gesagt haben, auch für (24) zutrifft, kann ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ gemäß (24) gebildet werden, während die Umkehrung nicht möglich ist. Obwohl ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ einen etwas größeren (weniger negativen) Wert von ε hat als ${}^{56}_{26}\text{Fe}$, kann es trotzdem nicht in ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ übergehen. Die Reaktion, die das leisten würde



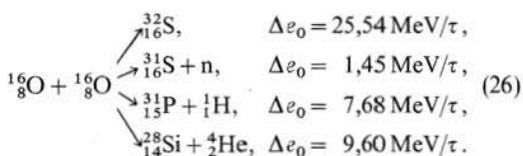
hat nämlich, wie man sieht, einen negativen Δe_0 -Wert. Da die Größenordnung von Δe_0 mit Sicherheit eine negative chemische Spannung zur Folge hat, ist die Reaktion (25) nicht möglich. Tatsächlich kann das ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ überhaupt keine Zerfallsreaktion machen. Es steckt sozusagen in einer Falle. Jeder Zerfall in zwei kleinere Bruchstücke ist nämlich

mit einem negativen Δe_0 -Wert verbunden, der noch kleiner ist als (25). Als Beispiel führen wir an:



Das bedeutet indessen nicht, daß aus einmal gebildetem ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ niemals ${}^{56}_{26}\text{Fe}$ werden könnte. Zwar ist der Zerfall des Nickels nicht möglich, wohl aber können von ${}^{60}_{28}\text{Ni}$ aus zunächst schwerere Kerne gebildet werden, die dann bei höheren A -Werten tatsächlich zerfallen können. Zunächst gibt es also für das Nickel nur den Weg nach oben, erst danach wieder einen Weg nach unten.

Die bisher betrachteten Aufbaureaktionen (23) und (24) haben einen relativ hohen Reaktionswiderstand. Der Grund ist, daß alle Reaktionspartner elektrisch geladen sind, so daß sie bei Reaktionen, die auf Stößen beruhen, die Coulombabstoßung überwinden müssen. Deshalb ist eine um so größere Aktivierungsenergie aufzubringen, je größer der Wert der Ladungszahl Z der Reaktionspartner ist. Entsprechend steigt auch der Reaktionswiderstand mit Z an. Im Hinblick auf einen kleinen Reaktionswiderstand ist deshalb das Neutron, also das n -Gas ($Z=0$) besonders bevorzugt. An zweiter Stelle folgt der Wasserstoff, d. h. das p -Gas ($Z=1$). Nun kommen zwar in der Sonne so gut wie keine Neutronen vor, das ist aber anders in Sternen, deren Inneres sehr viel heißer ($\geq 10^9 \text{ K}$) ist. In diesen können bei Reaktionen zwischen schwereren Kernen Neutronen gebildet werden, wie zum Beispiel in der zweiten der folgenden „Sauerstoffbrenn-Reaktionen“



Die so gebildeten Neutronen können mit Kernen beliebig großer Z -Werte weiterreagieren und dabei die nachfolgenden Isotope bilden gemäß der Reaktion



Diese Reaktion ist ihrer Triebkraft nach fast immer möglich, da die e_0 -Differenz aufeinanderfolgender Isotope meist erheblich kleiner ist als der e_0 -Wert des n -Gases. Un da der Reaktionswiderstand der Reaktion (27) von Z nicht beeinflusst wird, gewinnt diese Reaktion im Vergleich zu anderen um so mehr an Bedeutung, je größer Z ist. Zusammen mit dem

β -Zerfall, der Z erhöht, ist (27) also eine Reaktion, die im Prinzip zum Aufbau beliebig schwerer Kerne führt. Dieser Aufbau wird selbst nur wieder durch Zerfallsreaktionen, insbesondere durch α -Zerfall und Spaltungsreaktionen begrenzt. In Anbetracht der Vielfalt der durch (27) und den β -Zerfall herstellbaren Kerne können wir hier auf Einzelheiten nicht näher eingehen. Es ist jedoch einleuchtend, daß auf dieser Basis die Bildung auch der schwereren Kerne verstanden werden kann.

7. Kondensation = Entartung des e -Gases

Die bisherigen Betrachtungen stützen sich auf die Formel (8) und damit auf die Voraussetzung, daß die Materie als ideales Gas behandelt werden darf. Bei heißen und nicht zu dichten Sternen, wie bei unserer Sonne, allgemein bei den Sternen der sogenannten „Hauptreihe“ und auch bei „roten Riesen“, trifft das durchaus zu. Es gibt aber Himmelskörper, bei denen das nicht so ist, nämlich all diejenigen, die als „kalt“ zu betrachten sind. Wann ist aber ein Himmelskörper kalt? Zunächst ist er sicher dann kalt, wenn die Stoffe, aus denen er besteht, kondensiert vorliegen, also kein Gas bilden. Unsere Erde ist ein derartiger kalter Himmelskörper und ebenso die anderen Planeten unseres Sonnensystems. In dieselbe Reihe gehören aber auch Himmelskörper, die wir nach gewohnten Temperaturmaßstäben durchaus nicht als kalt bezeichnen würden. Bei ihnen liegen die Stoffe zwar nicht kondensiert vor, sondern als eine Art Gas, aber dieses Gas ist so dicht, daß die Bedingung $\tilde{n} \ll \tilde{n}^*(T)$ verletzt ist. Das gilt z. B. für das e -Gas in den „weißen Zwergen“ und für das n -Gas in Neutronen-Sternen (Pulsaren). Alle diese Himmelskörper sind „kalt“ in dem Sinn, daß sie Endzustände von Sternen darstellen. Das bedeutet, daß sie erkalten können, ohne ihren Zustand grundlegend zu ändern – ganz anders als etwa unsere Sonne, die, wenn sie abkühlen würde, kontrahierte und ihren Zustand grundlegend änderte. In den Zuständen der Materie, um die es hier geht, spielt nämlich die Temperatur und mit ihr die Entropie keine wesentliche Rolle. Entscheidend für die physikalischen Eigenschaften dieser Zustände ist, wie wir sehen werden, allein die Tatsache, daß die Mengendichte sehr große Werte annimmt.

Um das, worum es hierbei physikalisch geht, zu erläutern, betrachten wir eine Substanz, die jedem Physiker aus der Atomphysik gut bekannt ist, nämlich Wasserstoff. Die Temperatur des Wasserstoffs denken wir uns so gewählt, daß er kondensiert, also

flüssig oder fest ist. Der Wasserstoff ist dann schwer komprimierbar, seine Dichte \hat{n}_{H_2} also nur schwach vom Druck p abhängig. Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials des kondensierten Wasserstoffs kann somit durch die eines inkompressiblen Mediums [s. G. Job „Chemische Reaktionen physikalisch behandelt“] angenähert werden, d. h. durch

$$\mu_{\text{H}_2, \text{kond.}}(T, p) \approx \mu_{\text{H}_2, \text{kond.}}(T, p_0) + \frac{1}{\hat{n}_{\text{H}_2}}(p - p_0). \quad (28)$$

Als Bezugsdruck p_0 empfiehlt es sich z. B., den Dampfdruck von H_2 bei der Temperatur T zu wählen. Vergrößern des Drucks p bewirkt, wie (28) zeigt, eine etwa p -proportionale Zunahme des Wertes von μ_{H_2} . Durch hinreichend großen Druck kann man deshalb dem chemischen Potential des kondensierten Wasserstoffs im Prinzip beliebig große Werte erteilen. Fragen wir z. B. nach der Größenordnung des Drucks, bei dem das chemische Potential des kondensierten Wasserstoffs zunimmt um den Betrag der Summe aus der Dissoziationsenergie pro Menge des molekularen Wasserstoffs ($= 4,4 \text{ eV}/\tau$) und der Ionisationsenergie pro Menge des atomaren Wasserstoffs ($= 13,6 \text{ eV}/\tau$), so lautet die Antwort:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2, \text{kond.}}(T, p) - \mu_{\text{H}_2, \text{kond.}}(T, p_0) \\ \approx \frac{1}{\hat{n}_{\text{H}_2}}(p - p_0) \approx 18 \text{ eV}/\tau \end{aligned}$$

oder mit $\hat{n}_{\text{H}_2} \approx 10^{23} \tau/\text{cm}^3$ und Vernachlässigung des kleinen Drucks p_0

$$\begin{aligned} p &\approx 10^{23} \frac{\tau}{\text{cm}^3} \cdot 18 \frac{\text{eV}}{\tau} \approx 2 \cdot 10^{24} \frac{\text{eV}}{\text{cm}^3} \\ &\approx 3 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} = 3 \cdot 10^6 \text{ bar}. \end{aligned}$$

Ein Druck dieser Größenordnung hebt das chemische Potential des kondensierten Wasserstoffs somit auf etwa denselben Wert, den das chemische Potential des ionisierten Wasserstoffs (samt Elektronen), also eine Mischung aus einem p - und einem e -Gas hat. Da das chemische Potential eines Gases viel schwächer (bei Idealität sogar nur logarithmisch) mit dem Druck p zunimmt als das eines Kondensats, ist also damit zu rechnen, daß bei Anwendung genügend hohen Drucks das Kondensat weder molekularer noch atomarer Wasserstoff bleibt, sondern ein aus Protonen und Elektronen bestehendes Plasma wird. Bei hohem Druck wird der Wasserstoff somit *metallisch*, denn kennzeichnend für ein Metall ist, daß es ein Plasma aus einem Ionengitter und einem „freien“ Elektronengas bildet.

Man erkennt, daß die ganze Betrachtung wesentlich auf der starken, fast linearen Druckabhängigkeit des

chemischen Potentials des kondensierten Zustands basiert. Dieses Verhalten kondensierter Stoffe ist uns zwar sehr vertraut, so daß wir geneigt sind, es für selbstverständlich zu halten, dennoch ist es physikalisch eigentlich schwer verständlich. Warum setzt ein Kondensat einer Erhöhung seiner Mengendichte einen so erheblichen Widerstand entgegen? Wie jeder aus Erfahrung weiß, hat dieser Widerstand weder etwas mit der Temperatur zu tun noch mit der Masse pro Menge (der „Masse der Teilchen“) des kondensierten Stoffes. Hoher Widerstand bedeutet, daß eine vorgegebene Verkleinerung des Volumens pro Menge außergewöhnlich viel Energie erfordert. Da das Kondensat sozusagen eine dichte Packung darstellt, heißt das, daß Moleküle und Atome physikalische Gebilde sind, deren Volumen sich nur durch Zufuhr eines sehr erheblichen Energiebetrags verkleinern läßt. Im vertrauten mechanischen Bild des atomaren Planetensystems führt das zu der Schlußfolgerung, daß die Bewegung der Elektronen in kleineren Entfernungen vom Kern gar nicht durch die *Coulomb-Anziehung* bestimmt werden kann. Dort muß etwas anderes als die *Coulomb-Anziehung* der bestimmende Faktor sein. Dieser bestimmende „Faktor“ hat nichts mit dem Kern, überhaupt nichts mit Kraftwirkungen zu tun, deren Ursprung in etwas anderem liegt als dem Elektron selbst: Allein die Zunahme der Dichte des e -Gases, im gewohnten Bild des Einzelelektrons also die Verkleinerung seines Lokalisierungsbereichs, kostet Energie. Diese zur Erhöhung der Dichte notwendige Energiezufuhr hat nichts mit der Temperatur, also nichts mit einer „thermischen Bewegung“ des Elektrons zu tun, denn sie ist auch bei $T=0$ vorhanden. Außerdem hängt sie viel stärker von der Dichte \hat{n}_e ab als man das vom Gas her gewöhnt ist. Diesem unerwarteten Verhalten gab man einst den Namen „Entartung“. Heute, nachdem wir wissen, daß die Vorstellungen der Mechanik ohnehin nur asymptotisch zutreffen und durch quantenmechanische Regeln zu ersetzen sind, erscheint die Tatsache, daß das bloße Lokalisieren, d. h. das Eingrenzen auf einen räumlichen Bereich, bereits Energie kostet, nicht mehr als „entartete“, sondern ganz „normale“ Erscheinung.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Bildung der uns so vertrauten kondensierten Phasen der Materie, also der Festkörper und Flüssigkeiten, darauf beruht, daß das in jedem neutralen Stoff, also in jedem Molekül und Atom enthaltene e -Gas bei einer bestimmten Dichte „entartet“, d. h. so schwer zusammendrückbar wird, daß es von da ab praktisch allein das Kompressionsverhalten der Materie bestimmt. Deshalb haben alle kondensierten Phasen, unabhängig von der Masse pro Menge, also

unabhängig von der „Molekularmasse“ des Stoffs, Mengendichten von gleicher Größenordnung, nämlich $10^{24} \tau/\text{cm}^3$. Statt den Festkörper, wie üblich, so anzusehen, daß die einzelnen Atome durch gemeinsame Elektronen aneinander gebunden werden, ist es für das, worum es uns hier geht, zweckmäßiger, den Festkörper, ja sogar jede aus Atomen bestehende Materie als ein Gemisch eines e-Gases und eines Gases aus Atomkernen zu betrachten. Dieses Gemisch besitzt u.a. Zustände, in denen das negativ geladene e-Gas durch das positiv geladene Kern-Gas räumlich zusammengehalten wird. In diesen Zuständen sind beide Gase im allgemeinen nicht homogen verteilt, sondern bilden eine meist geordnete Dichtestruktur. Man spricht dann von kristallinen Festkörpern, allgemein von Kondensaten. Wichtig ist, daß die räumliche Ausdehnung und damit die Mengendichte in einem derartigen Kondensat allein durch das e-Gas bestimmt wird, denn dieses läßt weitere Kontraktion nicht zu (jedenfalls nicht ohne erhebliche Energiezufuhr von außen), während das Kern-Gas eine weitere Kontraktion durchaus begünstigen würde, bevor es selbst dieser Kontraktion Widerstand entgegenzusetzen würde. Es herrscht also eine Art Gleichgewicht zwischen einer kontrahierenden Tendenz des Gemischs aus e-Gas und Kern-Gas und einer Begrenzung der Kontraktion durch die „Entartung“ des e-Gases. Bei Erhöhung des äußeren Drucks wird das Verhalten des Kondensats praktisch nur noch durch die Eigenschaft des e-Gases bestimmt, seine Mengendichte ohne erhebliche Energiezufuhr nicht weiter zu vergrößern. Wird jedoch ein starker äußerer Druck ausgeübt, so wird die räumliche Verteilung des e-Gases um so gleichförmiger, je stärker der äußere Druck ist, während die Atomkerne darin vermutlich eine gewisse Regelmäßigkeit ihrer räumlichen Anordnung behalten (genau wissen wir das nicht). In den physikalisch wichtigen Beispielen wird der äußere Druck meist durch die Gravitation bewirkt, weshalb das Phänomen der Entartung besonders in der Astrophysik von Bedeutung ist.

Man kann sich das geschilderte Bild der Materie verdeutlichen, wenn man eine hypothetische, nach heutiger Kenntnis jedoch keinem Naturgesetz widersprechende Form der Materie betrachtet, bei der die Elektronen durch Myonen ersetzt sind. Diese „ μ -Materie“ würde also aus dem Gemisch eines μ -Gases und eines Kern-Gases bestehen. Da die Entartungsdichte des μ -Gases nach (10) um den Faktor $(e_{\mu 0}/e_{e 0})^{3/2} = 206,8^{3/2} = 2,97 \cdot 10^3$, also rund 3000-mal größer ist als die Entartungsdichte des e-Gases, zeigt das μ -Gas seinen „Entartungswiderstand“ gegen Verdichtung erst bei viel größeren Dichtewerten als das e-Gas. Entsprechend besitzt die

μ -Materie in ihren kondensierten Zuständen viel höhere Werte der Mengendichte als die uns vertraute e-Materie. Abgesehen hiervon jedoch hat die μ -Materie dieselben Eigenschaften wie die e-Materie, insbesondere ist sie eine um so homogenere Mischung aus μ -Gas und Kern-Gas, je größer der äußere Druck ist.

8. Die Entartung von e- und n-Gas

Was wir über das e-Gas und seine Entartung gesagt haben, trifft natürlich ebenso für andere Stoffe, wie etwa das p-Gas, das n-Gas oder ein Gas aus Atomkernen zu. Bei gleicher Temperatur liegen die Entartungsdichten im allgemeinen nur viel höher. So ist nach Gl. (10) die Entartungsdichte des p-Gases (ebenso wie die des n-Gases) um den Faktor $(e_{p 0}/e_{e 0})^{3/2} = 1836^{3/2} = 7,9 \cdot 10^4$ größer als die des e-Gases. Das ist jedoch nur eine recht oberflächliche Feststellung. Um die Diskussion etwas genauer zu führen, fragen wir nach der quantitativen \hat{n} -Abhängigkeit des chemischen Potentials eines Stoffs im Entartungsbereich. Die fraglichen Formeln können wir hier zwar aus Platzgründen nicht herleiten, aber wir wollen sie plausibel machen. Zunächst läßt sich der Gl. (10) entnehmen, daß in ihr drei Energiewerte pro Menge eine Rolle spielen, nämlich die drei Werte

$$e_0, \quad e_1 = RT, \quad e_2 = \frac{\hbar c}{\tau} \left(3\pi^2 \frac{\hat{n}}{\tau} \right)^{1/3}. \quad (29)$$

Der Faktor $3\pi^2$ im Ausdruck für e_2 ist dabei nur konventionellen Ursprungs und für uns ohne Bedeutung. Das Argument des Logarithmus in (8) läßt sich nämlich in der Form schreiben

$$\frac{\hat{n}_j}{\hat{n}_j^*(T)} = \frac{1}{3} \sqrt[2]{\frac{e_2^2}{\pi (e_{j 0} e_1)}}. \quad (30)$$

Die Bedingung der Nicht-Entartung, nämlich daß der Ausdruck (30) sehr klein ist gegen Eins, ist gleichbedeutend mit

$$\sqrt{e_{j 0} e_1} \gg e_2 \quad \text{bzw.} \quad e_1 \gg \frac{e_2^2}{e_{j 0}} = \frac{\hbar^2 c^2}{e_{j 0} \tau^2} \left(3\pi^2 \frac{\hat{n}_j}{\tau} \right)^{2/3}. \quad (31)$$

Von den drei Werten (29) ist nur e_0 vom speziellen Stoff abhängig und damit ein Charakteristikum des Stoffs. Die beiden anderen Werte sind dagegen universelle, d. h. stoffunabhängige Funktionen von T bzw. \hat{n} . Wegen der Proportionalität mit T ist e_1 nichts als ein Energie-pro-Menge-Maß der absoluten Temperatur. Die allein von \hat{n} abhängige

Energie pro Menge $e_2 = e_2(\hat{n})$ ist, wie das Auftreten von \hbar verrät, quantenphysikalischer Natur. Sie ist für die „Entartung“ genannte Quantenerscheinung verantwortlich: Die Wertzunahme von e_2 gibt an, wieviel Energie dem Stoff bei einer Kompression, d.h. einer Dichtezunahme im „relativistischen“ Entartungsbereich zuzuführen ist. Das wird im folgenden klarer werden.

Gl. (31) sagt aus, daß von der Entartung nichts zu spüren ist, wenn e_2 sehr klein ist gegen das „geometrische Mittel“ aus e_{j0} und e_1 . Dieser Fall läßt sich entweder dadurch realisieren, daß T und damit e_1 groß gewählt wird, oder daß der Wert e_{j0} (in gewohnter Sprache also die „Ruhenergie der Teilchen“) des Stoffs j hinreichend groß ist. Natürlich kann auch beides passieren, also sowohl e_{j0} als auch e_1 groß gegen e_2 sein. Was nun die Entartung betrifft, so sind zwei Grade des Entartens zu unterscheiden, die traditionell „nicht-relativistisch“ und „relativistisch“ genannt werden. Nicht-relativistische Entartung liegt vor, wenn $e_{j0} \gg e_2 \gg e_1$, relativistische dagegen, wenn $e_2 \gg e_{j0}, e_1$, d.h. wenn e_2 groß ist sowohl gegen e_{j0} als auch gegen e_1 . Im ersten Fall entartet das Gas zwar und wird damit unempfindlich gegen T , aber da e_{j0} groß ist gegen e_2 , behält das Gas auch in der Entartung seine stoffliche Besonderheit bei. Im zweiten Fall, d.h. bei relativistischer Entartung, dominiert e_2 vollständig; das Gas verliert dann auch seine stofflichen Charakteristika. Das alles spiegelt sich wider in den Ausdrücken für das chemische Potential

$$\mu(\hat{n}) = e_0 + \frac{1}{2} \frac{e_2^2(\hat{n})}{e_0} = e_0 + \frac{\hbar^2 c^2}{2e_0 \tau^2} \left(3\pi^2 \frac{\hat{n}}{\tau} \right)^{2/3}, \quad (32)$$

$$\text{wenn } e_0 \gg e_2 \gg \sqrt{e_0 e_1},$$

$$\mu(\hat{n}) = e_2(\hat{n}) = \frac{\hbar c}{\tau} \left(3\pi^2 \frac{\hat{n}}{\tau} \right)^{1/3}, \quad (33)$$

$$\text{wenn } e_2 \gg e_0, e_1.$$

Für den Bereich der Nicht-Entartung tritt zu diesen beiden Gleichungen natürlich noch die Gl. (8), so daß (8), (32) und (33) zusammen den Verlauf des chemischen Potentials angeben. In Abb. 3 ist als Beispiel das chemische Potential μ_e des e-Gases als Funktion von \hat{n} für $T = 10^7$ K angegeben, wobei die \hat{n} -Achse logarithmisch gewählt ist, die μ -Achse linear. Man erkennt, daß der Anstieg von μ_e für $\hat{n} \gg \hat{n}^*$ so rapide erfolgt, daß der Bereich großer Dichtewerte auf diese Weise nicht mehr dargestellt werden kann. In Abb. 4 ist deshalb eine doppel-logarithmische Auftragung gewählt. Diese erlaubt es, auch die Absolutwerte der chemischen Potentiale anderer Stoffe, wie die des p-Gases und n-Gases

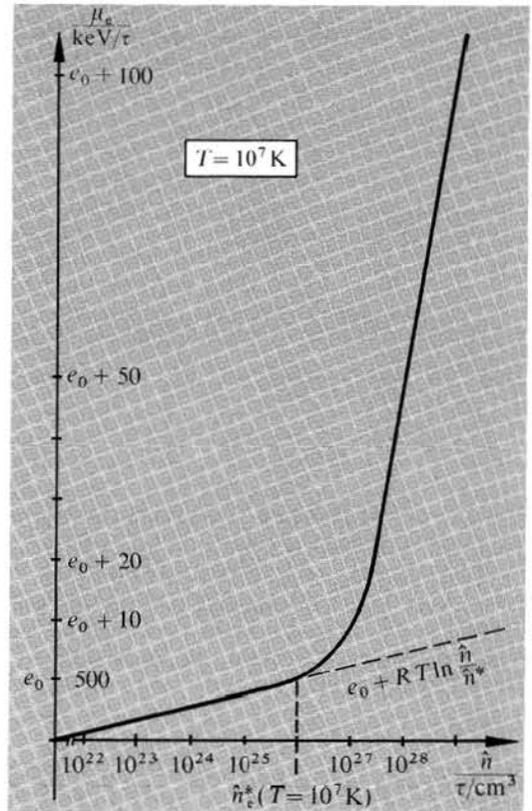


Abb. 3 Das chemische Potential μ_e des e-Gases als Funktion seiner Mengendichte \hat{n}_e für $T = 10^7$ K in \hat{n} -logarithmischer Darstellung

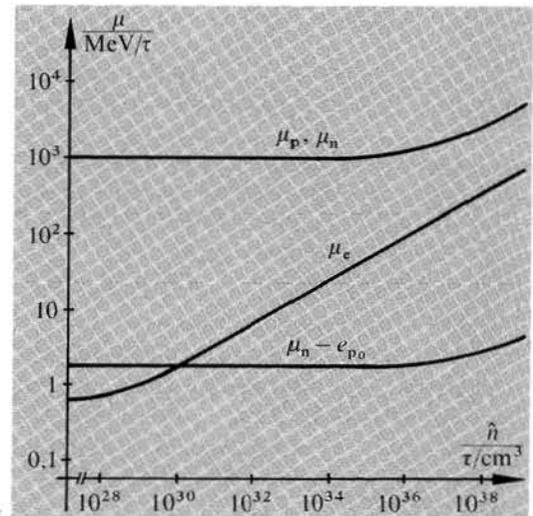


Abb. 4 Doppelt-logarithmische Darstellung der μ - \hat{n} -Abhängigkeit des e-, p- und n-Gases für $T = 10^7$ K. Außerdem ist noch die Kurve $\mu_n - e_{p0}$ eingezeichnet, die im Wertebereich $10^{30} \tau/\text{cm}^3 \lesssim \hat{n} \lesssim 10^{37} \tau/\text{cm}^3$ zur Berechnung der Dichte des n-Gases dient, wenn dieses im chemischen Gleichgewicht mit dem p- und e-Gas steht

einzuzeichnen. Allerdings hat man auch jetzt einen Preis zu zahlen, indem nämlich der Unterschied zwischen μ_n und μ_p nicht sichtbar ist, obwohl er $1,2 \text{ MeV}/\tau$ beträgt. Überdies ist die aus Gl. (8) für den Bereich der Nicht-Entartung resultierende Abweichung $RT \ln(\hat{n}/\hat{n}^*)$ von e_0 nicht sichtbar, denn selbst für $\hat{n} = 10^{27} \tau/\text{cm}^3$ (und $T = 10^7 \text{ K}$) ist diese Abweichung für das p- und n-Gas nur von der Größenordnung $10^{-2} \text{ MeV}/\tau$.

Schließlich ist in Abb. 4 noch die Kurve $\mu_n - e_{p0}$ eingezeichnet. Diese Kurve stellt die Differenz der chemischen Potentiale des n-Gases und des p-Gases dar, wenn die Dichte des letzteren kleiner ist als $10^{35} \tau/\text{cm}^3$, d. h. es ist

$$\mu_n(\hat{n}_n) - \mu_p(\hat{n}_p) = \mu_n(\hat{n}_n) - e_{p0}, \quad (34)$$

wenn $\hat{n}_p \lesssim 10^{35} \tau/\text{cm}^3$.

Daß diese Näherung bei der geforderten Beschränkung von \hat{n}_p zutrifft, folgt unmittelbar aus Gl. (32). Nicht so leicht einzusehen ist, warum die Dichte \hat{n}_p auf den Wertebereich $\hat{n}_p \lesssim 10^{35} \tau/\text{cm}^3$ beschränkt wird. Das hat folgenden Grund. Im Gleichgewicht zwischen n-Gas auf der einen und p-e-Gemisch auf der anderen Seite gilt

$$\mu_n(\hat{n}_n) - \mu_p(\hat{n}_p) = \mu_e(\hat{n}_e). \quad (35)$$

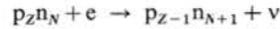
Nun ist aber, da wir stets annehmen, daß ebenso viele Elektronen wie Protonen vorhanden sind, $\hat{n}_p = \hat{n}_e$. Andererseits hat das chemische Potential μ_e der Elektronen, wie ein Blick auf Abb. 4 zeigt, bereits für $\hat{n}_e = 10^{31} \tau/\text{cm}^3$ (und damit auch $\hat{n}_p = 10^{31} \tau/\text{cm}^3$) einen Wert, den die Kurve (34) erst bei $\hat{n}_n \approx 10^{38} \tau/\text{cm}^3$ erreicht. Das bedeutet, daß ein n-Gas mit einem p-e-Gemisch der Dichte $\hat{n}_e = \hat{n}_p = 10^{31} \tau/\text{cm}^3$ erst dann im Gleichgewicht (35) stehen kann, wenn die Dichte des n-Gases den Wert $\hat{n}_n \approx 10^{37} \tau/\text{cm}^3$ überschreitet. Wenn die Dichte eines der beteiligten Reaktionspartner oberhalb $10^{30} \tau/\text{cm}^3$ liegt, ist im Gleichgewicht (35) also stets $\hat{n}_n \gg \hat{n}_p$, wobei die in (34) angegebene Beschränkung von \hat{n}_p sogar außerordentlich großzügig ist.

Im einzelnen lassen sich der Abb. 4 folgende interessante Feststellungen entnehmen:

1. Für $\hat{n}_e = \hat{n}_p \approx 10^{30} \tau/\text{cm}^3$ liegt Gleichgewicht zwischen Neutronen auf der einen und Protonen + Elektronen auf der anderen Seite vor, wenn alle drei Gase etwa dieselbe Dichte haben, d. h. wenn $\hat{n}_e = \hat{n}_p \approx \hat{n}_n$. Im Mittel wird dann jede Zerfallsreaktion $n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$ durch eine „Aufbaureaktion“ $p + e \rightarrow n + \nu$ kompensiert.
2. Bei Verdichtung des e- und p-Gases über $10^{30} \tau/\text{cm}^3$ hinaus, läuft statt der Zerfallsreaktion (1) die Reaktion $p + e \rightarrow n + \nu$ ab. Erfolgt die Verdichtung so, daß das Gleichgewicht (35)

zwischen p-e-Gemisch und n-Gas bestehen bleibt, so ändern, wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist, das e-Gas und das p-Gas ihre Dichte kaum noch, während die Dichte \hat{n}_n des n-Gases sehr stark zunimmt und schnell Werte bis $\hat{n}_n \approx 10^{38} \tau/\text{cm}^3$ erreicht. Der Druck steigt dabei natürlich stark an (Abb. 5).

3. Als Folge der großen Dichte des n-Gases werden Neutron-Einfangreaktionen (27) und damit die Bildung aller Arten Atomkerne begünstigt. Außerdem findet die Reaktion $p + e \rightarrow n + \nu$ ihre Partner nicht nur in den freien, sondern auch in den in Kernen gebundenen Protonen, so daß allgemein Reaktionen der Form



stattfinden. Der große μ_e -Wert für $\hat{n}_e \gg 10^{30} \tau/\text{cm}^3$ begünstigt also auch die Bildung neutronenreicher Kerne, ja sogar die Bildung von Konglomeraten beliebig großer Nukleonenzahl und sehr großen Überschusses von Neutronen. Diese neutronenreichen Formen der Kernmaterie stellen wohl den Hauptbestandteil der Neutronensterne dar.

Um ein klareres Bild von den Möglichkeiten nuklearer Materiestrukturen unter Bedingungen zu erhalten, die wir aus unserer näheren kosmischen Umgebung nicht kennen, empfiehlt es sich, nicht nur die Zustandsfolge zu diskutieren, die bei zunehmendem äußeren Druck durchlaufen wird, son-

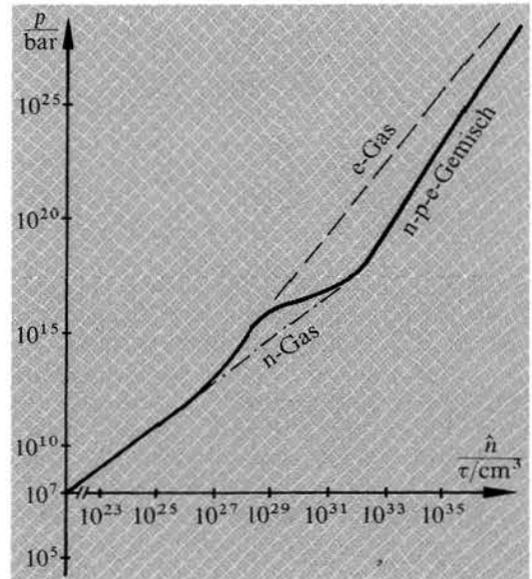


Abb. 5 Der Gesamtdruck des n-p-e-Gemisches (—) im chemischen Gleichgewicht sowie die Partialdrücke von e- und n-Gas als Funktion der Mengendichte

dern auch die bei wieder abnehmendem Druck. Dabei wird zunächst die Entartung des n-Gases aufgehoben. Das bedeutet, daß im ersten Stadium der Druckabsenkung allein die Dichte \hat{n}_n abnimmt, während $\hat{n}_e = \hat{n}_p$ ihren Wert von etwa $10^{30} \tau/\text{cm}^3$ fast ungeändert beibehalten. Das n-Gas bleibt indessen bei diesem Prozeß nicht homogen-strukturlos, sondern bildet, wie unsere Betrachtungen über Kernreaktionen nahelegen, unter Ausnutzung der Reaktion (1) Atomkerne. Schließlich resultiert ein Zustand, in dem zwar das e-Gas noch stark entartet ist, die Nukleonen jedoch Kerne bilden. Dieser Zustand entspricht vermutlich dem der weißen Zwerge (obwohl diese keineswegs durch Druckreduktion aus Neutronensternen entstehen).

9. Neutrinos und Antineutrinos

Schließlich noch ein paar Worte über die Neutrinos, also das ν - und das $\bar{\nu}$ -Gas. Für unsere Betrachtungen wichtig ist die Frage nach dem Wert des chemischen Potentials der Neutrinos und Antineutrinos, denn in allen Überlegungen haben wir μ_ν und $\mu_{\bar{\nu}}$ als so klein angenommen, daß sie gegen die Werte der übrigen chemischen Potentiale vernachlässigbar waren. Welche Gründe sprechen für diese Annahme?

Zunächst sind ν und $\bar{\nu}$ Gase, die, wie wir gesehen haben, mit den übrigen Formen der Materie, die uns hier interessieren, also die durch die Gravitation konzentrierte Form der Materie, aus der die Sterne gebildet sind, in einer sehr merkwürdigen Beziehung stehen. Neutrinos und Antineutrinos werden zwar bei den im Sterninnern ablaufenden Reaktionen erzeugt und ausgesendet, aber so gut wie nie aufgenommen. Sie würden sogar dann nicht merklich aufgenommen, wenn sie in größerer Dichte vorhanden wären, denn ihr Wirkungsquerschnitt ist viel zu klein (in unserer Sprache, ihr Reaktionswiderstand viel zu groß), um Reaktionen, in denen sie absorbiert werden, in spürbarem Maß zu ermöglichen. Tatsächlich ist das auch gar nicht nötig, denn zu jeder Reaktion, in der ein Neutrino oder Antineutrino absorbiert würde, gibt es eine viel leichter realisierbare Reaktion, in der ein Antineutrino oder ein Neutrino emittiert wird. Soll zum Beispiel der Neutronenzerfall (1) rückgängig gemacht werden, so ist man nicht auf die Umkehrreaktion von (1), d. h. auf $p + e + \bar{\nu} \rightarrow n$ angewiesen, sondern kann dasselbe mit der viel einfacher realisierbaren Reaktion $p + e \rightarrow n + \nu$ erreichen, die ebenfalls ein Zerfall ist, nämlich der Zerfall von $p + e$. Statt Neutrinos aufzunehmen, gibt die Stern-

materie Antineutrinos ab, und statt Antineutrinos aufzunehmen, gibt sie Neutrinos ab. In jedem Fall gibt sie die Stoffe ν und $\bar{\nu}$ nur ab, und damit auch die Energie sowie die sonstigen Größen, die diese Stoffe sozusagen unwiderruflich davonschleppen.

Machte man ernst mit der Behauptung, daß Neutrinos und Antineutrinos die Eigenschaft haben, mengenartige Größen von nuklearer Materie nur wegzuschleppen, niemals umgekehrt aber auch einmal derartige Größen zu bringen, so wäre, was die Bilanzen dieser Größen angeht, die Wirkung der Neutrinos und Antineutrinos dieselbe, als wären manche generellen Erhaltungssätze außer Kraft gesetzt. Daß Neutrinos und Antineutrinos einem System Energie nur entziehen, niemals aber zuführen, liefe für die dynamische Beschreibung des Systems auf dasselbe hinaus wie die Regel, daß die Energie einem Pendant zum 2. Hauptsatz genügt, nämlich daß Energie zwar vernichtet, nicht aber erzeugt werden kann. Analog könnte man die Wirkung der Neutrinos für andere Größen, wie Impuls, Drehimpuls etc. beschreiben. Das Resultat wäre, daß man von Neutrinos und Antineutrinos gar nicht zu reden brauchte. Formal läuft das auf dasselbe hinaus, als wenn man μ_ν und $\mu_{\bar{\nu}}$ Null setzt.

Wir wissen jedoch, daß Neutrinos und Antineutrinos nicht allein erzeugt, sondern auch vernichtet werden können. Die Aussage, daß sie nur Größen wegschleppen, nicht aber bringen können, trifft daher exakt nicht zu, sondern höchstens in mehr oder weniger guter Näherung. Unsere Überlegung zeigt aber, daß man in Situationen, in denen diese Näherung brauchbar ist, das chemische Potential von Neutrinos und Antineutrinos vernachlässigen darf. Bei den Nuklearreaktionen in Sternen scheint das der Fall zu sein, so daß damit zu rechnen ist, daß unsere Näherung, die in der Vernachlässigung von μ_ν und $\mu_{\bar{\nu}}$ besteht, einigermaßen zutrifft.

Will man mehr sagen, muß man Genaueres über die Neutrinos und Antineutrinos in der Welt wissen: Ihre Energie pro Menge („Ruhenergie“) $e_{\nu,0} = e_{\bar{\nu},0}$, ihre Temperatur, ihre Dichten \hat{n}_ν bzw. $\hat{n}_{\bar{\nu}}$. Nimmt man an, daß die Werte dieser Größen kosmologisch festgelegt sind, so ergeben sich nach dem Urknall-Modell der Welt Werte für μ_ν und $\mu_{\bar{\nu}}$, die ebenfalls vernachlässigbar sind.

Literatur

- [1] G. Falk: Was ist eigentlich Atomistik – oder: Die physikalische Größe „Menge“. Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts, Heft 2.

Reaktionen in der Biologie

1. Einleitung

Der Stoffwechsel, d. h. die Aufnahme, Umwandlung und Abgabe von Stoffen gilt neben anderen Eigenschaften als ein kennzeichnendes Merkmal lebender Systeme. Greifen wir, um die Darstellung nicht zu abstrakt werden zu lassen, ein konkretes System dieser Art heraus. Abb. 1 zeigt ein Beispiel, das jedermann vertraut ist. Im Bild sind der Übersicht halber nur zwei der vielfältigen Leistungen dieses „Systems“ hervorgehoben. Auf der linken Seite der Abbildung ist sein Stoffaustausch mit der Umgebung vereinfacht dargestellt: Es wird Sauerstoff und Kohlenhydrat, abgekürzt als (CH_2O) , aufgenommen, Kohlendioxid und Wasser werden abgegeben. Da der gesamte Stoffbestand des Systems im zeitlichen Mittel konstant bleibt, läßt sich der dargestellte Stoffaustausch als eine einzelne Reaktion beschreiben, die in ihrer Stoffbilanz eine einfache Verbrennung darstellt. Unser System selbst spielt dabei die Rolle eines „chemischen Reaktors“.

Die bei dieser Stoffumwandlung freiwerdende Energie wird auf vielfältige Weise genutzt. Sie dient unter anderem dazu, die verschiedensten *Bewegungsvorgänge* anzutreiben, von denen Abb. 1 rechts ein Beispiel zeigt. Auch die Energie für die *chemische Synthese* der unzähligen Bau- und Hilfsstoffe, die für Betrieb, Wartung und Instandhaltung unseres Reaktors nötig sind, stammt zum großen Teil aus dieser Reaktion. Dasselbe gilt für die Energie, die zum *Transport von Stoffen*, der Montage vorgefer-

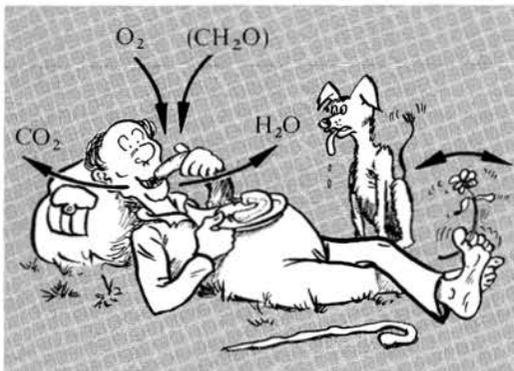


Abb. 1 Beispiel eines biologischen Systems. Links: der Stoffwechsel, vereinfacht dargestellt, rechts: Bewegung als eine der möglichen Leistungen

tigter molekularer Bauteile sowie der *Weiterleitung von Nachrichten* gebraucht wird, wobei wir nicht nur an die Versorgung zu denken haben, sondern ebenso an die komplizierte Entsorgung der nach Billionen zählenden Betriebseinheiten, der Organe, Gewebe, Zellen und Zellorganellen.

Die Frage, wie das System stoffliche Umwandlungen nutzt, um diese verschiedenen Leistungen zu vollbringen, soll Gegenstand dieses Aufsatzes sein. Natürlich können wir uns hier nur mit einigen Grundprinzipien beschäftigen und müssen auf alle Einzelheiten verzichten. Es soll deshalb genügen, wenn wir die Stoffe nicht mit ihren wirklichen Formeln und Namen bezeichnen, sondern mit allgemeinen Symbolen wie A, B, C. Nur in einigen besonders wichtigen Fällen sollen einzelne Stoffe konkret benannt werden.

2. Steuerung biochemischer Reaktionen

Wenn wir einen Blick in unseren Reaktor werfen, und zwar nicht mit den Augen des Anatomen, sondern durch die Brille des Chemikers, so bietet sich uns ein verwirrendes Bild: Wir beobachten tausende von Stoffen, die durch tausende von Reaktionen auf- und abgebaut, verkettet und gespalten, hierher und dorthin verpackt werden.

Früher nahm man an, daß zum Antrieb und zur Steuerung dieser verwickelten Vorgänge, von deren Einzelheiten man damals noch gar keine Vorstellung hatte, eine besondere gestaltende Kraft erforderlich sei, die über die Wirkung der üblichen Naturgesetze hinausreiche. Inzwischen weiß man, daß man zur Erklärung der Lebensvorgänge durchaus mit den Gesetzen auskommt, die auch die Vorgänge in der unbelebten Welt beherrschen. Darüber hinaus ist mittlerweile klar, daß sich die Natur im wesentlichen nur eines einzigen Verfahrens bedient, um alle diese Reaktionen so zu steuern, daß die vielfältigen Leistungen der Lebewesen dabei herauskommen. Dieses Verfahren besteht darin, für jede Reaktion einen Schalter einzurichten, mit dem sie ein- und ausgeschaltet werden kann.

Dieses Vorgehen wird begünstigt, wenn nicht gar ermöglicht durch den Umstand, daß die meisten Stoffe ziemlich träge reagieren, so daß der größte Teil der Reaktionen gehemmt ist, von allein also gar nicht abläuft, selbst wenn ein starker Antrieb hierfür vorhanden ist, das chemische Potential mit Ablauf der Reaktion also stark abnehmen würde. Diesen Hemmungen verdanken wir ja, daß sich die

Lebewesen in dem Meer von Sauerstoff, in dem wir leben, überhaupt erhalten können und nicht zu Kohlendioxid, Wasserdampf und Stickstoff verbrennen.

Als Schalter für das Einschalten erwünschter Reaktionen werden bestimmte, eigens für diesen Zweck hergestellte Stoffe eingesetzt, die sogenannten Enzyme. Chemisch haben sie die Funktion von Katalysatoren: Ihre Anwesenheit setzt den vorhandenen Widerstand gegen den Ablauf einer Reaktion herab, so daß die Reaktion, ihrem Antrieb folgend, ablaufen kann (Abb. 2). Der Vergleich mit dem Schalter trifft die Sachlage durchaus, denn auch das Einschalten eines Schalters ist nichts anderes als die Verminderung eines Widerstands, der im ausgeschalteten Zustand so hoch ist, daß er den Strom hindert, seinem Antrieb, nämlich der Spannung, zu folgen. Der Zusatz eines Enzyms zu einem Reaktionsgemisch vermag gewisse Reaktionen zu begünstigen, während er andere gar nicht beeinflußt. Oft ist die Wirkung eines Enzyms so spezifisch, daß nur eine einzige Reaktion aus einer Unzahl möglicher gefördert wird. Dadurch ist es erreichbar, daß von den vielen denkbaren Produkten nur ein ganz bestimmtes gebildet wird und dadurch der Materiestrom über einen ganz bestimmten Weg gelenkt wird.

Es ist nun bemerkenswert, daß die Eigenschaft der Enzyme, reaktionsspezifische Schalter zu sein, allein schon hinreicht, um viele der ungewöhnlichen Fertigkeiten lebender Systeme zu erklären. Das soll uns im folgenden beschäftigen.

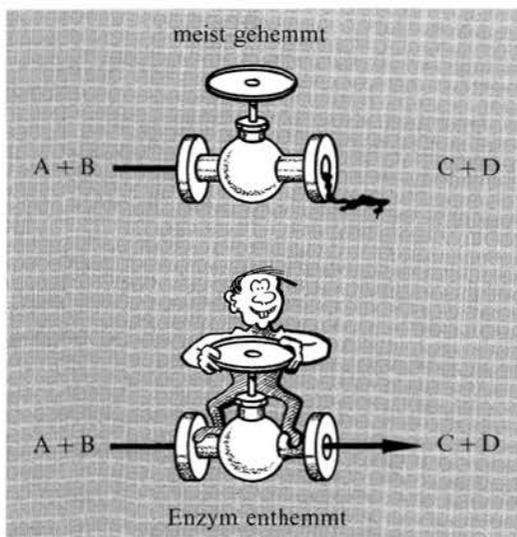


Abb. 2 Ein Enzym hat die Wirkungsweise eines Schalters, mit der sich eine gehemmte Reaktion einschalten läßt

Die Frage, welchen Besonderheiten die Enzyme ihre spezifischen katalytischen Fähigkeiten verdanken, müssen wir hier übergehen. Die Bildung von Enzymen in Lebewesen ist eine hochentwickelte Kunst, denn für praktisch jede der abertausend Reaktionen, die in Lebewesen ablaufen, gibt es ein eigenes Enzym. Etwas überspitzt läßt sich sagen, daß überhaupt nur solche Reaktionen ablaufen, die durch Enzyme katalysiert werden.

Obwohl die Katalyse selbst keine Energiezufuhr erfordert, sind die Enzyme dennoch die wichtigsten Umschlagplätze der Energie in biologischen Systemen, wie wir noch sehen werden. Ehe wir uns unserem Hauptthema zuwenden, wollen wir uns daher die Energieversorgung eines Lebewesens etwas näher ansehen.

3. Energieverteilungsnetz

Damit eine Muskelzelle sich zusammenziehen, eine Darmzelle Stoffe resorbieren, eine Drüsenzelle Sekrete bilden und eine Nervenzelle Reize leiten kann, sind alle diese Zellen auf eine Belieferung mit Energie angewiesen. Es stellt sich somit das Problem, die mit den Nahrungsstoffen und dem eingeatmeten Sauerstoff aufgenommene Energie bis zu den Zellen in die fernsten Winkel des Körpers zu verteilen, ja bis hin zu den einzelnen Molekülen innerhalb der Zelle. Das Problem ist durchaus vergleichbar mit der Aufgabe, die einzelnen Haushalte und Betriebe eines Landes mit Energie zu versorgen. Sehen wir uns deshalb einmal an, wie diese Aufgabe in der Technik gelöst wird.

Die Energie stammt in der Regel aus primären Quellen, die an einigen Stellen des Landes gehäuft vorkommen, wie Kohlebergwerke, Öl- oder Gasquellen. Aber auch ein Hafen oder ein Bahnhof, in dem die eingeführten Rohstoffe umgeschlagen werden, kann für ein Land die Rolle dieser primären Quelle spielen. Um die Verteilung zu erleichtern, wird die Energie je nach den Anforderungen auf diesen oder jenen Energieträger umgeladen und so dem Bestimmungsort zugeleitet. Im ersten Schritt wird der stoffliche Träger, meist nur wenig verändert, mechanisch verfrachtet mit Lastwagen, Eisenbahn, Schiff oder, wenn er gasförmig oder flüssig ist, indem man ihn durch Rohre strömen läßt. Abb. 3 deutet links diese Transportart an. Früher wurde Holz und Kohle für den Herd und Petroleum für die Lampe im Schiffsbauch oder auf Rädern bis in den entlegensten Haushalt befördert. Heute wird

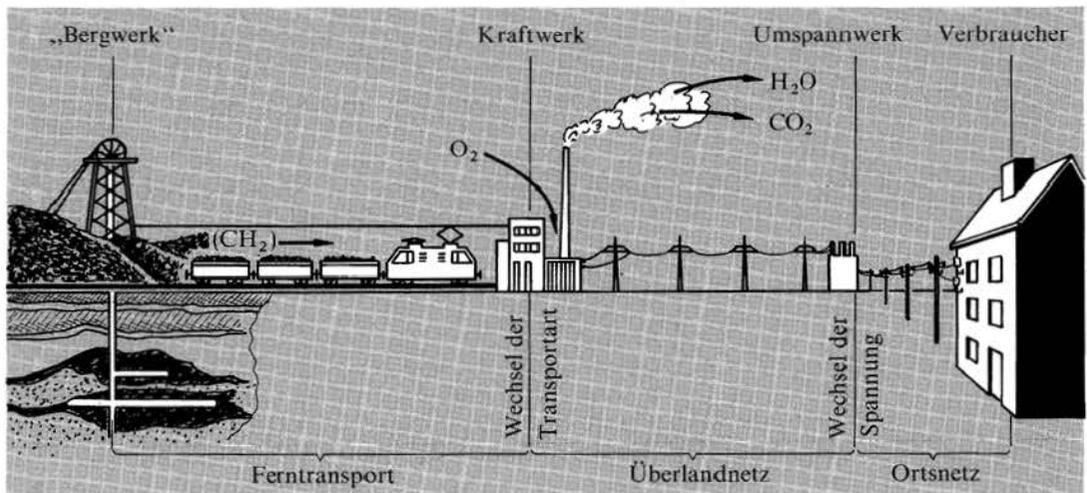


Abb. 3 Verteilung der Energie in einem Land. 1. Stufe: mechanischer Transport, 2. Stufe: Leitung bei hoher Spannung, 3. Stufe: Leitung bei niedriger Spannung

diese mechanische Art des Transports vor allem für sehr große Entfernungen verwendet, da sie mit relativ kleinen Verlusten verbunden ist. Der ebenfalls benötigte Sauerstoff wird durch Wind und Wetter in der Atmosphäre schnell umgewälzt, so daß er jederzeit zur Verfügung steht und man sich um seinen Transport nicht zu kümmern braucht. Für kleinere Entfernungen, insbesondere zur Verteilung der Energie bis zum einzelnen Verbraucher, verwendet man heute Transportarten, die den modernen Ansprüchen des Verbrauchers – etwa der jederzeitigen Betriebsbereitschaft von Fernseher und Staubsauger – gewachsen sind. Dazu läßt man die Energie auf neue, passendere Energieträger um. Das geschieht großtechnisch in unseren Kraftwerken. Der neue Träger ist die Elektrizität oder, wenn man lieber will, die Elektronen in den elektrischen Kabeln. Da die Elektronen z.B. im Kupfer sehr beweglich sind, ist es einfach, sie durch Leitung in diesem Metall zu transportieren. Man braucht sie nicht mechanisch zu befördern. Da die Leitungsverluste bei ein und demselben Energiestrom um so geringer sind, je höher die Spannung ist, wählt man diese so hoch wie möglich. Allerdings können die meisten Verbraucher sehr hohe Spannungen nicht ohne weiteres verkraften. Man umgeht diese Schwierigkeit, indem man im Nahbereich, wo nur noch kurze Transportwege nötig sind, Umspannwerke vorsieht, die die Spannung auf ein verbrauchsgerechtes Maß heruntertransformieren.

Auf diese Weise erhält man für die Energieversorgung ein dreistufiges Schema (Abb. 3). Als Kennzeichen des Übergangs von der ersten zur zweiten Stufe betrachten wir den Wechsel vom mecha-

nischen Transport zur Leitung, während der Übergang von der zweiten zur dritten Stufe durch die Änderung der Spannung charakterisiert sein soll.

Zum Vergleich betrachten wir nun die Energieversorgung des Lebewesens, deren Schritte in Abb. 4 verfolgt werden können. Der primäre Energieträger ist das Stoffpaar Kohlenhydrat und Sauerstoff. In Darm und Lunge werden diese Stoffe zunächst in eine transportierbare Form gebracht und dann über ein Rohrnetz den Geweben zugeführt, und zwar das Kohlenhydrat gelöst als Blutzucker und der Sauerstoff in den roten Blutkörperchen gebunden an den

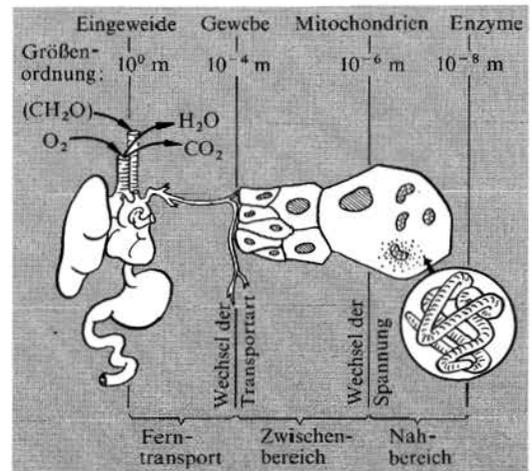


Abb. 4 Beispiel für die Verteilung der Energie in einem Lebewesen. 1. Stufe: mechanischer Transport, 2. Stufe: Leitung bei hoher chemischer Spannung, 3. Stufe: Leitung bei niedriger chemischer Spannung

Blutfarbstoff, das Hämoglobin. Der Abbrand, also Kohlendioxyd und Wasser, wird über dasselbe Wegenetz beseitigt. Auf diese Art gelingt es, über die allerfeinsten Haargefäße bis auf etwa 1/10 mm an die Verbraucher heranzukommen. Wenn wir aber bedenken, daß diese Verbraucher gewisse Enzyme sind, die nur etwa 10 nm Durchmesser besitzen, dann sehen wir, daß die Maschen unseres Energienetzes noch um den Faktor 10^4 zu grob sind. Überdies beträgt der chemische Potentialunterschied, also die chemische Spannung zwischen „Blutzucker + Blutsauerstoff“ und den Endprodukten „Kohlendioxid + Wasser“ rund 3000 kG. Diese der elektrischen Spannung entsprechende Größe ist etwa zwei Zehnerpotenzen zu groß, um für die Enzyme direkt verwertbar zu sein.

Trotzdem wird der alte Energieträger „Blutzucker + Sauerstoff“ vorerst beibehalten, aber jetzt nicht mehr konvektiv befördert, sondern durch Diffusion, also durch einen der Leitung analogen Vorgang, indem der Träger in einem ruhenden Medium wandert. Wie im elektrischen Fall ist auch jetzt die „Spannung“, hier die chemische Spannung, möglichst groß gewählt, um möglichst viel Energie mit einem kleinen Trägerstrom zu befördern.

Gegenüber der Leitung der Elektronen im Metall des Hochspannungsnetzes ist diese Übertragungsart allerdings um viele Zehnerpotenzen ungünstiger und daher die Reichweite entsprechend kleiner. Während man in Überlandnetzen die Energie über tausend Kilometer noch mit vertretbaren Verlusten verfrachten kann, ist die Beförderung durch Diffusion unter den etwa in einem Muskel vorliegenden Bedingungen auf eine um zehn Zehnerpotenzen kleinere Entfernung beschränkt, das heißt auf 1/10 mm. Das reicht aber gerade aus, um die Transportlücke zwischen den Maschen der Haargefäße zu schließen.

Zu dem großen Unterschied zwischen den beiden Transportarten trägt bei, daß die Elektronen in Kupfer etwa 10^6 mal beweglicher sind als der Zucker mit dem zugehörigen Sauerstoff in Wasser. Hinzu kommt, daß die Energiefracht der Elektronen im Überlandnetz etwa 10^4 mal größer ist, bezogen auf die gleiche Trägermenge.

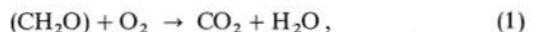
Würde man die chemischen Potentialdifferenzen, also die Spannungen dieses Leitungsvorgangs, schon beim Übergang vom konvektiven zum diffusiven Transport auf 1/100 heruntertransformieren, um sich den Ansprüchen der Enzyme anzupassen, dann wäre für dieselbe Energiefracht der hundertfache Trägerstrom erforderlich, der auch etwa hundert mal so hohe Verluste verursachen würde. Um den gleichen Wirkungsgrad zu erhalten, müßten die Transportwege demnach auf 1/100 verkürzt werden,

also von etwa 1/10 mm auf 1 μ m. Damit läßt sich aber die Entfernung von den Haargefäßen zu den Enzymen nicht überbrücken. Der Hochspannungstransport ist also eine notwendige Zwischenstufe.

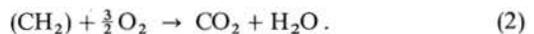
Erst wenn wir auf etwa 1 μ m an die Verbraucher herangekommen sind, kann, ja muß die chemische Spannung auf rund 50 kG gesenkt werden, nämlich auf den Wert, auf den die Enzyme eingestellt sind. Dazu gibt es in den Zellen, über das ganze Innere der Zellen verteilt, hunderte von Umspannstationen, die sogenannten Mitochondrien. Das sind winzige Zellorganellen, die viel kleiner sind als der Zellkern. Wenn auch Teile dieses Transformationsprozesses im Zellplasma selbst stattfinden, so fällt die Hauptlast doch den Mitochondrien zu.

Bei der Energieverteilung in unserem biologischen System finden wir also ebenfalls drei Stufen wieder, wie wir es bei der Versorgung eines Landes kennengelernt haben. Ein nochmaliger Vergleich der Abb. 3 und 4 läßt das sofort deutlich werden. Während bis zu den Mitochondrien die Bestandteile der Nahrung nur in wenig veränderter Form verfrachtet werden, übernehmen von dort an ganz andere Stoffe den Energietransport. Hier wird also nicht nur die Spannung gesenkt, sondern auch der Energieträger gewechselt. In dieser Hinsicht haben die Mitochondrien eine Funktion, die in unserem technischen Analogon den Kraftwerken zukommt und die dort auf einer früheren Stufe des Prozesses abläuft. In den Mitochondrien wird der „Brennstoff“ wie in einem konventionellen Kraftwerk die Kohle (CH) oder das Öl (CH₂) mit Sauerstoff zu Wasser und Kohlendioxid umgesetzt. Selbst die Reaktionsgleichungen der Bruttoreaktion haben eine gewisse Ähnlichkeit:

Mitochondrien:



Kraftwerk:



Wegen dieser Parallelität werden die Mitochondrien auch gern die *Kraftwerke* der Zelle genannt. Wir hatten sie dagegen oben als *Umspanner* bezeichnet, und so mag die Frage aufkommen, welches von beiden sie nun „wirklich“ sind. Tatsächlich ist es Geschmacksache, welches dieser beiden Bilder man bevorzugt. Auch ein Kraftwerk erscheint als Umspanner, wenn man in ihm eine Vorrichtung sieht, die die Energie von einem Stoffstrom auf einen anderen Stoffstrom umlädt, nämlich von Brennstoffstrom auf den Strom der Leitungselektronen. So betrachtet transformiert das Kraftwerk die chemische Spannung zwischen den Stoffen der linken

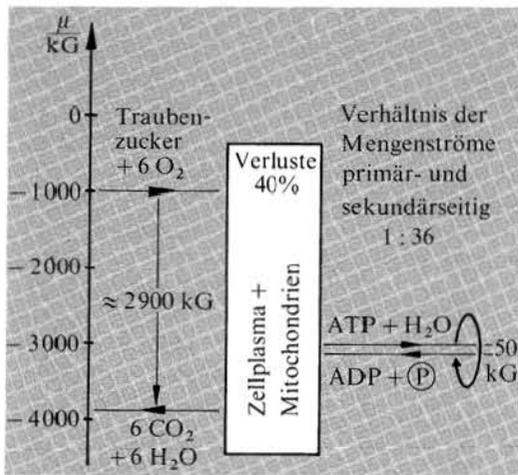


Abb. 5 Mitochondrien als Umspanner

und denen der rechten Seite von (2) in die elektrochemische Spannung zwischen den Leitungselektronen in den beiden Drähten des Ausgangskabels. Analog laden Mitochondrien die Energie um vom „Traubenzucker-Sauerstoff-Strom“ der „Primärseite“ auf einen anderen Stoffstrom, „ATP-Strom“ genannt, der die „Sekundärseite“ bildet. Das Verhältnis des primärseitigen zum sekundärseitigen Mengenstroms ist als Folge der in den Mitochondrien ablaufenden Umsetzungen festgelegt und beträgt 1 : 36. Entsprechend wird die chemische Spannung

der Primärseite von 2900 kG herabgesetzt und zwar, da bei dem Umladeprozess rund 40% der Energie verloren geht, auf etwa 50 kG auf der Sekundärseite (Abb. 5). Wegen des erheblichen „Innenwiderstands“ unseres Umspanners ist die Spannung abhängig vom entnommenen Strom.

4. Das Adenosintriphosphat (ATP)

Der Energieträger auf der Sekundärseite in Abb. 5 ist eine organische Substanz mit dem Namen Adenosintriphosphat, abgekürzt ATP. Soweit man heute weiß, ist dieser Stoff in allen irdischen Lebewesen der gleiche. Es sieht demgemäß so aus, als würde der gesamte Energiefluß aller Lebewesen mit Hilfe dieses Stoffes verteilt. Ein Mensch setzt pro Tag etwa 70 kg dieses Stoffes um. Der momentane Vorrat, den der Mensch von dieser Substanz hat, beträgt jedoch nur 35 g, so daß ein ATP-Molekel nur eine mittlere Lebensdauer von etwa 3/4 Minute hat. Der Umsatz dieses Stoffes ist daher außerordentlich intensiv. Sobald er verbraucht ist, wird er in den Mitochondrien wieder regeneriert und damit zu neuem Verbrauch bereitgestellt. Wegen seiner zentralen Bedeutung wollen wir etwas näher auf das ATP eingehen.

Die Strukturformel des ATP ist in Abb. 6 dargestellt. ATP ist eine mittelstarke bis schwache Säure, die in

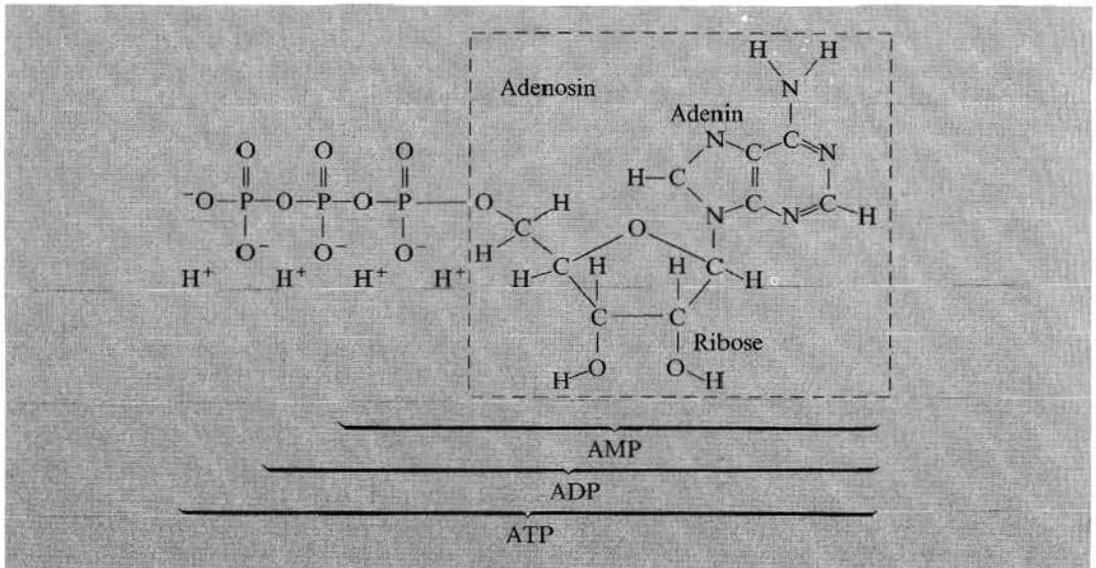


Abb. 6 Strukturformel des Adenosintriphosphats (ATP). Die über Sauerstoffatome mit dem Phosphor verknüpften H-Atome werden in neutraler wäßriger Lösung zum überwiegenden Teil als H^+ -Ionen abgespalten, wie es im Bild angedeutet ist. In den Zellen bildet das so entstehende drei- bis vierfach negativ geladene Ion mit Mg^{++} -Ionen einen Komplex, der den eigentlichen von den Enzymen benutzten Energieträger darstellt.

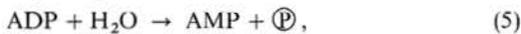
wäßriger Lösung mehr oder weniger dissoziiert vorliegt. Der Name spiegelt die Zusammensetzung des Moleküls wider, nämlich die Kombination aus einem großen Molekülteil rechts im Bild, das den Trivialnamen Adenosin trägt, mit drei Phosphorsäureresten. Der Energie liefernde Vorgang ist die Bildung von Adenosindiphosphat, abgekürzt ADP, unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung des letzten Phosphorsäurerests, also die Reaktion



Das Symbol P steht hier als Abkürzung für die teilweise dissoziierte Phosphorsäure H_3PO_4 . Die chemische Spannung zwischen der Stoffkombination auf der linken und auf der rechten Seite dieser Reaktionsgleichung, also der Antrieb der Reaktion (3), beträgt bei der Temperatur und den Konzentrationen, die in einer Zelle herrschen, rund 50 kG. Es ist somit

$$[\mu_{\text{ATP}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}] - [\mu_{\text{ADP}} + \mu_{\text{P}}] = 50 \text{ kG} \quad (4)$$

Auch das ADP kann noch eine Phosphatgruppe abgeben gemäß der Reaktion

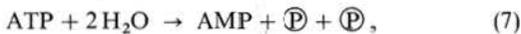


in der Adenosinmonophosphat, AMP abgekürzt, gebildet wird.

Auch diese Reaktion hat eine chemische Spannung von etwa 50 kG:

$$[\mu_{\text{ADP}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}] - [\mu_{\text{AMP}} + \mu_{\text{P}}] = 50 \text{ kG} \quad (6)$$

Daneben kann auch der direkte Übergang von ATP in AMP genutzt werden gemäß



mit

$$[\mu_{\text{ATP}} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}] - [\mu_{\text{AMP}} + 2\mu_{\text{P}}] = 100 \text{ kG} \quad (8)$$

Daß alle diese Vorgänge in einer Zelle in Wirklichkeit in mehreren Stufen verlaufen, ist für die Höhe der verfügbaren Spannung belanglos. Bemerkenswert ist, daß die Reaktion (7) von einer doppelt so hohen chemischen Spannung angetrieben wird wie die Reaktionen (3) und (5), nämlich von 100 kG. Abb. 7 veranschaulicht die Werte der chemischen Spannungen und stellt sie in Korrespondenz zu dem in der Technik üblichen Gleichstromnetz mit zwei Spannungsstufen von je 110 V. Wie im elektrischen Gegenstück sind die Spannungen übrigens nicht völlig konstant, sondern belastungsabhängig.

Es sei noch angemerkt, daß das AMP einer der vier Buchstaben des genetischen Alphabets ist, in dem die DNS, also die Erbsubstanz, geschrieben ist.

Wozu dient eigentlich der große, „Adenosin“ genannte Molekülteil, wo doch nur der winzige, die

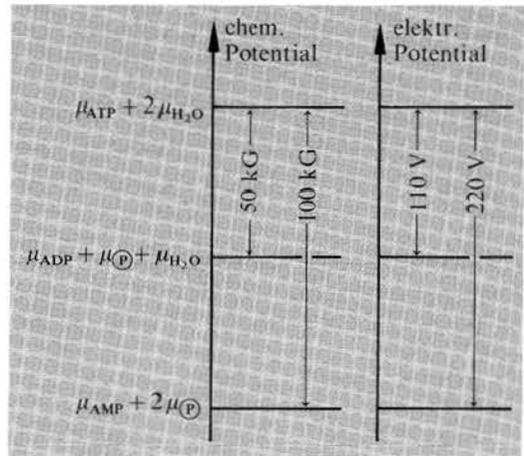


Abb. 7 Vergleich des „Niederspannungsnetzes“ einer Zelle (links) mit dem in der Technik üblichen Gleichspannungsnetz

Phosphorsäurereste enthaltende Teil aktiv ist? Er dient dazu, den Energieträger ATP für die Enzyme erkennbar zu machen und damit an die Stellen zu lenken, an denen seine Energiefracht gebraucht wird. Im Prinzip könnte diese Funktion ebenso gut auch von anders gebauten Molekülteilen übernommen werden, und es gibt vermutlich viele organische Moleküle die das leisten würden. Daß gerade dem Adenosin diese Rolle zugefallen ist, kann man wohl als Zufalls der Entwicklungsgeschichte bezeichnen. Nachdem es aber einmal seine Rolle spielt, ist nicht damit zu rechnen, daß sich daneben noch chemisch andere Träger des Triphosphats durchsetzen werden. Tatsächlich gibt es noch einige verwandte Molekelarten, die das ATP bei gewissen Reaktionen vertreten, die aber längst nicht dessen universelle Bedeutung erreichen. Es ist ähnlich wie mit der Spurweite einer Eisenbahn. Im Prinzip ist jede Spurweite möglich; hat man sich aber einmal für eine bestimmte Spurweite entschieden, so ist eine Umstellung praktisch kaum noch zu bewerkstelligen. Das ATP gleicht einem Wägelchen, das gerade die richtige Spurweite hat, um auf einem sehr ausgedehnten Schienennetz verkehren zu können, mit Ausnahme einiger Privatstrecken.

5. Biosynthese

Wir wollen uns nun der Frage zuwenden, wie die Energie aus dem „ATP-Netz“ dazu genutzt wird, um Stoffe aufzubauen, die in ihrer natürlichen Tendenz zum Zerfall neigen. Dazu nennen wir noch

einmal die Voraussetzungen, auf denen die Überlegungen dieses und der nächsten Abschnitte beruhen:

- In einer Zelle schwimmt an allen Orten eine besondere Art von Molekülen CD mit der Neigung, in die Bestandteile C und D zu zerfallen:

$$CD \rightarrow C + D. \quad (9)$$
- Alle Reaktionen sind im Normalfall gehemmt. Es gibt aber zu jeder Reaktion ein Enzym, dessen An- und Abwesenheit die Reaktion ein- und ausschaltet.

Die erste Annahme besagt, daß bei den in der Zelle herrschenden Temperaturen und Konzentrationen gilt

$$\mu_{CD} > \mu_C + \mu_D. \quad (10)$$

Wir denken uns nun einen zweiten Stoff AB, der wie CD unter den in der Zelle vorliegenden Bedingungen zum Zerfall neigt:



für den also wie für CD gilt:

$$\mu_{AB} > \mu_A + \mu_B. \quad (12)$$

Da ein Enzym eine Reaktion niemals antreiben, sondern sie nur ein- und ausschalten kann, besitzt es unter den genannten Voraussetzungen allenfalls die Fähigkeit, den Stoff AB zu zerlegen, nicht dagegen, ihn zusammenzusetzen. Das sieht auf den ersten Blick so aus, als wäre der Zusammenbau von AB unmöglich. Dieser Eindruck trägt jedoch. Eine Bindung kann geknüpft werden, wenn zugleich eine oder mehrere andere gespalten werden.

Nehmen wir zunächst einmal an, die chemische Spannung für den Zerfall von CD liege höher als die für die Spaltung von AB:

$$\mu_{CD} - [\mu_C + \mu_D] > \mu_{AB} - [\mu_A + \mu_B] > 0. \quad (13)$$

Dann würde folgende Kopplung von Reaktionen die Spaltung von CD mit dem Aufbau von AB verbinden:



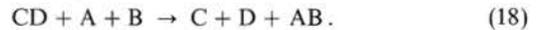
Der Wert des chemischen Potentials μ_{DA} des Zwischenprodukts DA mag dabei im Ausgangszustand so liegen, daß für die Reaktion (14) ein Potentialgefälle von links nach rechts besteht. Der Einsatz eines Enzyms $E^{(14)}$, das diese Reaktion katalysiert, bewirkt dann, daß sie einsetzt. Wird das Zwischenprodukt DA dabei angereichert, seine Konzentration also erhöht, so nimmt μ_{DA} zu, und zwar solange, bis das Potentialgefälle verschwunden ist, d. h. bis

$$\mu_{CD} + \mu_A = \mu_Z + \mu_{DA}. \quad (16)$$

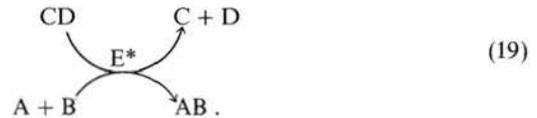
Wenn dieser Zustand erreicht ist, bleibt die Reaktion stehen. Wir können nun den sich aus dieser Gleichung ergebenden Wert $\mu_{DA} = \mu_{CD} + \mu_A - \mu_C$ des chemischen Potentials des Stoffs DA benutzen, um die chemische Spannung, d. h. den Antrieb, für die Reaktion (15) zu berechnen:

$$\begin{aligned} & [\mu_{DA} + \mu_B] - [\mu_D + \mu_{AB}] = \\ & = [\mu_{CD} - \mu_C - \mu_D] - [\mu_{AB} - \mu_A - \mu_B] < 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Der Antrieb ist offenbar positiv, wie sich durch Vergleich mit unserer Voraussetzung (13) ergibt. Einschalten der Reaktion (15) durch Zugabe eines Enzyms $E^{(15)}$ baut folglich das gewünschte Endprodukt AB auf Kosten des Zwischenprodukts DA auf. Da die Reaktion (14) wieder einsetzt, und das Zwischenprodukt damit ständig nachliefert, sobald dessen Potential μ_{DA} durch Verbrauch von DA abzufallen beginnt und wieder ein Potentialgefälle entsteht, kann auch die Reaktion (15) ständig weiterlaufen, so daß AB fortlaufend synthetisiert wird. Die Gesamtbilanz der Reaktionen (14) und (15) lautet



Der Stoff CD mit der starken Zerfallsneigung wird also in C und D zerlegt, dabei gleichzeitig aber die Verbindung AB aus den Komponenten A und B gebildet. In der Symbolik der Biochemie sieht das so aus:



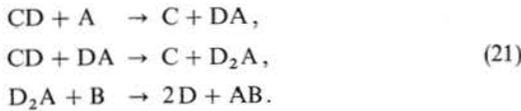
Die Rolle des Stoffs CD übernimmt in der Natur das ATP, das dabei nach der Reaktion (3) spaltet. Es gibt Enzyme, die die beiden Reaktionen (14) und (15) in einem Schritt vereinigen. Sie werden „Ligasen“ genannt. Diese Art Enzyme kennzeichnen wir mit einem Stern.

Es sei angemerkt, daß ein Aufbau von AB unter Zerspalten von CD selbst dann noch möglich ist, wenn AB eine größere Zerfallstendenz besitzt als CD. Das ist dadurch möglich, daß zum Aufbau einer Molekel AB statt einer zwei oder mehr Molekeln CD gespalten werden. Im Prinzip läßt sich ja durch Wahl einer ganzen Zahl n stets erreichen, daß

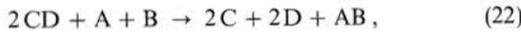
$$n(\mu_{CD} - [\mu_C + \mu_D]) > (\mu_{AB} - [\mu_A + \mu_B]), \quad (20)$$

gleichgültig, in welchem Verhältnis die chemischen Spannungen der Zerfallsreaktionen von CD und AB zueinander stehen. Bisher haben wir den Fall $n=1$ betrachtet. Ist zum Beispiel die Bedingung (20) für

$n=2$ erfüllbar, so führt folgende Kopplung von Reaktionen zum Ziel



Für die Gesamtreaktion



die deutlich zeigt, daß der Aufbau einer Molekel AB an die Spaltung von zwei Molekeln CD gebunden ist, ergibt sich wegen (20) ein positiver Antrieb:

$$\begin{aligned} (2\mu_{\text{CD}} + \mu_{\text{A}} + \mu_{\text{B}}) - (2\mu_{\text{C}} + 2\mu_{\text{D}} + \mu_{\text{AB}}) = \\ = 2(\mu_{\text{CD}} - [\mu_{\text{C}} + \mu_{\text{D}}]) - (\mu_{\text{AB}} - [\mu_{\text{A}} + \mu_{\text{B}}]) > 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Biosynthese organischer Stoffe entgegen ihrer natürlichen Zerfallstendenz dadurch gelingt, daß freiwillig nicht ablaufende Umsetzungen so mit gewissen Abbaureaktionen gekoppelt werden, daß der Antrieb für die Gesamtreaktion positiv wird. Energetische Probleme können dabei nicht entstehen.

6. Aktiver Transport

Zu den besonderen Leistungen biologischer Systeme gehört nicht nur der Auf- und Abbau der verschiedensten Stoffe, sondern auch deren gezielte Beförderung, etwa die Aufnahme eines Nahrungstoffes aus der Umgebung oder die Ausscheidung eines störenden Abfallproduktes. Nun wandert jeder Stoff stets *nur* in Richtung sinkender Werte seines chemischen Potentials, jedenfalls dann, wenn keine anderen „Triebkräfte“, etwa ein Temperaturgefälle, ein elektrisches Potentialgefälle oder ähnliches wirksam sind. Da weiterhin das Potential eines Stoffes in einer sonst gleichbleibenden Umgebung mit sinkender Konzentration abfällt, können wir folgern, daß ein Stoff nur in Richtung wachsender Verdünnung wandern kann. Trotzdem bringen es lebende Zellen fertig, einen außen nur mit geringer Konzentration vorhandenen Stoff ins Innere zu schleusen und dort anzureichern. In Zellen werden in der Tat Stoffe entgegen ihrem chemischen Potentialgefälle oder, wie man auch sagt, „aktiv“ transportiert. Wie ist das möglich?

Wir werden sehen, daß das Prinzip dasselbe ist, wie wir es bei den Biosynthesen kennengelernt haben, das heißt bei der Bildung eines Stoffes AB, dessen chemisches Potential μ_{AB} einen höheren Wert hat als die chemischen Potentiale der Ausgangsstoffe A

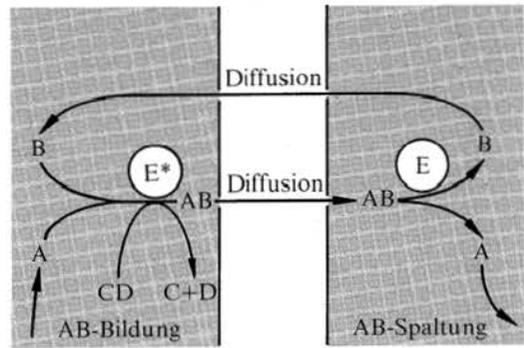
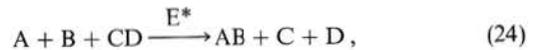


Abb. 8 Schema des aktiven Transports des Stoffes A. Die Wand ist nur für die Stoffe B und AB durchlässig. E* und E sind Enzyme, CD ist der Stoff, dessen Spaltung den Transportvorgang treibt

und B zusammengenommen. Auch diese Synthese läuft ja dem chemischen Potentialgefälle entgegen. Zur Erklärung des aktiven Transports genügt eine weitere einfache Annahme, die zu den beiden Annahmen des letzten Abschnitts hinzutritt:

- Es gibt Wände, die für manche Stoffe durchlässig sind, für andere nicht.

Abb. 8 zeigt eine solche Wand. Sie soll für einen Stoff A undurchlässig, für einen zweiten Stoff B und die aus A und B gebildete Verbindung AB dagegen durchlässig sein. Auf der linken Seite denken wir uns ein Enzym E*, eine Ligase etwa, die die Reaktion (18), also die Spaltung eines Stoffes CD, der in beliebiger Menge verfügbar sein soll, unter gleichzeitiger Bildung von AB aus A und B katalysiert. Diese Reaktion soll freiwillig ablaufen können. Das heißt nichts anderes, als daß die Beziehung (13) gelten soll. Auf der rechten Seite sei ein zweites Enzym E, das die ebenfalls freiwillige Spaltung von AB katalysiert. Die beiden Reaktionen sind verschieden. Zu jeder gehört ein eigenes Enzym, weshalb wir die Reaktionsgleichungen mit ihren Enzymen der Deutlichkeit halber noch einmal hinschreiben:



Wir erinnern daran, daß ein Enzym lediglich eine Art Schalter ist, der die Reaktion ein- und ausschaltet, nicht aber die Reaktionsgleichung beeinflussen kann. Wir nehmen weiter an, daß die Wand für die Enzyme E* und E undurchlässig ist. Wenn wir jetzt die Stoffe A und B zugeben, etwa auf beiden Seiten der Wand in gleichen Konzentrationen, setzt der Transportvorgang automatisch ein, indem A von links nach rechts befördert wird. Wie geht das zu?

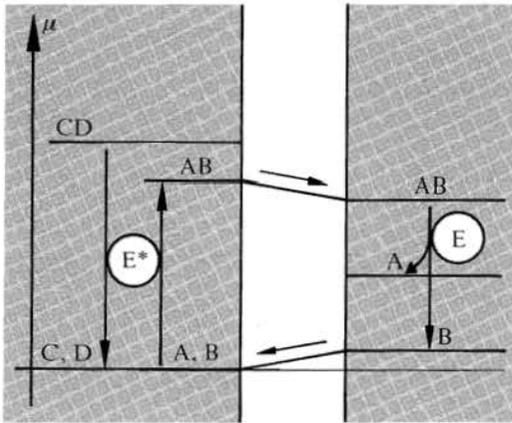


Abb. 9 Verlauf der chemischen Potentiale in der Umgebung der in Abb. 8 gezeigten Wand. μ_A , μ_B , μ_C , μ_D sind auf der linken Seite willkürlich null gesetzt

Links entsteht, dank der Anwesenheit des Enzyms E^* , aus A und B unter Spaltung von CD die Verbindung AB. Da sich AB dadurch allmählich anreichert, steigt dort das Potential μ_{AB} an und AB beginnt, seinem chemischen Potentialgefälle folgend, durch die Wand nach rechts abzuwandern (Abb. 9). Dort angekommen, findet AB das Enzym E vor, so daß dort die Reaktion (25) eingeschaltet und A und B freigesetzt werden. Damit haben wir zwar A von der einen Seite zur anderen hinüberbefördert, aber gleichzeitig auch B, so daß der Vorgang nur solange laufen kann, wie B links noch verfügbar ist. Damit der Transport weitergeht, muß B zurückbefördert werden. Das geschieht nun ohne weiteres Zutun, da B im eigenen nach links gerichteten Konzentrations- und damit Potentialgefälle an seinen Ausgangsort zurückdiffundiert. Der Stoff A kann dagegen nicht zurückkehren, da die Wand für A undurchlässig ist. Durch den beschriebenen Kreislauf von B ist es somit möglich, daß eine kleine Menge dieses Stoffes eine beliebig große Menge von A durch die Wand zu schleusen vermag.

Bemerkenswert ist, daß die Richtung des Stoffstroms nicht etwa durch die Ablaufrichtung der antreibenden chemischen Reaktion, nämlich der CD-Spaltung, bestimmt ist, sondern durch die Orte, an denen sich die Enzyme befinden. Würde man die Enzyme E^* und E vertauschen, würde sich der Stoffstrom umkehren: Der Stoff A würde in die Gegenrichtung „gepumpt“ werden. Die „Pumpe“ bleibt stehen, wenn entweder die A-Konzentration und damit das Potential μ_A links soweit gefallen ist, daß sich die Verbindung AB dort nicht mehr bilden kann, oder wenn die A-Konzentration und als Folge davon das Potential μ_A rechts so hoch geworden sind, daß sich AB hier nicht mehr spaltet.

Die höchstmögliche chemische Spannung $\Delta\mu_A$ oder, wenn A ionisiert ist, elektrochemische Spannung $\Delta\eta_A$, die eine solche einfache Anordnung zwischen beiden Seiten der Wand zu erzeugen vermag, ist gerade gleich der die CD-Spaltung treibenden Spannung $\mu_{CD} - (\mu_C + \mu_D)$. Sie entspricht der Leerlaufspannung einer elektrischen Spannungsquelle. Legt man eine Spannung $\Delta\mu_A$ von außen an, die höher ist als die „Leerlaufspannung“, indem man zum Beispiel rechts A zusetzt, dann läuft die „Pumpe“ rückwärts, wobei CD aus C und D rückgebildet wird. Die Anordnung arbeitet dann als CD-Generator. Für das erläuterte „Pumpprinzip“ ist es übrigens völlig belanglos, ob E^* und E Enzyme sind oder irgendwelche anderen z. B. anorganischen Katalysatoren und ob der ganze Vorgang im Innern einer Zelle oder in einem technischen Reaktor, in einer wässrigen Lösung oder in einer Gasphase stattfindet.

7. Vom aktiven Transport zur mechanischen Bewegung

Wir haben nur eine sehr primitive Ausführung einer chemisch getriebenen Stoffpumpe betrachtet, um das Wesentliche nicht durch technische Einzelheiten zu verschleiern. Die biologischen Stoffpumpen sind etwas raffinierter gebaut, das Prinzip dürfte dasselbe sein. Die Rolle der halbdurchlässigen Wände übernehmen Membranen, die das Innere einer Zelle als Ganzes oder Teile davon, etwa den Zellkern, oder die Mitochondrien, umschließen. Diese Membranen sind außerordentlich dünn, nur etwa 10 nm, was etwa dem Durchmesser großer Molekeln entspricht. Von ihrer Konsistenz her sind es Flüssigkeiten, und zwar, da sie eine gleichbleibende Dicke haben, eine Art zweidimensionaler Flüssigkeit. Als flächige Gebilde sind sie bemerkenswert stabil. Wenn man ein nicht zu großes Loch hineinreißt, schließt es sich von selbst wieder, indem sich der Rand des Loches zusammenzieht. Ihre Lösungseigenschaften ähneln denen eines Ölfilms. Daraus ergibt sich, daß sie für alle gut wasserlöslichen oder, wie man auch sagt, „hydrophilen“ Stoffe A schlecht durchlässig sind. Diese Stoffe lassen sich also in Säckchen oder Schläuche aus solchen Membranen einschließen. Ein Bakterium stellt ein einziges solches Säckchen dar, das allerdings außen durch eine zusätzliche Wand versteift und geschützt wird.

Ein Stoff B, der sich sowohl in Wasser wie in Öl einigermaßen löst, kann die Membran dagegen durchwandern. Damit eine Verbindung AB die

Membran passieren kann, sollten die Molekeln von B möglichst so beschaffen sein, daß sie den A-Molekeln eine Nische bieten, in der diese ihre hydrophile Oberfläche verbergen können. Molekeln von dem geschilderten Typ B, mit denen sich z.B. Ionen A durch einen Ölfilm schleusen lassen, sind bekannt.

Die Funktion der Pumpe läßt sich leicht verbessern, wenn die kooperierenden Molekeln B, E* und E in der Nähe der Membran zusammengehalten oder gar direkt miteinander verkettet werden, so daß E* auf der Außen- und E auf der Innenseite der Membran sitzen und B zwischen außen und innen pendeln kann. Der Komplex E*BE bildet dann eine einzige, zu gewissen Konfigurationsänderungen fähige große Molekel, die in der flüssigen Membran wie eine Boje schwimmt. Noch eine Reihe anderer Abwandlungen sind denkbar.

Die biologischen Stoffpumpen sind in der Regel direkt an das chemische „Niederspannungsnetz“ der Zellen angeschlossen, d.h. sie beziehen ihre Energie aus der Spaltung von ATP, das also die Rolle von CD spielt. Bei einem Übersetzungsverhältnis von 1:1 (d.h. 1 mol ATP je befördertes mol A) beträgt folglich die erreichbare chemische Maximalspannung $\Delta\mu_A = \Delta\mu_{ATP/ADP} \approx 50$ kG. Da in sonst gleichartiger chemischer Umgebung $\Delta\mu_A = RT \ln [\hat{n}_A(1)/\hat{n}_A(2)]$, worin $\hat{n}_A(1)$ die Mengendichte (Konzentration) von A auf der Seite 1 der Membran und $\hat{n}_A(2)$ entsprechend die A-Mengendichte auf der anderen Seite 2 bezeichnen [vgl. Gl. (10), S. 22], entsprechen 50 kG einer Anreicherung des gepumpten Stoffes um den Faktor 10^9 . Da die Membran den A-Rückstrom jedoch nicht ganz zu unterdrücken vermag, ist ein so hoher Faktor in Wirklichkeit unerreichbar. Überschreitet $\Delta\mu_A$ oder, wenn A ionisiert ist, $\Delta\eta_A$ aus irgendeinem Grund diesen Höchstwert, dann arbeitet die Anordnung als Generator, der Energie in das allgemeine Netz abgibt. Man nimmt an, daß die ATP-Generatoren in den Mitochondrien, und übrigens auch in den Chloroplasten der grünen Pflanzen nach diesem Prinzip arbeiten, getrieben von einem durch die Membran fließenden Protonenstrom. Die Protonen selbst stammen nach dieser Theorie aus einer über mehrere Stufen laufenden, mit entsprechend vielen Enzymen ausgestatteten Reaktionsfolge, der sogenannten „Atmungskette“, hauptsächlich aus der Spaltung von H_2O in H^+ - und OH^- -Ionen.

Unsere bisherigen Annahmen genügen auch, um das Zustandekommen einer mechanischen Bewegung und damit das Bauprinzip einer chemisch-mechanischen Maschine zu erklären. Wir denken uns hierzu die Molekeln A zu Ketten verknüpft. Dann

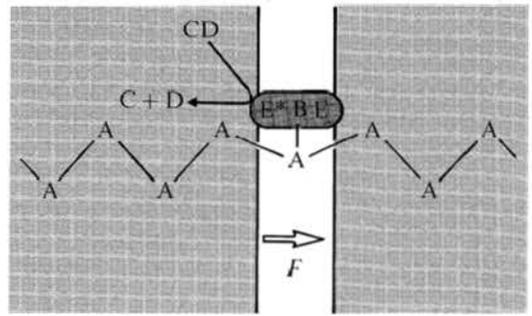


Abb. 10 Transport von Molekelketten durch eine Membran. F : entstehende Zugkraft, wenn die Ketten auf der linken Seite festgehalten werden

könnte der Transport von A grundsätzlich wie bisher verlaufen (Abb. 10), wobei die A-Ketten allmählich durch die Wand gezogen werden. Hält man die Ketten am linken Ende fest, so wird dort eine Zugkraft F spürbar, deren Wert sich aus der Gleichung

$$F \cdot l = \Delta\mu_A \cdot n \quad (16)$$

ergibt. l bedeutet herin den Transportweg bei einer Verschiebung um ein Kettenglied, $\Delta\mu_A$ die „Leerlaufspannung“ der „A-Pumpe“ und n die (in mol ausgedrückte) Menge der verschobenen Ketten.

Von einem derartigen Kettentransport zum Muskel ist es kein weiter Weg. Die Bewegung einer A-Kette durch eine Membran ist zu langsam, die entwickelte Kraft zu gering. Die Transportgeschwindigkeit der A-Kette läßt sich nun dadurch erhöhen, daß die Durchquerung der Membran durch ein eingepreßtes Potentialgefälle begünstigt wird. Wie ist das zu verstehen? Die verschiedenen Konfigurationen K , die die Molekel E*BE mit dem daran gebundenen A bei dessen Wanderung durch die Membran annimmt, lassen sich alle als verschiedene Stoff- oder Teilchensorten $K(x)$ auffassen, die sich durch die Position x , die A relativ zu E*BE in der Membran hat, voneinander unterscheiden. x ist dabei eine Ortskoordinate senkrecht zur Membranoberfläche. Jeder Stoffsorte $K(x)$ ist dann ein eigenes chemisches Potential $\mu(x)$ zugeordnet. Wir sprechen nun von einem „eingepreßten“ Potentialgefälle, wenn bei von x unabhängiger Konzentration von K das Potential $\mu(x)$ trotzdem von links nach rechts hin abnimmt. Ein derartiges eingepreßtes Gefälle ändert zwar nicht die chemische Spannung zwischen linker und rechter Seite der Membran – denn diese ist ja durch die Konzentration von A zu beiden Seiten außerhalb der Membran vorgegeben –, wohl aber den Widerstand. Das scheint auf den ersten Blick verwunderlich. Der Widerstand ist aber dann am kleinsten, wenn die Dichte von K unabhängig von x überall

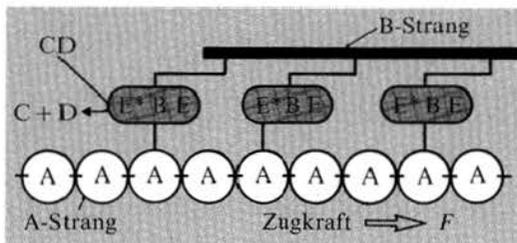


Abb. 11 Das „kontraktile“ Strukturelement eines Muskels besteht aus zwei Molekülsträngen A und B, die sich gegeneinander „aktiv“ zu verschieben vermögen

denselben Wert hat. Deshalb ist es am günstigsten, wenn man ein μ -Gefälle von vornherein so einprägt, daß bei gleicher Dichte von K zwischen Ein- und Ausgang gerade die vorgegebene Spannung herrscht.

Die Membran hat in diesem Zusammenhang nun zwei Funktionen: Einmal hat sie E*BE festzuhalten, und zum anderen den Rückstrom des freien, nicht an E*BE gebundenen A zu erschweren. Die zweite Funktion wird jedoch entbehrlich, wenn der A-Strom nach rechts groß genug ist. Die erste Funktion kann dann aber im Prinzip auch durch eine beliebige andere Fixierung von E*BE ersetzt werden. Dies kann so geschehen, daß man gleichzeitig eine z-fach höhere Zugkraft erhält, nämlich dann, wenn man jeweils z-Molekeln E*BE auf dieselbe A-Kette wirken läßt. Wenn man diese z-Molekeln ihrerseits zu einer Kette verknüpft, die wir kurz B-Kette nennen wollen, erhält man zwei Arten von Molekülsträngen mit der bemerkenswerten Eigenschaft, daß sich A- und B-Ketten mit ziemlicher Kraft gegeneinander zu verschieben vermögen (Abb. 11).

In einem Muskel sind Molekülstränge dieser Art parallel ausgerichtet und in bestimmtem Abstand zueinander zu wohlgeordneten Bündeln zusammengefaßt. Die Abb. 12 zeigt den Aufbau schematisch. Im erschlafften Zustand des Muskels liegen die A-Molekeln in einer Form A' vor, die keine

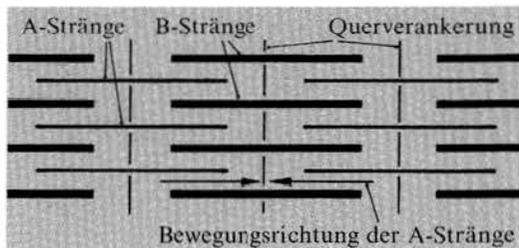


Abb. 12 Schema des Kontraktionsapparates im Muskel. Die Anordnung verkürzt sich, indem sich die A- und B-Ketten ineinander schieben

Bindung zu B einzugehen vermag, so daß sich die A- und B-Stränge ohne nennenswerten Kraftaufwand verschieben lassen. Durch Zugabe von Ca^{++} -Ionen wird die Form A' in die bindungsfähige Form A übergeführt, so daß nun der Transportvorgang einsetzt und der Muskel sich zusammenzieht. Werden die Ca^{++} -Ionen wieder entfernt, erschlafft der Muskel. Die für den Schaltvorgang nötigen Ionen werden auf einen Nervenreiz hin ausgeschüttet und lösen damit das Zusammenziehen des Muskels aus. Ständig arbeitende Ca^{++} -Pumpen befördern die ausgeschütteten Ionen in Sekundenbruchteilen wieder zurück, so daß der Muskel nur kurz zusammenzuckt. Erst eine ganze Folge von Nervenimpulsen führt zu einer vollständigen und dauerhaften Kontraktion.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß bei den betrachteten biologischen Vorgängen alles mit rechten Dingen zugeht, wobei wir eigentlich kaum mehr zur Erklärung benötigen, als daß jedem Enzym die Rolle eines Schalters für eine bestimmte Reaktion zukommt. Daran ändert sich auch nichts, wenn man zu noch komplexeren Vorgängen übergeht, wie der Synthese von Eiweißen nach einer vorgegebenen Vorlage oder der Vervielfältigung der Erbsubstanz oder dem Zusammenbau eines Virus aus seinen Bestandteilen.

Die Werte des chemischen Potentials

Das Kernstück dieses Aufsatzes ist eine Tabelle mit Werten des chemischen Potentials für eine Auswahl von etwa 200 Stoffen. Die dieser Tabelle vorangestellten Abschnitte dienen im wesentlichen der Erläuterung der angeführten Datenreihen. In einem Schlußabschnitt werden Verwendungsmöglichkeiten der Tabelle aufgezeigt.

1. μ -Meßgeräte

Wie werden die Werte des chemischen Potentials μ in der Praxis ermittelt? Es ist schwer, eine allgemeine Antwort darauf zu geben, nicht weil es keine einfachen Meßmethoden gäbe, sondern weil es so viele gibt. Im Grunde ist es hier nicht anders wie bei der Messung physikalischer Größen überhaupt. Je nach der Größenordnung des Meßwerts, der geforderten Genauigkeit, der Art des Objekts usw. bedient man sich, auch wenn es um die Messung derselben Größe geht, der verschiedensten Verfahren. Man denke etwa an die Bestimmung von Längen. Sind Gitterkonstanten zu messen, so bestimmt man die Länge anders als bei Bergeshöhen oder Sternentfernungen. Ebenso erfolgt die Ermittlung der Temperatur im Plasma eines Fusionsreaktors anders als in der Flugmuskulatur eines Insekts oder bei Phasenübergängen im Millikelvin-Bereich. Von einem einheitlichen Verfahren zur Messung einer Größe kann gar keine Rede sein. Dieser faktischen Situation steht die Gewohnheit gegenüber, eine physikalische Größe dadurch als „definiert“ anzusehen, daß man ein ganz bestimmtes operatives Verfahren, eine sogenannte Meßvorschrift angibt, die in jedem Einzelfall die Werte der Größe liefert oder zumindest liefern soll. So wird die Länge beispielsweise durch das wiederholte Anlegen eines Maßstabs erklärt und Differenzen der absoluten Temperatur durch die Bestimmung der Arbeit, die eine reversibel betriebene Wärmekraftmaschine zu liefern vermag. An dieser Erklärung wird selbst dann noch festgehalten, wenn der Meßvorgang in praxi undurchführbar ist und nur noch im Prinzip für möglich gehalten wird.

Beim chemischen Potential ist man in genau der gleichen Lage. Am zweckmäßigsten macht man sich das durch den Vergleich mit der absoluten

Temperatur T klar. Dieser Vergleich liegt deshalb nahe, weil μ ebenso ein Beladungsmaß ist wie T . Wie T nämlich angibt, mit wieviel Energie ein Strom der Größe S , der Entropie, beladen ist, so gibt μ an, mit wieviel Energie ein Strom der Größe n , der Menge, beladen ist [1]. In Analogie zu der Gewohnheit, die Werte der absoluten Temperatur mit Hilfe der in einem reversibel realisierten Prozeß (*Carnot-Prozeß*) gewinnbaren Arbeit zu bestimmen, ließen sich auch die Werte des chemischen Potentials unter der Annahme reversibel ablaufender Reaktionen und der dabei gewinnbaren Arbeit erhalten. Ein Beispiel dafür liefern die im Aufsatz von *Falk und Ruppel* „Elektrische Vorgänge und Reaktionen“ behandelten elektrochemischen Reaktionen in galvanischen Zellen. Für praktische Belange wichtiger ist jedoch der Vergleich mit den vertrauten Methoden der Temperaturbestimmung: So wie sich jede von T abhängige, relativ leicht meßbare Eigenschaft eines physikalischen Gebildes – wie etwa seine Lineardimension oder sein Volumen bei konstantem Druck, sein elektrischer Widerstand, seine magnetische Suszeptibilität – zur T -Messung ausnutzen läßt, so läßt sich auch jede Eigenschaft, d. h. jede physikalische Größe, die von μ abhängt, ausnutzen, um auf den μ -Wert zurückzuschließen. Solche Eigenschaften bzw. Größen sind: Mengendichten, Löslichkeiten, Dampf- und osmotische Drücke, Umwandlungstemperaturen, Gleichgewichtskonstanten, elektrische Leitfähigkeiten und andere mehr. Kennt man den Zusammenhang zwischen μ und der gemessenen Größe, so hat man bei geeigneter Eichung ein Meßgerät in der Hand, das den μ -Wert direkt anzeigt. Im zweiten Teil des Aufsatzes von *G. Job* „Chemische Reaktionen physikalisch beschrieben“ ist ein derartiges Meßgerät dargestellt, ein anderes bietet sich in jedem Voltmeter dar (s. *Falk-Ruppel*). In bestimmten Zustandsbereichen kann eine derartige Anordnung tatsächlich als praktisch verwendbares μ -Meßgerät benutzt werden (und, wenn man will, „im Prinzip“ sogar als generelle μ -Meßvorschrift).

Fast alle derartigen μ -Meßgeräte beruhen darauf, daß μ eine ganz ähnliche Ausgleichstendenz zeigt wie die Temperatur T . So wie die Temperaturen T_1 und T_2 zweier Körper K_1 und K_2 bei freiem Entropieaustausch zwischen K_1 und K_2 sich auszugleichen bestrebt sind und im thermischen Gleichgewicht denselben Wert $T_1 = T_2$ annehmen – eine Tatsache, die man bei jedem Thermometer ausnutzt –, so nimmt auch das chemische Potential eines Stoffes A , der zwischen zwei Körpern K_1 und K_2 frei ausgetauscht werden kann, im chemischen Gleichgewicht denselben Wert an: $\mu_{A,1} = \mu_{A,2}$. Nach dem Prinzip des Thermometers muß es also auch mög-

lich sein, für jeden Stoff A eine Sonde zu konstruieren, die mit einem Körper K in „chemischen Kontakt“ gebracht, den Wert des chemischen Potentials μ_A des Stoffes A im Körper K abzulesen gestattet. Viele gebräuchliche Instrumente lassen sich, oft durch bloße Umbenennung der Skalen, als derartige μ -Sonden verwenden. Hierzu gehören zum Beispiel Meßgeräte für den osmotischen Druck, die Feuchtigkeit (Haarhygrometer) oder für Partialdrücke, ebenso Voltmeter zusammen mit den in der elektrochemischen Meßtechnik benutzten „Elektroden“.

2. Messung chemischer Spannungen

Auf den ersten Blick sieht es aus, als erfordere jeder Stoff A seine eigene μ -Sonde. Das ist jedoch nicht der Fall. Zwar braucht man eine ganze Reihe unterschiedlicher μ -Sonden, aber doch nicht annähernd so viele wie es Stoffe gibt, sondern lediglich so viele wie man Grundstoffe hat. Besitzt man nämlich Sonden für zwei Stoffe A und B, also Meßeinrichtungen für die chemischen Potentiale μ_A und μ_B , so läßt sich mit diesen auch der μ -Wert des chemischen Potentials μ_{AB} der Verbindung AB, ja der μ -Wert jeder Verbindung $A_{v_1}B_{v_2}$ bestimmen. Hierzu nutzt man lediglich aus, daß jede Verbindung $A_{v_1}B_{v_2}$ auf einer (direkt oder auch nur in Stufen realisierbaren) Reaktion



beruht. Im *chemischen Gleichgewicht* der Reaktion (1) ist nämlich

$$v_1 \mu_A + v_2 \mu_B = \mu_{A_{v_1}B_{v_2}}, \quad (2)$$

so daß man aus den als bekannt angenommenen Werten von μ_A und μ_B im chemischen Gleichgewicht mit $A_{v_1}B_{v_2}$ auch die Werte von $\mu_{A_{v_1}B_{v_2}}$ erhält.

Die Situation vereinfacht sich noch, wenn es nicht um die μ -Werte der Stoffe selbst geht, sondern nur um ihre Differenzen, also um die Werte chemischer Spannungen. Um nämlich die chemische Spannung zwischen den Stoffkombinationen der beiden Seiten einer Reaktionsgleichung zu messen, genügt es, für einen einzigen an der Reaktion beteiligten Stoff eine μ -Sonde zur Verfügung zu haben. Wir zeigen das wieder an der Reaktion (1), indem wir annehmen, nur über eine Sonde zur Messung von μ_A zu verfügen. Die zu (1) gehörige chemische Spannung ist gegeben durch

$$\Delta_{(1)}\mu = v_1 \mu_A + v_2 \mu_B - \mu_{A_{v_1}B_{v_2}}. \quad (3)$$

Wie (2) bestätigt, hat die chemische Spannung im chemischen Gleichgewicht den Wert Null. Solange die Reaktion jedoch abläuft, gleichgültig ob von links nach rechts oder von rechts nach links, ist die chemische Spannung von Null verschieden. Alle Stoffe A, B, und $A_{v_1}B_{v_2}$ mögen bei derselben Temperatur vorliegen, deren Wert wir bei den folgenden Betrachtungen konstant gehalten denken. Außerdem werden die Konzentrationen von B und $A_{v_1}B_{v_2}$ festgehalten. Der Stoff A habe dagegen einmal die Konzentration, in der er bei der betrachteten Reaktion vorliegt, wenn diese beispielsweise von links nach rechts läuft, also auf der Eingangsseite eines Reaktors. In diesem Zustand liefere die μ -Sonde den Wert μ_A (1. Messung). Zum zweiten werde die Konzentration von A (bei konstant gehaltenem B- und $A_{v_1}B_{v_2}$ -Konzentrationen!) so verändert, daß chemisches Gleichgewicht vorliegt. Der in diesem Zustand von der μ -Sonde gelieferte Wert sei μ_A (2. Messung). Da chemisches Gleichgewicht herrscht, ist $v_1 \mu_A$ (2. Messung) = $\mu_{A_{v_1}B_{v_2}} - v_2 \mu_B$. Setzt man das in (3) ein, ergibt sich wie behauptet,

$$\begin{aligned} \Delta_{(1)}\mu &= v_1 \mu_A - (\mu_{A_{v_1}B_{v_2}} - v_2 \mu_B) \\ &= v_1 [\mu_A \text{ (1. Messung)} - \mu_A \text{ (2. Messung)}]. \end{aligned} \quad (4)$$

Dieses Resultat ist meßtechnisch deshalb von so großer Bedeutung, weil sich jede chemische Reaktion grundsätzlich so formulieren läßt, daß der Stoff e, dessen „Atome“ die Elektronen sind, als Zwischenprodukt auftritt; denn jede Substanz kann chemisch mit Elektronen reagieren. Als μ -Sonde für Elektronen kann aber jedes Voltmeter benutzt werden, so daß sich zur praktischen Messung chemischer Spannungen elektrochemische Verfahren als besonders zweckmäßig anbieten.

3. μ -Skalen

Vom theoretischen Standpunkt wäre es konsequent, die Absolutwerte des chemischen Potentials der einzelnen Stoffe zu benutzen – so wie es physikalisch konsequent und von Vorteil ist, mit den Absolutwerten der Temperatur zu arbeiten. Mit Benutzung der Absolutwerte ließen sich alle stofflichen Vorgänge, von Kern- und Elementarteilchenreaktionen angefangen bis hin zur Bildung biologischer Strukturen, mit einem einheitlichen Datensatz beschreiben. Um dabei jedoch auch so winzige Potentialunterschiede zu fassen, wie sie bei chemischen und biologischen Reaktionen auftreten müßten, wie aus den in den vorausgegangenen Aufsätzen dieses

Heftes aufgetretenen μ -Werten hervorgeht, mindestens 15 Stellen mitgeführt werden. Das allein gäbe schon viel zu unhandliche Zahlen. Abgesehen davon aber sind die Absolutwerte gar nicht genau genug bekannt, um das überhaupt tun zu können. Differenzwerte des chemischen Potentials, also chemische Spannungen, kennt man dagegen mit sehr viel größerer Genauigkeit als die Absolutwerte von μ , so daß es sinnvoll ist, tabellarisch die Werte von chemischen Spannungen und nicht die Absolutwerte des chemischen Potentials anzugeben. Die nachfolgenden Ausführungen sind als Erläuterung dieses Sachverhalts im Hinblick auf die Tabelle dieses Aufsatzes zu betrachten.

So wie die Angabe elektrischer Spannungen der Angabe von relativen Potentialwerten äquivalent ist, wenn man einen experimentell einigermaßen gut realisierbaren Bezugszustand, nämlich die „Erde“ hat, oder wie die Angabe von Celsius-Temperaturen die Angabe von Differenzen der absoluten Temperatur ersetzen können, wenn man als genau festlegbaren Bezugszustand den des schmelzenden Eises ausmacht, so erhebt sich auch beim chemischen Potential die Frage nach geeigneten Bezugs- oder Normzuständen, gegen die die chemischen Spannungen gemessen werden. In der Chemie ist es herkömmliche Praxis, als Bezugs- oder Normzustand eines Stoffs den Zustand zu wählen, in dem der Stoff bei $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1,01 \text{ bar}$ in „reiner Form“ und in seiner stabilsten Modifikation vorliegt. Unter diesen Bedingungen sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor 2-atomige Gase, Quecksilber ist flüssig, Eisen, Nickel, Kupfer, Silber, Gold sind metallische Festkörper. Kohlenstoff hat unter diesen Bedingungen die Gestalt von Graphit (die Diamant-Modifikation ist weniger stabil). Solange man die Stoffumwandlungen auf chemische Reaktionen beschränkt, Kernreaktionen also ausschließt, stellt jeder der genannten Stoffe einen Grundstoff, (Element) dar, der nicht in einen anderen Stoff umgewandelt werden kann, dessen Menge bei den betrachteten Reaktionen also erhalten bleibt. Die Werte des chemischen Potentials der verschiedenen Grundstoffe lassen sich demgemäß untereinander nicht in Beziehung setzen (was bedeutet, daß der Normzustand im Prinzip für jeden Grundstoff gesondert festgelegt werden könnte). Anders steht es mit Stoffen, die aus den Grundstoffen zusammengesetzt sind. Die Werte ihres chemischen Potentials stehen mit den chemischen Potentialen der Grundstoffe in Beziehung, denn die chemische Spannung zwischen einem Stoff und den ihn bildenden Grundstoffen (im Normzustand) ist, wie wir im vorigen Abschnitt auseinandergesetzt haben, unter Ausnutzung chemischer Reaktionen experimentell be-

stimmbar. So ist z.B. für CO_2 , wenn auch dieses im Normzustand vorliegt,

$$(\Delta\mu)_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{C}}(\text{Normzust.}) + \mu_{\text{O}_2}(\text{Normzust.}) - \mu_{\text{CO}_2}(\text{Normzust.}) = 394,40 \text{ kG.} \quad (5)$$

Für flüssiges Wasser im Normzustand erhält man entsprechend

$$(\Delta\mu)_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2}(\text{Normzust.}) + \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}(\text{Normzust.}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Normzust.}) = 237,18 \text{ kG.} \quad (6)$$

während für die bei $T = 298 \text{ K}$ und $p = 1 \text{ bar}$ nicht stabile Modifikation des Wasserdampfs der Wert $228,60 \text{ kG}$ und für Eis $236,80 \text{ kG}$ resultieren.

Die chemischen Spannungen der Stoffe gegen die sie bildenden Grundstoffe im Normzustand, also das Negative der Werte (5) und (6), liefern somit eine μ -Skala. Wir nennen sie in der nachfolgenden Tabelle die *herkömmliche chemische μ -Skala* und bezeichnen ihre Werte mit $\bar{\mu}$. Sind A, B, C, ... Grundstoffe, so läßt sich jeder Stoff $\text{A}_{v_1} \text{B}_{v_2} \text{C}_{v_3}, \dots$ darstellen als Folge der „Bildungsreaktion“



Sind weiter $\mu_{\text{A}}^0, \mu_{\text{B}}^0, \mu_{\text{C}}^0, \dots$ die Werte des chemischen Potentials der Grundstoffe im Normzustand, so ist also

herkömmliche μ -Skala:

$$\bar{\mu}_{\text{A}_{v_1} \text{B}_{v_2} \text{C}_{v_3} \dots} = -\Delta_{(7)}\mu = \mu_{\text{A}_{v_1} \text{B}_{v_2} \text{C}_{v_3} \dots} - [v_1 \mu_{\text{A}}^0 + v_2 \mu_{\text{B}}^0 + v_3 \mu_{\text{C}}^0 + \dots]. \quad (8)$$

Die Vorzeichenwahl von $\bar{\mu}$ ist so getroffen, daß der chemisch stabilere Stoff den kleineren Wert von $\bar{\mu}$ hat. In der Skala (8) haben die Grundstoffe im Normzustand den Wert $\bar{\mu} = 0$.

Die geringe Vertrautheit mit dem Begriff des chemischen Potentials hat dazu geführt, daß (mehr oder weniger vollständige) Daten über $\bar{\mu}$ -Werte fast ausschließlich durch Werte anderer Größen angegeben werden, wie die Werte von Enthalpien und Entropien, von freien Enthalpien, pH-Werten, Säurekonstanten, Redoxpotentialen, Löslichkeitsprodukten, Fermienergien, Gitterenergien, Elektronenaffinitäten, Aktivitäten. Hier sei nur der Zusammenhang zwischen $\bar{\mu}$ -Werten und freien Bildungsenthalpien erwähnt, üblicherweise als ΔG^0 bezeichnet, weil diese häufig in Tabellenwerken zu finden sind: Diese freien Bildungsenthalpien ΔG^0 sind einfach identisch mit den durch (8) erklärten $\bar{\mu}$ -Werten der Stoffe, jedoch nur im Normzustand.

Im Hinblick auf die Denk- und Sprechgewohnheiten in der Physik ist eine andere μ -Skala vorteilhafter. Wir nennen sie die *atomare μ -Skala*, und bezeichnen ihre Werte mit μ^* . Sie beruht auf einem

Normzustand, in dem im klassisch-mechanistischen Bild die Atome der Grundstoffe ruhen und so weit voneinander entfernt sind, daß sie als wechselwirkungsfrei betrachtet werden dürfen. Es handelt sich also um einen Zustand mit $T=0$, in dem die Stoffe als („unendlich verdünntes“) Gas und nicht als Kondensat vorliegen. Der Druck muß dabei natürlich auch den Wert Null haben, aber es ist keineswegs so, daß der atomare Normzustand durch $T=0$, $p=0$ festgelegt wäre. Da nämlich bei $T=0$ alle Stoffe, also auch die chemischen Grundstoffe in ihrer stabilsten Modifikation kondensiert sind, ist der atomare Normzustand selbst für keinen Stoff ein stabiler Zustand. Experimentell ist er deshalb auch gar nicht erreichbar, wenn nur Prozesse in Betracht gezogen werden, in denen der Stoff lauter stabile Zustände durchläuft. Man kann den atomaren Normzustand aber dadurch beliebig approximieren, daß man einen als Gas vorliegenden Stoff isentrop expandiert, und zwar so, daß die Kondensation verhindert wird, das Gas also in metastabile Zustände der „Übersättigung“ gerät. Bei hinreichend großen Werten der Entropie strebt das chemische Potential μ des Stoffs dann gegen einen bestimmten Grenzwert e_0 . Dieser Wert ist identisch mit der Energie pro Menge $e = E/n$ des in der Gasphase gehaltenen Stoffs bei $T=0$, oder in gewohnter Ausdrucksweise: mit der „Ruheenergie des isolierten Atoms“ des Stoffs. Entsprechend Gl. (8) erklären wir also die

atomare μ -Skala:

$$\mu_{A_{v_1} B_{v_2} C_{v_3} \dots}^* = \mu_{A_{v_1} B_{v_2} C_{v_3} \dots} - [v_1 e_{A,0} + v_2 e_{B,0} + v_3 e_{C,0} + \dots] \quad (9)$$

Der μ^* -Wert eines Stoffs gibt gerade die Energie an, die zur Bildung des Stoffs aus den isolierten ruhenden Atomen nötig ist. Die Werte sind meist negativ, da bei der Verknüpfung von Atomen in der Regel Energie abgegeben wird. Der Vorteil der μ^* -Skala ist unter anderem, daß die μ^* -Werte mit den Werten von wichtigen, dem Physiker vertrauten stofflichen Kenngrößen identisch sind: So ist bei $T=0$, $p=0$ $\mu_{H^+}^* = 1312,13 \text{ kG} = 13,6 \text{ eV}/\tau$ die „Ionisierungsenergie“ des atomaren Wasserstoffs.

Die Gln. (8) und (9) lassen unmittelbar erkennen, wie die herkömmliche und die atomare μ -Skala zusammenhängen. Es ist

$$\begin{aligned} \mu_{A_{v_1} B_{v_2} C_{v_3} \dots}^* &= \bar{\mu}_{A_{v_1} B_{v_2} C_{v_3} \dots} + v_1 (\mu_A^0 - e_{A,0}) \\ &\quad + v_2 (\mu_B^0 - e_{B,0}) \\ &\quad + v_3 (\mu_C^0 - e_{C,0}) + \dots \\ &= \bar{\mu}_{A_{v_1} B_{v_2} C_{v_3} \dots} + v_1 \mu_A^{*0} + v_2 \mu_B^{*0} \\ &\quad + v_3 \mu_C^{*0} + \dots \quad (10) \end{aligned}$$

Man braucht also nur die μ^* -Werte der Grundstoffe im chemischen Normzustand (drittletzte Spalte der Tabelle) zu kennen, um die μ^* -Werte der Stoffe aus den $\bar{\mu}$ -Werten oder umgekehrt zu berechnen.

4. Die Tabelle der chemischen Potentiale

Der Wert des chemischen Potentials μ eines Stoffs und damit auch der Wert $\bar{\mu}$ in der $\bar{\mu}$ -Skala und der Wert μ^* in der μ^* -Skala hängt von vier Faktoren ab:

- von der „Zustandsform“ des Stoffs, d. h. davon, ob er als Kristall, als Flüssigkeit, in einem anderen Stoff gelöst, oder als Gas vorliegt,
- von der Temperatur T ,
- vom Druck p ,
- von seiner Mengendichte (Konzentration) \hat{n} .

Die Angabe von \hat{n} bei gegebenen Werten von T und p ist überflüssig, wenn $\hat{n} = \hat{n}(T, p)$ ist, was z. B. der Fall ist, wenn der Stoff nicht in anderen Stoffen gelöst vorliegt. Ist der Stoff gelöst, so ist die Mengendichte \hat{n} des Stoffs eine vom Druck p des Lösungsmittels und der Temperatur T unabhängige Größe. Der Einfluß der „Zustandsform“ eines Stoffs zeichnet sich deutlich ab, wenn man die anderen drei Faktoren, also T , p und \hat{n} , konstant hält, wenn man ihnen also bestimmte „Normwerte“ gibt, z. B. $T = 298 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$ und, wenn \hat{n} unabhängig von T und p ist, $\hat{n} = 1 \text{ mol/m}^3$ (oder, wie es in der Chemie traditionell üblich ist, $\hat{n} = 1 \text{ mol/l}$). Gleichgültig wie man die Normbedingungen auch wählt, gewisse Zustandsformen sind stets instabil (so z. B. H_2O -Gas bei $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$), doch lassen sich auch für diese unter Normbedingungen instabilen Zustandsformen μ -Werte durch thermodynamische Verfahren aus μ -Werten in stabilen Zuständen gewinnen.

Ausgehend von den „Normwerten“ des Stoffs, d. h. von den μ -Werten (bzw. $\bar{\mu}$ - oder μ^* -Werten) des Stoffs in einer Zustandsform unter Normbedingungen, lassen sich die μ -Werte in einer gewissen Umgebung des Normzustands näherungsweise darstellen durch folgende Formeln: Die T -Abhängigkeit des chemischen Potentials hat in guter Näherung die Form

$$\mu(T, p_0) = \mu(T_0, p_0) + \alpha(T - T_0) \quad (11)$$

Die Druck-Abhängigkeit ist für kondensierte Stoffe gegeben durch

$$\mu(T_0, p) = \mu(T_0, p_0) + \beta(p - p_0) \quad (12)$$

Da kondensierte Stoffe schwer komprimierbar sind, ist diese Beziehung für Druckdifferenzen bis in den Kilobar-Bereich hinein anwendbar. Für gasförmige Stoffe hat die Druckabhängigkeit die Form

$$\mu(T_0, p) = \mu(T_0, p_0) + RT_0 \ln \frac{p}{p_0}. \quad (13)$$

Entsprechend gilt für Stoffe im Gaszustand sowie für gelöste Stoffe die Beziehung

$$\mu(T_0, \hat{n}) = \mu(T_0, \hat{n}_0) + RT_0 \ln \frac{\hat{n}}{\hat{n}_0}. \quad (14)$$

Für uns wichtig ist, daß die zur Berechnung der μ -Werte in einem ganzen T -, p -, \hat{n} -Bereich dienenden Formeln (11) bis (14) nur drei für den einzelnen Stoff charakteristische Wertangaben benötigen: 1. den μ -Wert (bzw. $\bar{\mu}$ - oder μ^* -Wert) in einem Bezugszustand T_0, p_0, \hat{n}_0 (Normzustand), 2. den Temperaturkoeffizienten α und 3. den Druckkoeffizienten β .

In der nachfolgenden Tabelle sind diese drei charakteristischen Werte für rund 200 Stoffe angegeben, und zwar in der „herkömmlichen“ Skala wie auch in der „atomaren“ Skala. Da die β -Werte in beiden Skalen gleich sind, werden sie nur einmal aufgeführt. Daß sich die α -Werte in den beiden Skalen unterscheiden, hat einen tieferliegenden Grund. Der α -Wert ist durch den Absolutwert der Entropie festgelegt. Ein Unterschied zwischen α - und α^* -Wert für denselben Stoff bedeutet also, daß den beiden

Skalen (leicht) unterschiedliche Entropiewerte für diesen Stoff zugrundeliegen. Das ist durch den vom Kernspin abhängigen Entropieanteil für unterschiedliche Isotope bedingt. In der herkömmlichen Skala (die den gängigen Tabellen äquivalent ist) ist im Absolutwert der Entropie der Kernspinanteil nicht enthalten, in die atomare wurde er dagegen aufgenommen.

Da manchmal die μ^* -Werte für $T=0$ und $p=0$ gebraucht werden, diese sich aber nicht mit den einfachen Formeln (11) bis (14) berechnen lassen, wurden sie in die Tabelle explizite aufgenommen.

Die $\bar{\mu}$ - und μ^* -Werte der Stoffe sind alle mit einer Genauigkeit von zwei Dezimalen angegeben, obwohl das für manche Stoffe eine Scheingenauigkeit bedeutet, da deren μ -Wert gar nicht so genau bekannt ist. Der Grund für dieses Vorgehen ist, daß die Differenzen von μ -Werten sehr viel genauer bekannt sind als die μ -Werte selbst, so daß mit der Tabelle gebildete μ -Differenzen tatsächlich die volle Genauigkeit erreichen. Ein extremes Beispiel hierfür bilden die Potentialwerte für Ionen in wäßriger Lösung. Ihre Unsicherheit in der atomaren Skala beträgt einige Zig kG, während ihre Differenzen untereinander um etwa zwei Zehnerpotenzen genauer festliegen.

Die in der Tabelle enthaltenen und verarbeiteten Daten sind im wesentlichen den am Ende dieses Aufsatzes zusammengestellten Werken entnommen.

Chemische Potentiale ausgewählter Stoffe (Normwerte)

in einer „herkömmlichen“ Skala [definiert durch Gl. (8)] und einer „atomaren“ Skala [definiert durch Gl. (9)]

α = Temperaturkoeffizient [Gl. (11)], $\bar{\alpha}$ in chem. Skala, α^* in atomarer Skala

β = Druckkoeffizient [Gl. (12)], in beiden Skalen gleich. Für Gase ist $\beta = \beta_g = 24\,465 \mu\text{G}/\text{Pa}$

Die für eine Umrechnung von der einen Skala in die andere wichtigen Werte sind fettgedruckt.

Stoff			herkömml. chem. Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugskonzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)		$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	β
			in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in $\mu\text{G}/\text{Pa}$
			298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
Ag	Silber,	fest	0	- 42,55	- 288,78	- 294,47	- 54,07	10,27
	Ag ⁺	Silber (I), in Wasser	77,12	- 72,68		216,65	- 63,20	- 1,7
AgCl	Silber(I)- chlorid	fest	- 109,80	- 96,23		- 557,07	- 123,92	25,8
	Silber(I) undissoziiert,	in Wasser	- 72,80	- 153,97		- 520,07	- 181,66	
AgI	Silber(I)-iodid,	fest	- 66,19	- 115,48		- 483,07	- 141,90	41,12
AgN ₃	Silber(I)-azid,	fest	376,14	- 104,18		- 1411,67	- 143,67	
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Diammin- Silber(I),	in Wasser	- 17,24	- 245,18		- 2271,15	- 289,00	
Ag ₂ O	Silber(I)-oxid,	fest	- 11,21	- 121,34	- 853,41	- 873,23	- 144,53	32,44
Al	Aluminium,	fest	0	- 28,32	- 324,01	- 332,32	- 43,22	10,00
Al ₂ O ₃	Aluminium(III) -oxid, Korund,	fest	- 1581,88	- 50,94	- 3051,59	- 3065,76	- 81,20	25,55
Ar	Argon,	gasf.	0	- 154,73	0	- 40,00	- 154,96	β_g
	Argon,	fest			- 7,81			
Au	Gold,	fest	0	- 47,40	- 365,81	- 377,38	- 58,93	10,21
Au ₂ O ₃	Gold(III)-oxid,	fest	164,00			- 1410,00		
B	Bor,	fest	0	- 5,87	- 550,53	- 555,96	- 22,29	4,64
BH ₃	Monoborin,	gasf.	110,85	- 187,78	- 1088,13	- 1144,05	- 221,53	β_g
B ₂ H ₆	Diboran,	gasf.	91,80	- 233,09	- 2340,28	- 2418,00	- 300,58	β_g
Ba	Barium,	fest	0	- 66,94		- 192,31	- 77,05	38,04
Ba ⁺⁺	Barium(II),	in Wasser	- 560,66	- 12,55		115,03	19,34	- 12,4
BaCO ₃	Barium- carbonat,	fest	- 1138,88	- 112,13		- 2860,75	- 123,28	44,6
BaI ₂	Bariumiodid,	fest	- 598,00			- 1035,13		76,0
BaS	Bariumsulfid,	fest	- 461,00			- 935,73		39,9
BaSO ₄	Bariumsulfat,	fest	- 1353,11	- 132,21		- 2920,16	- 144,86	52,1
Be	Beryllium,	gasf.	289,66	- 136,17	0	- 37,84	- 147,69	β_g
	atomar,	gasf.						
BeH ₂	Beryllium,	fest	0	- 9,54	- 323,18	- 327,50	- 21,07	4,85
	Beryllium- wasserstoff,	gasf.	115,71	- 173,22	- 627,99	- 677,75	- 196,29	β_g
Br₂	Brom,	flüssig	0	- 152,23		- 267,06	- 186,81	50,8
	molekular,	flüssig						
C	Kohlenstoff, atomar,	gasf.	669,58	- 157,99	0	- 40,74	- 158,56	β_g
	Kohlenstoff, Graphit,	fest	0	- 5,69	- 709,51	- 710,32	- 6,26	5,41
	Kohlenstoff, Diamant,	fest	2,90	- 2,38	- 707,10	- 707,42	- 2,95	3,42
	Carbin,	gasf.	560,75	- 182,92	- 334,75	- 382,55	- 189,27	β_g
CH ₂	Carben,	gasf.	371,87	- 181,04	- 755,58	- 804,41	- 193,16	β_g
	Polyethylen,	fest	4,40	- 25,34		- 1171,88	- 37,46	14,6
CH ₃	Methyl,	gasf.	147,92	- 194,05	- 1208,54	- 1261,34	- 211,95	β_g
CH ₄	Methan,	gasf.	- 50,81	- 186,10	- 1640,49	- 1693,05	- 209,77	β_g
CH ₄ O	Methanol,	flüssig	- 166,34	- 126,70		- 2081,66	- 150,52	40,78

Stoff		herkömmml. chem. Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugs- konzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)	$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	β
		in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in $\mu\text{G}/\text{Pa}$
		298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
CO	Kohlenmonoxid, gasf.	- 137,16	-197,53	-1070,12	- 1120,56	-198,25	β_g
CO ₂	Kohlendioxid, gasf.	- 394,40	-213,68	-1596,28	- 1650,88	-214,56	β_g
	Kohlendioxid, in Wasser	- 386,00	-113,00		- 1642,48	-113,88	
	Kohlendioxid, in Vene ¹⁾	- 401,40			- 1657,88		
	Kohlendioxid, in Arterie ¹⁾	- 401,75			- 1658,23		
CO ₃ ²⁻	Carbonat, in Wasser	- 527,90	56,90		- 2925,46	13,87	- 3,5
CO ₃ H ⁻	Hydrogen- carbonat, in Wasser	- 586,85	- 91,21		- 2783,39	-119,02	22,3
CO ₃ H ₂	Kohlensäure, undissoziiert, in Wasser	- 623,16	-187,44		- 2618,68	-200,03	
C ₂	Kohlenstoff, zweiatomig, gasf.	781,72	-199,27	- 589,75	- 638,92	-200,41	β_g
C ₂ H ₂	Ethin (Acetylen), gasf.	209,17	-200,85	-1623,74	- 1677,43	-213,54	β_g
C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	Acetat, in Wasser	- 369,41	- 86,61		- 3469,15	-126,38	40,5
C ₂ H ₄	Ethen, Ethylen, gasf.	68,36	-219,22	-2222,10	- 2284,20	-243,46	β_g
C ₂ H ₄ O ₂	Essigsäure, undissoziiert, in Wasser	- 396,56	-178,66		- 3295,28	-203,21	
C ₂ H ₆	Ethan, gasf.	- 32,62	-229,50	-2784,16	- 2851,14	-265,29	β_g
C ₂ H ₆ O	Ethanol, gasf.	- 168,57	-282,00		- 3260,17	-317,95	β_g
	Ethanol, flüssig	- 174,72	-160,70		- 3266,32	-196,64	58,83
C ₃ H ₆ O	Propanon (Aceton), flüssig	- 154,83	-200,00		- 3956,75	-236,51	74,16
C ₃ H ₈	Propan, gasf.	- 23,43	-269,90	-3938,19	- 4018,23	-317,81	β_g
C ₄ H ₈	cis-Buten(2), gasf.	67,20	-300,80	-4550,33	- 4637,92	-349,28	β_g
	trans-Buten(2), gasf.	64,16	-296,50	-4555,71	- 4640,96	-344,98	β_g
C ₄ H ₁₀	Butan, gasf.	- 15,62	-310,00	-5095,14	- 5186,70	-370,03	β_g
	2-Methylpropan, gasf.	- 17,92	-294,60	-5101,24	- 5189,00	-354,63	β_g
C ₆ H ₁₂ O ₆	Traubenzucker, im Blut ¹⁾	- 931,00			- 9627,16		
C ₁₀ H ₁₅ N ₅ O ₁₀ P ₂	Adenosindi- phosphat, bei pH 7 ²⁾ , in Wasser	-2000,00			-18465,94		
C ₁₀ H ₁₆ N ₅ O ₁₃ P ₃	Adenosintri- phosphat, bei pH 7 ²⁾ , in Wasser	-2890,00			-20732,33		
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Rohrzucker, fest	-1543,52	-360,00		-18196,80	-495,59	217,0
	Rohrzucker, in Wasser	-1550,63			-18203,91		209,9
Ca	Calcium, atomar, gasf.	145,53	-154,77	0	- 40,36	-156,17	β_g
	Calcium, fest	0	- 41,55	- 178,82	- 185,89	- 42,94	26,03
Ca ⁺	Calcium(I), gasf.			589,25	547,17	-161,93	β_g
Ca ⁺⁺	Calcium(II), gasf.			1738,00	1697,64	-156,16	β_g
	Calcium(II), in Wasser	- 553,04	55,23		129,07	95,84	- 17,75
CaCO ₃	Calcium- carbonat, Kalkspat, fest	-1128,76	- 92,88		- 2844,21	- 95,31	36,92
CaC ₂	Calciumcarbid, fest	- 67,78	- 70,29		- 1674,31	- 72,82	28,9
CaCl	Calcium(I)- chlorid, gasf.	- 130,96	-241,42	- 402,75	- 469,65	-258,97	β_g
CaCl ₂	Calcium(II)- chlorid, gasf.	- 479,18	-289,95	- 889,02	- 970,67	-323,67	β_g

¹⁾ gilt für die tatsächlich vorhandene Konzentration

²⁾ im Dissoziationsgleichgewicht

Stoff		herkömmnl. chem. Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugs- konzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)	$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	β
		in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in $\mu\text{G}/\text{Pa}$
		298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
	Calcium(II)-chlorid, fest	- 748,12	-104,60	-1213,70	-1239,61	-138,32	51,58
CaF ₂	Calciumfluorid, fest	-1173,53	- 68,58	-1555,42	-1568,08	- 81,49	24,6
CaO	Calciumoxid, fest	- 604,17	- 39,75		-1063,14	- 41,29	16,5
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid, fest	- 896,76	- 76,15		-2094,77	- 89,40	33,2
CaS	Calciumsulfid, fest	- 477,39	- 56,48		- 945,70	- 59,79	26
CaSO ₄	Calciumsulfat, Anhydrit, fest	-1320,30	- 98,32		-2880,93	-102,25	46,0
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Calciumsulfat-Dihydrat (Gips), fest	-1795,73	-193,97		-4834,44	-221,31	74,2
Cd	Cadmium, fest	0	- 51,76	- 112,84	- 126,06	- 67,95	13,01
Cl	Chlor, atomar, gasf.	105,03	-165,10	0	- 47,77	-181,26	β_g
Cl ⁺	Chlor(I), gasf.			1255,95	1207,55	-183,61	β_g
Cl ⁻	Chlorid, gasf.			- 348,61	- 392,94	-169,42	β_g
	Chlorid, in Wasser	- 131,26	- 56,48		- 718,06	- 93,65	18,0
ClH	Chlorwasserstoff, gasf.	- 95,30	-186,79	- 427,48	- 481,08	-208,73	β_g
	Chlorwasserstoff ²⁾ , in Wasser	- 131,26	- 56,48		- 517,04	- 78,42	18,2
	Chlorwasserstoff, undissoziiert, in Wasser	- 96,44			- 482,22		
ClH ₂ ⁺	Chlorwasserstoff, protoniert, in Wasser	- 39,37			- 224,13		
ClO ₂	Chlor(IV)-dioxid, gasf.	122,31	-257,12	- 505,84	- 576,65	-273,59	β_g
Cl ₂	Chlor, molekular, gasf.	0	- 222,97	- 238,66	- 305,60	- 255,29	β_g
Co	Kobalt, fest	0	- 30,04	- 423,08	- 432,43	- 47,33	6,62
Cr	Chrom, fest	0	- 23,77	- 394,60	- 399,42	- 29,83	7,2
Cs	Cäsium, atomar, gasf.	49,72	-175,49	0	- 51,28	-192,77	β_g
	Cäsium, fest	0	- 85,15	- 78,17	- 101,00	- 102,44	70,95
Cs ⁺	Cäsium(I), gasf.			375,19	319,88	-187,01	β_g
	Cäsium(I), in Wasser	- 282,04	-133,05		50,96	-129,34	20,95
CsCl	Cäsiumchlorid, fest	- 414,37	-101,18	- 640,50	- 668,17	-134,63	42,4
Cu	Kupfer, fest	0	- 33,11	- 337,71	- 347,55	- 49,78	7,09
Cu ⁺⁺	Kupfer(II) in Wasser	65,52	99,58		585,97	124,90	
[Cu(NH ₃) ₄] ⁺⁺	Tetrammin-Kupfer(II), in Wasser	- 111,29	-273,63		-4377,72	-354,90	
CuO	Kupfer(II)-oxid, fest	- 128,12	- 42,59	- 738,11	- 748,75	- 59,43	12,27
CuS	Kupfer(II)-sulfid, fest	- 53,56	- 66,53		- 683,53	- 85,12	20,4
CuSO ₄	Kupfersulfat, wasserfrei, fest	- 661,91	-108,78		-2384,20	-128,00	44,26
CuSO ₄ ·H ₂ O	Kupfersulfat, Monohydrat, fest	- 918,22	-146,02		-3379,55	-176,94	56,41
CuSO ₄ ·3H ₂ O	Kupfersulfat, Trihydrat, fest	-1400,18	-221,33		-5339,59	-275,66	80,3
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Kupfersulfat, Pentahydrat, fest	-1880,06	-300,41		-7297,55	-378,15	109,2
Cu ₂ O	Kupfer(I)-oxid, fest	- 147,69	- 92,93	-1090,89	-1115,87	-126,44	23,8

²⁾ im Dissoziationsgleichgewicht

Stoff		herkömml. chem. Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugs- konzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)	$\bar{\mu}$	\bar{x}	μ^*	μ^*	α^*	β
		in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in $\mu\text{G}/\text{Pa}$
		298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
e	„Elektronen“, gasf.			0	- 0,03	- 20,87	β_g
	„Elektronen“, in Kupfer ¹⁾			- 432,26	- 432,29 ³⁾	- 0,21 ³⁾	
	„Elektronen“, in Platin ¹⁾			- 517,17	- 517,47 ³⁾	- 2,00 ³⁾	
h(e ₋₁)	„Defektelektronen“ (Löcher), in Silicium ¹⁾			346,39			
\bar{e}	„Positronen“, gasf.			0	- 0,03	- 20,87	β_g
$\bar{e}e$	Positronium, gasf.			- 655,94	- 660,26	- 35,28	β_g
F	Fluor, atomar, gasf.	61,83	-158,64	0	- 42,50	-164,41	β_g
F ⁺	Fluor(I), gasf.			1681,95	1638,76	-167,37	β_g
F ⁻	Fluorid, gasf.			- 332,45	- 371,53	-151,23	β_g
	Fluorid, in Wasser	-278,82	13,81		- 817,15	- 12,96	- 1,9
FH	Fluor- wasserstoff, gasf.	-274,64	-173,67	- 565,33	- 611,95	-185,21	β_g
F ₂	Fluor, molekular, gasf.	0	-202,71	- 153,62	- 208,66	-214,24	β_g
Fe	Eisen, atomar, gasf.	370,67	-180,38	0	- 47,84	-183,41	β_g
	Eisen, flüssig	11,05	- 34,29		- 407,46	- 37,31	7,3
	Eisen, fest	0	- 27,32	- 413,96	- 418,51	- 30,34	7,10
Fe ⁺⁺	Eisen(II), in Wasser	- 78,87	137,65		370,62	176,83	
	Eisen(II), in Eisen ¹⁾			479,50	475,41 ³⁾		
Fe ⁺⁺⁺	Eisen(III), in Wasser	- 4,60	315,89		878,89	375,87	
FeS	Eisen(II)-sulfid, fest	-100,42	- 60,29		- 801,35	- 65,23	18,2
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid, fest	-743,58	- 87,40	-2387,58	-2399,84	- 93,91	30,4
H	Wasserstoff, atomar, gasf.	203,28	-114,61	0	- 29,70	-120,38	β_g
	Wasserstoff, atomar, 1. Anreg. ⁴⁾ , gasf.			983,37	950,23	-131,91	β_g
	Wasserstoff, atomar, 2. Anreg. ⁴⁾ , gasf.			1165,48	1130,33	-138,65	β_g
	Wasserstoff, atomar, in Palladium	- 10,00			- 242,98		
H ⁺	Wasserstoff(I), gasf.			1312,13	1284,16	-114,61	β_g
	Wasserstoff(I), in Wasser	0	0		201,02	15,23	0,2
H ⁻	Hydrid, gasf.			- 72,93	- 100,86	-114,62	β_g
HCO ₃ ⁻	siehe unter						
HCl							
:	:						
H ₂	Wasserstoff, molekular, normal, gasf.	0	-130,58	- 432,04	- 465,96	-142,13	β_g
	Wasserstoff, molekular, normal, fest			- 432,84			
	Wasserstoff, molekular, normal, in Wasser	18,00	- 49,00		- 447,96	- 60,55	
	Wasserstoff, molekular, Paraform, gasf.			- 433,10	- 462,52	-130,60	β_g

¹⁾ gilt für die tatsächlich vorhandene Konzentration

³⁾ $p \neq 101 \text{ kPa}$, sondern Volumen = const. = $V(0 \text{ K}, 0 \text{ Pa})$

⁴⁾ 1. und 2. Anregungsstufe: Zustände mit Hauptquantenzahl 2 bzw. 3

Stoff		herkömmml. chem. Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugs- konzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)	$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	β
		in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in μ G/Pa
		298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
H_2^+	Wasserstoff, molekular, fest			- 433,87			
	Paraform, Wasserstoff, molekular, gasf.			1056,44	1019,36	-153,48	β_g
H_2CO_3 H_2O :	} siehe unter { CO_3H_2 OH_2 :						
2H	schwerer Wasserstoff, atomar, gasf.			0	- 33,27	-132,37	β_g
2H_2	schwerer Wasserstoff, molekular, gasf.			- 439,54	- 479,58	-163,13	β_g
3He	schwerer Wasserstoff, molekular, fest			- 440,71			
	leichtes Helium, gasf.			0	- 32,05	-128,27	β_g
He	leichtes Helium, flüssig			- 0,02			
	Helium, gasf.	0	-126,04	0	- 31,38	-126,04	β_g
	Helium, flüssig			- 0,06			
	Helium, in Wasser	19,25	- 55,65		- 12,13	- 55,65	
He ⁺ HeH ⁺	Orthoform, gasf.			1912,28	1878,18	-135,17	β_g
	Helium(I), gasf.			2368,71	2335,61	-131,80	β_g
Hg	Helium- Wasserstoff(I), gasf.			1129,33	1086,20	-173,76	β_g
	Quecksilber, atomar, gasf.	31,84	-174,87	0	- 50,87	-191,43	β_g
Hg ⁺⁺ HgI ₂	Quecksilber, flüssig	0	- 76,03		- 82,71	- 92,59	14,81
	Quecksilber(II), in Wasser	164,43	32,22		949,72	57,66	
HgO	Quecksilber(II)- iodid, rot, fest	-101,67	-179,91		- 429,20	-266,27	71,5
	Quecksilber(II)- iodid, gelb, fest	-100,10			- 427,63		73,2
HgS	Quecksilber(II)- oxid, rot, fest	- 58,50	- 70,27	- 397,47	- 414,29	- 86,99	19,44
	Quecksilber(II)- sulfid, rot, fest	- 50,63	- 82,42		- 415,76	-100,90	28,4
Hg ₂ ⁺⁺	Quecksilber(II)- sulfid, schwarz, fest	- 47,70	- 88,28		- 412,83	-106,76	29,8
	Quecksilber(I), zweiatomig, in Wasser	153,55	- 84,52		856,13	- 75,64	
I	Quecksilber(I)- chlorid, fest	-210,52	-192,54	- 628,09	- 681,54	-257,98	66,0
	Iod, atomar, gasf.	70,29	-180,68	0	- 52,12	-195,58	β_g
I ⁻	Iodid, gasf.			- 295,50	- 344,18	-184,04	β_g
	Iodid, in Wasser	- 51,59	-111,29		- 608,00	-147,19	36,6
IH	Iodwasserstoff, gasf.	1,57	-206,48	- 294,74	- 353,82	-227,16	β_g
	Iod, molekular, gasf.	19,38	-260,58	- 148,98	- 225,44	-290,38	β_g
I ₂	Iod, molekular, fest	0	-116,14	- 214,50	- 244,82	-145,93	51,46
	Iod, molekular, in Wasser	16,40	-137,24		- 228,42	-167,03	

Stoff			herkömmml.chem.Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugs- konzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)		$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	β
			in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in $\mu\text{G/Pa}$
			298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
K	Iod, molekular,	in Chloroform	4,24			- 240,58		
	Kalium, atomar,	gasf.	60,67	-160,23	0	- 45,64	-173,86	β_g
	Kalium,	fest	0	- 64,67	- 90,05	- 106,31	- 78,30	45,4
K⁺	Kalium(I),	gasf.			418,84	374,92	-168,09	β_g
	Kalium(I),	in Wasser	-283,26	-102,51		44,43	- 95,13	8,45
KCl	Kaliumchlorid,	fest	-408,78	- 82,55	- 645,77	- 667,89	-112,34	37,58
Li	Lithium,	atomar,	128,04	-138,67	0	- 39,18	-152,19	β_g
	Lithium,	gasf.						
Li⁺	Lithium,	fest	0	- 29,10	- 159,13	- 167,22	- 42,62	12,99
	Lithium(I),	gasf.			520,26	482,80	-146,43	β_g
Li⁺⁺	Lithium(I),	in Wasser	-293,80	- 14,23		- 27,02	- 6,75	- 1,0
	Lithium(II),	gasf.			7825,00	7785,82	-152,19	β_g
Li⁺⁺⁺	Lithium(III),	gasf.			19577,00	19539,54	-146,42	β_g
LiCl	Lithiumchlorid,	fest	-384,03	- 59,30	- 686,82	- 704,05	- 88,99	20,50
LiH	Lithiumhydrid,	gasf.	117,84	-170,80	- 234,36	- 282,36	-190,09	β_g
	Lithiumhydrid,	fest	- 68,46	- 20,04	- 460,71	- 468,66	- 39,34	10,3
Mg	Magnesium,	fest	0	- 32,69	- 146,42	- 153,25	- 39,68	13,96
Mn	Mangan,	fest	0	- 32,01	- 284,72	- 288,49	- 46,90	7,39
Mn⁺⁺	Mangan(II),	in Wasser	-228,03	73,64		351,48	100,74	
MnO₂	Mangan(IV)-	oxid	-465,18	- 53,05		- 1299,83	- 68,26	17,30
	(Braunstein),	fest						
MnO(OH)	Mangan(III)-	oxidhydroxid,	-560,00			- 1627,63		19,5
MnO₄⁻	Permanganat,	in Wasser	-447,27	-191,21		- 2262,08	-227,73	
Mo	Molybdän,	fest	0	- 28,66	- 656,53	- 666,27	- 48,10	9,39
N	Stickstoff,		455,51	-153,18	0	- 42,27	-162,50	β_g
	atomar,	gasf.						
NH₃	Ammoniak,	gasf.	- 16,38	-192,59	- 1157,75	- 1213,10	-219,24	β_g
	Ammoniak,	in Wasser	- 26,57	-111,29		- 1223,29	-137,94	24,1
NH₄⁺	undissoziiert,	in Wasser	- 79,37	-113,39		- 1075,07	-124,81	18,0
NH₄Cl	Ammonium(I),	in Wasser	-203,19	- 94,98	- 1765,56	- 1785,69	-143,56	34,94
NO	Ammonium-	chlorid,						
	Stickstoff-	fest	86,60	-210,65	- 627,80	- 684,26	-220,13	β_g
NO₂	monoxid,	gasf.						
	Stickstoffdioxid,	gasf.	51,24	-239,91	- 928,46	- 992,70	-249,54	β_g
NO₃⁻	Nitrat,	in Wasser	-111,34	-146,44		- 1862,36	-177,23	29,7
N₂	Stickstoff,		0	- 191,50	- 941,56	- 995,56	- 210,15	β_g
	molekular,	gasf.						
Na	Stickstoff,		18,19			- 977,37		
	molekular,	in Wasser						
Na	Natrium,		77,30	-153,61	0	- 43,04	-165,14	β_g
	atomar,	gasf.						
Na⁺	Natrium,	flüssig	0,50	- 57,85		- 119,84	- 69,38	24,32
	Natrium,	fest	0	- 51,45	- 108,01	- 120,34	- 62,97	23,68
NaCl	Natrium(I),	gasf.			495,88	454,56	-159,37	
	Natrium(I),	in Wasser	-261,89	- 58,99		51,77	- 49,52	- 1,6
NaF	Natriumchlorid,	gasf.	-201,32	-229,70	- 407,34	- 474,66	-257,39	β_g
	Natriumchlorid,	flüssig	-365,68	- 95,06		- 638,82	-122,75	
NaI	Natriumchlorid,	fest	-384,04	- 72,13	- 638,04	- 657,18	- 99,82	27,02
	Natriumfluorid,	fest	-545,09	- 51,21	- 757,82	- 769,76	- 68,50	15,05
NaNO₃	Natriumiodid,	fest	-284,57	- 98,32	- 502,28	- 527,32	-124,75	40,90
	Natriumnitrat,	fest	-365,89	-116,32		- 1803,25	-137,63	37,66

Stoff		herkömmnl. chem. Skala		atomare Skala			
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugs- konzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)	$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	β
		in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in μ G/Pa
		298 K; 101 k Pa		0K; 0Pa	298 K; 101 k Pa		
NaOH	Natrium- hydroxid, fest	- 380,19	- 64,43	- 992,67	-1006,59	- 81,89	18,8
NaSO ₄ H	Natrium- hydrogensulfat, fest	- 990,00			-2718,06		57,09
Na ₂	Natrium, zweiatomig, gasf.	99,61	-230,09	- 75,99	- 141,07	-253,15	β_g
Na ₂ CO ₃	Natrium- carbonat, fest	-1048,08	-138,78	-2790,58	-2818,32	-162,87	41,84
Na ₂ Cl ₂	Natriumchlorid, dimer, gasf.	- 565,94	-325,52	-1017,01	-1112,22	-380,90	β_g
Ni	Nickel, fest	0	- 29,87	- 423,17	- 434,10	- 37,02	6,59
O	Sauerstoff, atomar, gasf.	231,77	-160,96	0	- 41,31	-161,11	β_g
O ⁺	Sauerstoff(I), gasf.			1314,10	1274,08	-155,00	β_g
O ⁻	Sauerstoff(-I), gasf.			- 141,37	- 181,69	-157,94	β_g
OH	Hydroxyl, gasf.	34,76	-183,59	- 423,96	- 471,30	-189,52	β_g
OH ⁻	Hydroxid, in Wasser	- 157,29	10,75		-1097,35	- 16,18	- 5,23
OH ₂	Wasser, gasf.	- 228,60	-188,72	- 917,77	- 967,64	-200,43	β_g
	Wasser, flüssig	- 237,18	- 69,91		- 976,22	- 81,62	18,07
	Wasser, fest	- 236,59	- 44,77	- 964,91	- 975,63	- 56,47	19,73
	Wasser, in gesättigter MgCl ₂ Lösung	- 239,95			- 978,99		
	Wasser, in gesättigter Natronlauge	- 237,90			- 976,94		
	Wasser, in konz. H ₂ SO ₄	- 259,40			- 998,44		8,5
OH ₃ ⁺	Oxonium(I), Hydronium(I), gasf.			- 312,88	- 365,38	-209,61	β_g
	Oxonium(I), in Wasser	- 237,18	- 69,91		- 775,20	- 66,39	18,3
O ₂	Sauerstoff, molekular, gasf.	0	-205,02	- 493,62	- 546,16	-205,33	β_g
	Sauerstoff, molekular, fest			- 502,44			
	Sauerstoff, molekular, in Wasser	16,44			- 529,72		
	Sauerstoff, molekular, in Arterie ¹⁾	- 5,03			- 551,19		
	Sauerstoff, molekular, in Vene ¹⁾	- 7,30			- 553,46		
O ₃	Ozon, gasf.	163,16	-238,02	- 594,83	- 656,08	-239,29	β_g
P	Phosphor, rot, fest	- 12,01	- 22,80	- 331,27	- 336,18	- 28,57	13,1
	Phosphor, weiß, fest	0	- 41,09	- 315,58	- 324,17	- 46,85	17,0
PO ₄ H ₃	Phosphorsäure bei pH 7 ²⁾ , in Wasser	-1170,48			-3285,91		
Pb	Blei, flüssig	2,22	- 71,72		- 209,62	- 82,22	18,85
	Blei, fest	0	- 64,79	- 196,27	- 211,84	- 75,29	18,27
Pb ⁺⁺	Blei(II), in Wasser	- 24,39	- 10,46		631,77	21,04	
PbCO ₃	Bleicarbonat, fest	- 625,51	-130,96		-2366,91	-142,50	40,5
PbI ₂	Bleiiodid, fest	- 173,41	-175,18	- 585,43	- 630,07	-215,47	76,1
PbO ₂	Bleiodioxid, fest	- 212,42	- 76,57	- 955,95	- 970,42	- 87,38	25,5
PbS	Bleisulfid, fest	- 98,74	- 91,21		- 593,00	-103,63	31,9
PbSO ₄	Bleisulfat, fest	- 813,20	-148,57		-2399,78	-161,61	48,2
Pt	Platin, fest	0	- 41,63	- 564,55	- 575,10	- 54,55	9,07

¹⁾ gilt für die tatsächlich vorhandene Konzentration

²⁾ im Dissoziationsgleichgewicht

Stoff			herkömmml. chem. Skala		atomare Skala			
			$\bar{\mu}$	$\bar{\alpha}$	μ^*	μ^*	α^*	
Formel	Name und Zustandsform (für gelöste Stoffe: Bezugskonzentration 1 mol/l, wenn nichts anderes vermerkt)		in kG	in G/K	in kG	in kG	in G/K	in μ G/Pa
			298 K; 101 k Pa		0 K; 0 Pa	298 K; 101 k Pa		
S	Schwefel,	flüssig	0,39	- 35,31		- 282,03	- 37,23	17,2
	Schwefel,		0	- 32,07	- 276,74	- 282,42	- 33,99	15,6
	rhombisch, Schwefel,	fest	0,04	- 32,75	- 276,65	- 282,38	- 34,67	16,4
	monoklin,	fest						
S ⁻⁻	Sulfid,	in Wasser	85,77	14,64		-1064,65	- 29,27	
SH ₂	Schwefel- wasserstoff,	gasf.	- 33,56	-205,69		- 781,94	-219,15	β_g
SO ₂	Schwefeldioxid,	gasf.	-300,16	-248,11	-1064,67	-1128,74	-250,34	β_g
SO ₃	Schwefeltrioxid,	gasf.	-371,07	-256,66	-1407,20	-1472,73	-259,05	β_g
SO ₄ ⁻⁻	Sulfat,	in Wasser	-744,63	- 20,08		-2987,37	- 64,62	15,0
SO ₄ H ⁻	Hydrosulfat,	in Wasser	-756,01	-131,80		-2797,73	-161,11	26,5
SO ₄ H ₂	Schwefelsäure,	flüssig	-690,06	-156,90		-2530,76	-170,99	53,48
	Schwefelsäure, undissoziiert,	in Wasser	-738,88			-2579,58		
S ₂	Schwefel,		80,07	-228,07	- 424,61	- 484,77	-231,90	β_g
	zweiatomig,	gasf.						
S ₈	Schwefel,		49,14	-430,21	-2108,73	-2210,22	-445,55	β_g
	achtatomig,	gasf.						
Si	Silicium,	fest	0	- 18,82	- 446,28	- 449,57	- 21,81	12,08
SiO ₂	Siliciumdioxid, β -Quarz,	fest	-856,48	- 41,46	-1845,74	-1852,21	- 44,77	22,6
Sn	Zinn, grau,	fest	0,13	- 44,14	- 302,32	- 315,94	- 60,00	21,3
	Zinn, weiß,	fest	0	- 51,55		- 316,07	- 67,40	16,28
Ti	Titan,	fest	0	- 30,63	- 470,07	- 477,35	- 40,57	10,63
W	Wolfram,	fest	0	- 32,66	- 849,78	- 858,16	- 44,80	9,55
Zn	Zink,	fest	0	- 41,63	- 130,33	- 140,05	- 52,05	9,17
Zn ⁺⁺	Zink(II),	in Wasser	-147,03	112,13		580,92	143,71	-26
ZnCO ₃	Zinkcarbonat,	fest	-731,57	- 82,42		-2401,18	- 93,88	28,2
ZnI ₂	Zinkiodid,	fest	-208,95	-161,08		- 593,82	-201,30	67,39
Zn(OH) ₂	Zinkhydroxid,	fest	-555,13	- 81,59		-1707,30	-103,87	32,25
ZnS	Zinksulfid,		-201,29	- 57,74		- 623,76	- 70,08	23,89
	Zinkblende,	fest						
Zr	Zirkon,	fest	0	- 38,99	- 619,20	- 629,00	- 51,42	14,03

5. Anwendungen der Tabelle

Im Vergleich zu den mehr als 10^6 bekannten Stoffen umfaßt die Tabelle nur eine winzige Auswahl. Man kann daher nicht erwarten, daß man hier die Daten für eine willkürlich herausgegriffene Reaktion finden wird. Man wird vielmehr umgekehrt Beispiele nach den vorhandenen Daten auswählen müssen. Trotzdem ist es überraschend, welche Vielfalt von Problemen sich mit Hilfe der angegebenen Daten behandeln läßt, und zwar selbst dann, wenn man sich auf die einfachsten Reaktionen wie Phasenumwandlungen und Lösevorgänge beschränkt. Um einen Eindruck von den Möglichkeiten zu geben und zu eigenen Überlegungen anzuregen, sind im folgenden einige Fragen zusammengestellt.

Thema Verdampfen:

- Bei welcher Temperatur siedet Wasser auf dem Gipfel des Mont Blanc? ($p = 56 \text{ kPa}$)
- Welche Konzentration erreicht der Quecksilberdampf in einem geschlossenen Raum, in dem Quecksilber verschüttet wurde?
- Bei welcher Temperatur des Glases beginnen die Fensterscheiben in einem geheizten Zimmer (25°C , 60% Feuchte) zu beschlagen?

Thema Schmelzen:

- Welcher Druck entsteht, wenn Wasser bei Frost (-10°C) in einer Felsspalte (d. h. bei konstantem Volumen) gefriert?
- Bei welcher Temperatur beginnen sich Eisschollen auf dem Meer zu bilden? (Salzgehalt 35 kg/m^3)

Thema Zustandsdiagramm:

- Wo liegt der Tripelpunkt des Wassers?
- In welchen Druck-Temperatur-Bereichen sind rhombischer, monokliner, flüssiger und gasförmiger Schwefel stabil?

Thema Lösen:

- In welchem Mengenverhältnis liegen O_2 und N_2 im Oberflächenwasser eines Sees vor?

- Beim Eindunsten von Meerwasser scheidet sich CaSO_4 bei tieferer Temperatur als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), bei höherer wasserfrei als Anhydrit aus. Wo etwa liegt diese für die Salzlagerstättenbildung bedeutsame Temperaturgrenze?
- Speisesalz, das nicht ganz frei von MgCl_2 ist, neigt viel stärker zum Feuchtwerden (Bildung einer wäßrigen MgCl_2 -Lösung) als reines NaCl . Bei welcher relativen Feuchte der Zimmerluft etwa setzt dieser Vorgang ein?

Die Beispiele ließen sich beliebig vermehren. Wir wollen eines herausgreifen, um den Lösungsweg noch einmal zu zeigen. Wir betrachten dazu das Beschlagen der Scheiben. Bei 100% Feuchte ist das chemische Potential μ_2 des Wasserdampfs in der Luft ebenso groß wie das Potential μ_1 des flüssigen Wassers ($p_0 = \text{Normaldruck}$):

$$\mu_2(p) = \mu_2(p_0) + RT_0 \ln \frac{p}{p_0} = \mu_1(p_0).$$

Wenn wir nach p auflösen und für $\mu_1(p_0)$ und $\mu_2(p_0)$ die Tabellenwerte einsetzen, erhalten wir den H_2O -Teildruck in 100%-ig feuchter Luft bei 298 K , nämlich $3,17 \text{ kPa}$. Bei 60% Feuchte beträgt der Wert des H_2O -Drucks das 0,6-fache davon. μ_2 liegt für Wasserdampf dieser Dichte unterhalb μ_1 . Die Scheiben beginnen zu beschlagen, wenn die Temperatur der Luft an der Scheibenoberfläche so weit sinkt, daß μ_2 und μ_1 bei dem bestehenden H_2O -Druck einander gleich werden:

$$\begin{aligned} \mu_2(p_0, T_0) + \alpha_2(T - T_0) + RT \ln \frac{0,6 p}{p_0} \\ = \mu_1(p_0, T_0) + \alpha_1(T - T_0). \end{aligned}$$

Aufgelöst nach T ergibt sich der gesuchte Wert: $289,6 \text{ K}$ ($16,4^\circ\text{C}$).

Die Tabelle enthält Angaben über eine Reihe von Größen, die scheinbar in ganz andere Zusammenhänge gehören, die aber, wenn man im Besitz des chemischen Potentials ist, in gewissem Sinn überflüssig werden. Das chemische Potential bietet nämlich die Möglichkeit, diese Größen unter einem übergeordneten Gesichtspunkt zusammenzufassen und zugleich über den üblichen Gebrauch hinaus zu verallgemeinern. In der folgenden Übersicht sind einige Beispiele dieser Art zusammengestellt.

Redoxpotential („Reduktionsstärke“) eines Redoxpaares:

Zwei Stoffe, allgemein zwei Stoffkombinationen ($A + B + \dots$) und ($C + D + \dots$), bilden ein Redox-

paar, wenn sie der Reaktionsgleichung genügen



in der e für „Elektronen“ steht. ($A + B + \dots$) heißt das *Reduktionsmittel*, ($C + D + \dots$) das zugehörige *Oxydationsmittel* des Paares. Im Gleichgewicht der Reaktion (15) gilt für das elektrochemische Potential η_e der Elektronen

$$\eta_e = \frac{1}{\nu} [\eta_{A+B+\dots} - \eta_{C+D+\dots}]. \quad (16)$$

Den durch diese Gleichung bestimmten Wert von η_e nennen wir das *Redoxpotential* (Elektronenpotential) des Redoxpaares ($A + B + \dots$), ($C + D + \dots$). Allgemein ist das Redoxpotential eines Redoxpaares also die durch ν dividierte elektrochemische Spannung zwischen den beiden Partnern des Paares. Das so definierte Redoxpotential schließt den in der Chemie verwendeten Begriff des Redoxpotentials ein und stellt gleichzeitig eine sinnvolle Erweiterung desselben dar.

Aus meßtechnischen wie aus historischen Gründen gibt man nicht den Wert (16) selbst an, sondern die durch $-F$ (= negativ genommene *Faraday-Konstante*) dividierte Differenz zwischen (16) und dem Wert des Redoxpotentials eines speziellen Bezugs-paares H_2 , $2 H^+$, also die Größe

$$-\frac{1}{F} \left\{ \frac{1}{\nu} [\eta_{A+B+\dots} - \eta_{C+D+\dots}] - \left[\frac{1}{2} \eta_{H_2}(\text{gasf.}) - \eta_{H^+}(\text{wäss. Lsg.}) \right] \right\}. \quad (17)$$

Das als Bezugspaar dienende Redoxpaar H_2 (gasf.), $2 H^+$ (wäss. Lsg.) unter Normbedingungen wird durch die „Normalwasserstoffelektrode“ realisiert. Die Temperatur wird, auch bei Abweichungen vom Normwert, für alle beteiligten Stoffe als gleich vorausgesetzt. Als Normwert für das elektrische Potential gilt der Wert Null, der bei allen Tabellenangaben zugrundegelegt wird.

Protonenpotential („Säurestärke“) eines Säure-Base-Paares:

Zwei Stoffe A und B bilden ein *Säure-Base-Paar*, wenn sie der Reaktionsgleichung genügen



in der p für „Protonen“ (H^+ -Ionen) steht. A heißt die *Säure*, B die zugehörige *Base* des Paares. Im Gleichgewicht der Reaktion (18) gilt für das elektrochemische Potential η_p der Protonen

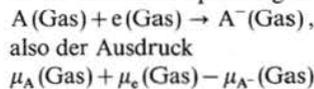
$$\eta_p = \eta_A - \eta_B. \quad (19)$$

Den durch diese Gleichung bestimmten Wert von η_p nennen wir das *Protonenpotential* des Säure-Base-Paares A, B und betrachten ihn als Maß für die Säurestärke dieses Paares. Wieder ist das Protonenpotential des Säure-Base-Paares A, B nichts als die elektrochemische Spannung zwischen A und B.

Üblicherweise wird nicht (19), sondern die durch $-RT \ln 10$ dividierte Differenz zwischen (18) und dem Wert des Protonenpotentials eines speziellen Bezugs-Säure-Base-Paares als Maß der Säurestärke verwendet. Als Bezugspaar für in Wasser gelöste Säuren und Basen dient das Säure-Base-Paar H_3O^+ (wäss. Lsg.), H_2O (flüss.) unter Normbedingungen. Wieder wird die Temperatur, auch wenn sie vom Normwert abweicht – ebenso wie auch das elektrische Potential – für alle beteiligten Stoffe als gleich vorausgesetzt. Man erhält auf diese Weise eine Skala, die als pH-Skala bekannt ist.

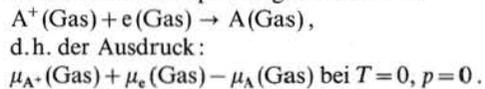
Elektronenaffinität einer Atomsorte A

ist die chemische Spannung der Reaktion



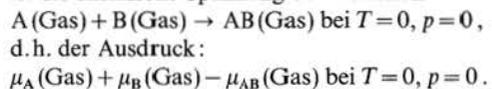
Ionisierungsenergie einer Atomsorte A

ist die chemische Spannung der Reaktion



Bindungsenergie eines Moleküls AB

ist die chemische Spannung der Reaktion



Austrittsarbeit von Elektronen aus einem Metall

ist die chemische Spannung

$$\mu_e(T=0, p=0; \text{Gas}) - \mu_e(T, p; \text{Metall}).$$

Hydratationsarbeit einer Ionensorte A

ist die chemische Spannung

$$\mu_A(T, p; \text{Gas}) - \mu_A(T, p; \text{wäss. Lsg.}).$$

Es wird dem Leser aufgefallen sein, daß die Enthalpie, die üblicherweise gern im Zusammenhang mit Reaktionen hervorgehoben wird, in unseren Betrachtungen keine Erwähnung fand. Tatsächlich ist sie für alle in diesem Heft behandelten Problemstellungen ohne Bedeutung.

Herrn Dr. Helling wird für die freundliche Hilfe bei der Berechnung der thermodynamischen Daten gedankt.

Literatur

- [1] *Landolt-Börnstein*: „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Aufl., Springer: Berlin, Göttingen, Heidelberg, insb. Bd II 4. „Kalorische Zustandsgrößen“, 1961
- [2] *D. R. Stull and H. Prophet*: „JANAF Thermochemical Tables“, Nat.Bur.Stand. (U.S.) 1971
- [3] *F. D. Rossini* usw.: „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“, Nat.Bur.Stand. (U.S.), Circular 500, 1952
- [4] *E. Wiberg*: „Die chemische Affinität“, 2. Aufl., Verlag de Gruyter, Berlin, New York, 1972
- [5] *D'Ans-Lax*: „Taschenbuch für Chemiker und Physiker“, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1964... 1970
- [6] *E. A. Moelwyn-Hughes*: „Physikalische Chemie“, Thieme; Stuttgart 1970
- [7] *I. M. Klotz*: „Energetik biochemischer Reaktionen“ Thieme; Stuttgart 1971
- [8] *R. C. Weast*: „Handbook of Chemistry and Physics“, 51. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1970

Falk · Herrmann

NEUE PHYSIK

Herausgegeben von:

Gottfried Falk
Friedrich Herrmann

Das Energiebuch

Schülerbuch für den Physik/Chemie-Unterricht
im 5./6. Schuljahr

Bestell-Nr. 76090

Bearbeitet von:

Gottfried Falk
Friedrich Herrmann
Dieter Plappert
Verlagsredaktion Physik

Warum „Neue Physik“?

Physik als Unterrichtsfach in der Schule bedeutet, Physik als Teil einer Allgemeinbildung zu vermitteln. FALK und HERRMANN haben angesichts dieser Aufgabe eine Neudarstellung der Physik entwickelt, die folgenden Ansprüchen genügt:

- Sie ist schülergemäß, also begrifflich einfach und anschaulich und dabei doch wissenschaftlich exakt.
- Sie zeigt von vornherein strukturgleiche Gesetzmäßigkeiten unterschiedlicher Naturvorgänge auf und baut so auch Brücken zur Biologie und Chemie.
- Sie ist tragfähig von der Schule bis hin zur Hochschule.

Die physikalisch-didaktischen Vorstellungen von FALK und HERRMANN werden in der Schriftenreihe „Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts“ (bisher 4 Hefte) veröffentlicht.

Als Anfang einer geplanten Schulbuchreihe, die bis zur Sekundarstufe II reichen wird, wurde ein Lehrbuch für die Orientierungsstufe entwickelt. Dieses Buch liegt nun in dem „Energiebuch“ der Reihe „Neue Physik“ vor.

Das Energiebuch

Dem Titel gemäß spielt in diesem Buch die Energie die wesentliche Rolle. Zwei Gründe sind dafür maßgebend:

- Für ein Verständnis des Alltags, ja unserer ganzen Welt, ist die Energie von grundlegender Bedeutung.
- Die Energie ist bei vielen naturwissenschaftlichen Fragestellungen von zentraler Wichtigkeit.

Das „Energiebuch“ ist das Ergebnis einer 4jährigen Erprobung mit etwa 700 Kindern am Staatlichen Gymnasium in Wörth am Rhein. Jeder Schüler ist dem Kurs 2 Jahre lang (im 5. und 6. Schuljahr) gefolgt. Der Kurs ist für einen Physik/Chemie-Unterricht mit 1 bis 2 Wochenstunden angelegt. Das Konzept dieses Anfangskurses wird ausführlich in Heft 3 der Schriftenreihe „Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts“ erläutert.

Das Lehrerheft

Bestell-Nr. 76091

Zum „Energiebuch“ erscheint ein ausführliches Lehrerheft. Es gibt dem Lehrer wertvolle Hinweise zum didaktischen Aufbau. Es bietet eine praktische Unterrichtshilfe mit Beschreibungen der Experimente, möglichen Erweiterungsvorschlägen und schließlich Lösungen der Aufgaben.

G. Falk, F. Herrmann

Konzepte eines zeitgemäßen Physikunterrichts

Heft 1: Thermodynamik – nicht Wärmelehre sondern Grundlage der Physik

1. Teil: Energie und Entropie

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

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 (erschienen 1978)

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 kurze Menge, und chemisches Potential.

Heft 3: Ein moderner Physikkurs für Anfänger und seine Begründung

ISBN 3-507-76083-5 92 Seiten (erschienen 1979)

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

Heft 4: Reaktionen in Physik, Chemie und Biologie

ISBN 3-507-76084-3

Heft 5: Klassische Mechanik in moderner Darstellung

ISBN 3-507-76085-1 in Vorbereitung

Dieses Heft hat das Ziel, einen Aufbau der klassischen Mechanik vorzustellen, bei dem die mengenartigen Größen Impuls und Energie, sowie deren Ströme im Vordergrund stehen. In dieser Darstellung tritt die Mechanik in volle Analogie zu anderen Teilgebieten der Physik. Viele scheinbar schwierige Sätze der Mechanik werden sehr einfach, manche sogar trivial. Insbesondere zeigt sich, daß die Grundgesetze der Mechanik in ihrer Newtonschen Formulierung nichts weiter sind als ein komplizierter Ausdruck der Impulserhaltung.

Weitere Hefte in Vorbereitung