

## Was tun?

Wussten Sie,

- dass man für 95% dessen, wofür Chemiker die Thermodynamik bemühen, diese gar nicht braucht;
- dass die Entropie die Größe ist, die das, was sich der Laie als Wärme vorstellt, weit besser repräsentiert als die Größe  $Q$ ;
- dass die phänomenologische Thermodynamik auch die Aufgaben bewältigen kann, für die man die statistische Thermodynamik für notwendig hält;
- dass sich die Herleitungen drastisch verkürzen lassen, wenn man die vorhandenen und ggf. ergänzenden Rechenregeln systematisch einsetzt.

Zu jedem dieser Themen gibt es Vorträge, Aufsätze, Plakate, die das Gemeinte erläutern und die behaupteten Merkmale überprüfbar machen. Nur wer hat schon Zeit, neben seinen sonstigen Pflichten dies zu tun? Und wer traut sich ein eigenes Urteil zu über ein Fachgebiet, das er als ein viel gerühmtes, schwer zu überblickendes Netzwerk abstrakter Formeln kennengelernt hat. Und wer wagt es, sich mit Kollegen anzulegen, die sich teils unsicher misstrauisch, teils gereizt aggressiv dagegen wehren, etwas umlernen zu müssen, das sie noch nie verstanden und mit dem sie möglichst nichts zu tun haben wollen?

Als Anreiz, sich trotz dieser Hindernisse mit den genannten Themen zu befassen, seien noch einige aus früherer Zeit stammende, ausführlichere, teils sachliche, teils bissige Argumente beigelegt.

- **dass man für 95% dessen, wofür Chemiker die Thermodynamik bemühen, diese gar nicht braucht.**

Die Versuche, den Antrieb chemischer Vorgänge zahlenmäßig zu fassen, reichen bis ins 18. Jahrhundert zurück. Anknüpfend an diese frühen Ansätze, kann man ein elementar verständliches Verfahren angeben, mit dem sich der Reaktionsantrieb als Grundgröße definieren lässt. Es werden weder Energie noch Entropie benötigt, um zu demselben Größenkalkül zu gelangen, der sonst nur auf recht anspruchsvolle Weise auf thermodynamischem Wege herleitbar ist. Damit wird der Antrieb chemischer Vorgänge elementar berechenbar. Die naheliegende Frage, warum die vorthermodynamische Affinitätslehre dieses Ziel verfehlt hat, wird erörtert.

Zusammenfassung des Aufsatzes "Chemische Dynamik I – der Antrieb einer Reaktion als Grundgröße" erschienen in *chimica didactica* **8**, 229-248 (1982)

Die bisherige Diskussion galt der Analyse verschiedener Anomalien im Begriffsgefüge und Formalismus der Thermodynamik, um diese Anomalien überhaupt erst bewusst und erkennbar zu machen. So zeigt sich, dass Begriffsrepertoire und Größenkalkül, gemessen an den tatsächlichen Erfordernissen, abnorm entwickelt sind. Überspitzt gesagt, dient der aufwendige Apparat weniger der Naturbeschreibung als hauptsächlich der Lösung von Problemen, die durch ihn erst geschaffen werden. Auch die Abstraktheit der Theorie, die sie gegen die Aufdeckung ihrer fatalen Mängel weitgehend immun macht, erweist sich auch nur als eine ihrer Missbildungen, gleichsam eine sich selbst erhaltende. Als geradezu beißende Ironie müssen jedoch Chemiker den Umstand empfinden, dass zur Bewältigung der meisten derjenigen Aufgaben, für die sie die so mühsam zu erlernende Thermodynamik heranziehen, diese gar nicht erforderlich ist.

Zitat aus der Einladung zum 46. Thermodynamik-Seminar, 3. April 1986, am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

- **dass die Entropie die Größe ist, die das, was sich der Laie als Wärme vorstellt, weit besser repräsentiert als die Größe  $Q$ ?**

Die Entropie kann gedeutet werden als eine mit örtlich veränderlicher Dichte verteilte, strömungsfähige "Menge" mit stets positiver Erzeugungsrate. Das führt auf einen Satz von Eigenschaften, der sich auf phänomenologischer wie atomistischer Ebene mit Schülern verständlichen Begriffen beschreiben lässt, die Entropie als metrische Größe vollständig bestimmt und ihr Verhalten bei physikalischen Vorgängen in leicht überschaubarer Weise darstellt. Sieht man von den Schwierigkeiten eines etwaigen Umdenkens und Umlernens ab, wird die Entropie damit zu einer sehr einfachen physikalischen Größe.

Zusammenfassung des Aufsatzes "Entropie aus molekularkinetischer Sicht", erschienen in MNU-Zeitschrift **37** (1984) 459-467

Clausius betont im ersten Hauptsatz die Äquivalenz von Wärme und Arbeit, während die Erhaltung der Energie nur indirekt erwähnt wird. Aus heutiger Sicht gilt die Energieerhaltung als die entscheidende Aussage. Die Wärme-Arbeits-Äquivalenz dagegen erweist sich nicht nur als überflüssiger, sondern als ausgesprochen destruktiver Zusatz. Die Wärme verliert dadurch ihre Rolle als eigenständige Entität. In Gestalt der Größe  $Q$  rangiert sie auf der energetischen Bühne als ein einer Arbeit äquivalentes, aber davon fundamental verschiedenes Kuriosum. Die Stellung, aus der die Wärme verdrängt worden ist, wird von einer abstrakt konstruierten Größe besetzt, der Entropie  $S$ , ein Phantom ohne phänomenologisch fassbare Eigenschaften.

Die im ersten Hauptsatz verankerte Wärme-Arbeits-Äquivalenz fixiert die Theorie in einer Zwangslage, die sie zu einem schwerfälligen Krüppel degradiert, bei dem die Herleitung der einfachsten Formeln bereits besondere Intuition voraussetzt, und als Genieleistung gefeiert wird. Der ganze Spuk und Wust an Formeln und Argumenten reduziert sich auf einen Bruchteil des üblichen Aufwandes, wenn man auf die unglückliche Forderung des ersten Hauptsatzes verzichtet.

Zusammenfassung des Aufsatzes "How Harmful ist the First Law?", erschienen in Annals of the New York Academy of Sciences. 988: 171-181 (2003)

- **dass die phänomenologische Thermodynamik auch die Aufgaben bewältigen kann, für die man die statistische Thermodynamik für notwendig hält?**

Zur Herleitung des Zusammenhanges der makroskopischen thermodynamischen Größen mit den quantenmechanischen Eigenschaften von Atomen oder Atomverbänden wird in der Regel die statistische Thermodynamik bemüht. Sie gilt als notwendiges Hilfsmittel zur Lösung von Aufgaben dieser Art, da ja "die phänomenologische Thermodynamik als *makroskopische* Theorie grundsätzlich nicht in der Lage sei, Aussagen über atomare Systeme zu machen". Dieses feststehende, ja prüfungsrelevante Vorurteil zu korrigieren, ist Ziel dieser Darstellung. Es werden verschiedene wichtige Ergebnisse der Quantenstatistik hergeleitet, wozu neben den bekannten Beziehungen aus der Quantenmechanik praktisch nur das chemische Potenzial und dessen Konzentrations- und Energieabhängigkeit benötigt wird.

Zusammenfassung eines Vortrags am 14. Mai 1991 "Quantenstatistische Aufgaben – elementar gelöst", im Rahmen des "Physikalisch-chemischen Seminars" im Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

- **dass sich die Herleitungen drastisch verkürzen lassen, wenn man die vorhandenen und ggf. zu ergänzenden Rechenregeln systematisch einsetzt.**

Durch die Einführung einer neuen, einfachen Operation zur identischen Umformung von Differentialausdrücken lässt sich der Arbeitsaufwand bei thermodynamischen Rechnungen stark verkürzen und das Ergebnis vieler Aufgaben häufig in einer Zeile unmittelbar aus den Definitionsgleichungen der vorkommenden Größen ohne Rückgriff auf früher abgeleitete Beziehungen und ohne Zwischenrechnung aufstellen. Sämtliche Reziprozitätsbeziehungen der klassischen und der Thermodynamik irreversibler Prozesse können in einem Rechenschritt zusammengefasst werden, so dass sich der Formalismus der thermodynamischen Potenziale weitgehend erübrigt.

Zusammenfassung des Aufsatzes: "Zur Vereinfachung thermodynamischer Rechnungen – Das „Stürzen“ einer partiellen Ableitung"; erschienen in Z. Naturforsch. 25a, 1502-1508 [1970]