
Vorwort

„If the Lord Almighty had consulted me before embarking upon the creation, I should have recommended something simpler“

(Alphonso X, Spanischer Monarch (1221–1284))

In diesem Buch werden die grundlegenden Konzepte der Thermodynamik und Kinetik eingeführt, wie sie in vielen Grundlagenvorlesungen zur physikalischen Chemie in den ersten Semestern des Chemie-Bachelorstudiums gelehrt werden. Obwohl Kinetik und Thermodynamik ein ähnliches mathematisches Anspruchsniveau haben, die Kinetik verwendet Differenzialgleichungen, die Thermodynamik vollständige Differenziale, scheint die Thermodynamik sowohl bei Studierenden als auch bei Lehrenden notorisch unbeliebter zu sein, so der generelle Eindruck in Prüfungen und bei Gesprächen unter Kollegen.

Was ist der Unterschied?

- Die Kinetik handelt von direkt erfahrbaren Dingen, ihr zentraler Gegenstand sind Stoffkonzentrationen und deren zeitliche Entwicklung, die unmittelbar zugänglich sind. Etwas verändert seine Farbe, wird weniger, ändert den Aggregatzustand etc. Die zentralen Größen der Thermodynamik dagegen, Temperatur, Energie und Entropie, sind sogenannte verborgene Größen, theoretische Konzepte, die erst durch Mathematik und indirekte Messverfahren erschließbar sind.
- Während es bei der Kinetik direkt zur Sache – den chemischen Reaktionen – geht, benötigt die Thermodynamik mindestens 50–100 Seiten Text, bis chemische Phänomene wie Mischen von Stoffen oder Reaktionsgleichgewichte zum Thema werden.

Aber das ist nicht die ganze Wahrheit. Die Thermodynamik wurde im 19. Jahrhundert in ihren Grundlagen entwickelt, von Max Planck in seinem berühmten Lehrbuch *Vorlesungen über Thermodynamik* am Anfang des 20. Jahrhunderts in prägender Weise zusammengefasst und seither meist mit dem gleichen argumentativen Aufbau vermittelt.

Sie ist jedoch von Anfang an mit konzeptionellen Probleme geplagt, wie etwa in dem bekannten Zitat von Arnold Sommerfeld prägnant auf den Punkt gebracht

Thermodynamik ist ein komisches Fach. Das erste Mal, wenn man sich damit befasst, versteht man nichts davon. Beim zweiten Durcharbeiten denkt man, man hätte nun alles verstanden, mit Ausnahme von ein oder zwei kleinen Details. Das dritte Mal, wenn man den Stoff durcharbeitet, bemerkt man, dass man fast gar nichts davon versteht, aber man hat sich inzwischen so daran gewöhnt, dass es einen nicht mehr stört?

Woran liegt das? Zum einen irritiert die in den Darlegungen verwendete Mathematik,

As anyone who has taken a course in thermodynamics is well aware, the mathematics used in proving Clausius theorem [i.e. the Second Law] is of a very special kind, having only the most tenuous relation to that known to mathematicians. (Brush)

wohl vor allem auch Mathematiker,¹

Every mathematician knows it is impossible to understand an elementary course in thermodynamics.

was man noch weitertreiben kann mit einem Zitat von Truesdell²

Clausius verbal statement of the second law makes no sense [. . .]. All that remains is a Mosaic prohibition; a century of philosophers and journalists have acclaimed this commandment; a century of mathematicians have shuddered and averted their eyes from the unclean.

Bemängelt wird eine konzeptionelle Unklarheit und mathematische Schlampigkeit in der traditionellen Formulierung der Thermodynamik, die das Verstehen massiv erschwert. Von Physikern ist mehrfach angemerkt worden, dass die klassische Darstellung der Thermodynamik eine eigenartige Verquickung von Empirie, Definition und mathematischer Form aufweist, der genuin physikalische Gehalt der Theorie scheint durch die Darstellung verschleiert, so schreibt Max Born:³

...Fragt man weiter, welche Formen und Sätze der Mathematik es eigentlich sind, die bei den thermodynamischen Schlußweisen gebraucht werden, so wird man diese schwer als solche kennzeichnen können; sie sind eben der physikalischen Lehre, deren Darstellung sie dienen sollen, so spezifisch eigentümlich, dass nach Abzug des physikalischen Inhalts nichts übrig zu bleiben scheint. Und doch kann das nicht der Fall sein; denn die Thermodynamik gipfelt in einer typisch mathematischen Behauptung, nämlich der Existenz einer gewissen Funktion der Zustandsparameter, der Entropie, und gibt Vorschriften zur Berechnung derselben. Man wird zugeben müssen, dass die Thermodynamik in ihrer traditionellen Form das logische Ideal der Scheidung des physikalischen Inhalts von der mathematischen Darstellung noch nicht verwirklicht hat.

¹Arnold VI (1989) Contact geometry: The geometrical method of Gibbs's thermodynamics. Proceedings of the Gibbs Symposium, Yale University.

²von Brush DZ und Truesdell, zitiert nach Uffink (2001) Bluff your way into the second law of thermodynamics. STUD HIST PHILOS SCI Part B: Stud Hist Philos Mod Phys, 32: 305.

³Born M (1921) Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, Physik. Z XXII: 249.

Ganz ähnlich A. Lande:⁴

Diese in der traditionellen Thermodynamik übliche Schlussweise ist gekennzeichnet durch die Verwendung von mehr oder weniger komplizierten und idealisierten Gedankenexperimenten. [...] so leidet doch die formale Geschlossenheit des Beweisgangs und die Übersicht über seine notwendigen und hinreichenden Voraussetzungen, und die Trennlinie zwischen mathematisch-logischen und physikalischen Beweisstücken wird verwischt. [...] Die hier nötige Arbeit, alle unwesentlichen Elemente auszuschalten und der Thermodynamik eine der Mechanik ebenbürtige Begründung *more geometrico* zu geben ist von C. CARATHEODORY geleistet worden, und zwar in sehr allgemein umfassender und abstrakter Weise.

Lande markiert das Problem, und eine Hauptmotivation dieses Buch zu schreiben war die Vermutung, dass die oben geschilderten Probleme nicht nur abstrakte Begründungsprobleme einer physikalischen Theorie sind, sondern massive Lernprobleme schaffen, die für die universitäre Lehre relevant sind. In der Thermodynamik tauchen an verschiedenen Stellen Schlüsselkonzepte auf, die, wie die Zitate oben teilweise genüsslich ausbreiten, offensichtlich nicht mit genügender Klarheit und Verständlichkeit dargelegt werden. Dies ist auch in Schriften zur Physikdidaktik verschiedentlich angemerkt worden, ohne sich jedoch sichtbar in den Lehrbüchern niederzuschlagen.

Die von C. Caratheodory 1909 publizierte Arbeit *Über die Grundlagen der Thermodynamik* ist der erste Versuch einer Klärung der Grundbegriffe und des zu verwendenden mathematischen Apparats. Es wurde versucht, die Voraussetzungen als Axiome, den physikalischen Gehalt und die Mathematik in klarer Weise darzulegen. In der Folge wurde dies aufgegriffen und in mehreren Stufen weiterentwickelt, u. a. von Buchdahl (1958), Giles (1964) und jüngst von Lieb und Yngvason (1999) in der Arbeit *The Physics and the Mathematics of the Second Law of Thermodynamics*. Die Autoren behaupten *Our formulation offers a certain clarity and rigor that goes beyond most textbook discussions of the second law*, was erstaunlich erscheint nach fast 200 Jahren seit der Einführung der Entropie durch Carnot.

Aber Lande markiert auch ein zweites Problem, denn mit der behaupteten Klarheit über die Grundlagen geht in diesen Arbeiten eine Abstraktion und mathematisches Niveau einher, das für die Lehre völlig ungeeignet ist. Die oben zitierten Arbeiten von Born und Lande waren erste Versuche, die Einsichten verständlicher darzulegen, ohne durchschlagenden Erfolg. Ab der Mitte des 20. Jahrhunderts wurde das aufgegriffen, so wurden dann in der Zeitschrift *American Journal of Physics* vereinfachte Darstellungen publiziert, *Simplification of Caratheodory's Treatment of Thermodynamics* (L. Turner), *A Simplified Version of Caratheodory Thermodynamics* (T. Marshal) oder *A Simplified Simplification of Caratheodory's Treatment of Thermodynamics* (F. Sears), die die konzeptionelle Klarheit dieses Zugangs darstellen wollen, ohne das mathematische Anspruchsniveau zu hoch zu treiben. Dieses

⁴Lande A (1926) Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Caratheodory. In: Bennewitz K, Byk A, Henning F, Herzfeld KF, Jäger G, Jaeger W, Landé A, Smekal A, Handbuch der Physik, Theorien der Wärme, Springer.

Buch möchte diese Ansätze weiterentwickeln, die Grundidee aufgreifen und für die Lehre in der physikalischen Chemie fruchtbar machen. Dabei wird aber mit einem Prinzip der Tradition gebrochen: die Darstellung greift den schönen, intuitiven Zugang zur Entropie von Caratheodory auf, entwickelt diesen aber am Beispiel des idealen Gases, denn sonst bleibt das Konzept zu abstrakt. Wenn man das Modell des idealen Gases verwendet steht die Entropie sofort da und man sieht was sie bedeutet: sie ist ein Maß für die Unumkehrbarkeit von Vorgängen – nicht mehr und nicht weniger.

Für die Chemie wurde der Zugang von Caratheodory schon von A. Münster in dem Buch *Chemische Thermodynamik* (Verlag Chemie 1969) aufgegriffen, allerdings auf einem formal wesentlich anspruchsvolleren Niveau. Die hier vorliegenden Ausführungen verdanken diesem Werk wichtige Impulse, vor allem auch den Übergang in die chemische Thermodynamik betreffend bei der Einführung der chemischen Potenziale, die konzeptionell einleuchtend über Ausgleichsprozesse formuliert werden.

Die ersten sechs Kapitel beschäftigen sich mit den Grundlagen der Thermodynamik. Das betrachtete System ist einphasig, hat eine Arbeitskoordinate, d. h. das Volumen kann expandiert oder komprimiert werden und es kann Wärme und Arbeit mit der Umgebung austauschen. Hier werden, den Gedanken Caratheodorys folgend, Temperatur, innere Energie und Entropie eingeführt. Zentrales Konzept für die Chemie ist jedoch das der inneren Freiheitsgrade, gegeben durch Stoffmengen die ineinander umgewandelt werden können. Daher ist der Angelpunkt dieser Darstellung [Kap. 7](#), in dem Ausgleichsprozesse dargestellt werden, und in [Kap. 8](#) werden die entwickelten Extremalprinzipien explizit auf diese Prozesse bezogen. Der Übergang zur chemischen Thermodynamik ist dann mit Einführung der chemischen Potenziale gegeben, ein nicht-trivialer Schritt, da bisher die thermodynamischen Funktionen von Arbeitsvariablen abhingen, die Stoffmengen n_i sich aber nicht umstandslos als solche auffassen lassen. Der Schritt in die Gibbs'sche Formulierung ist also ein weiteres Schlüsselkonzept, den man explizit machen kann.

Neben der Einführung des mathematischen Formalismus ist natürlich das Verständnis der Begriffe und Konzepte wichtig. Es ist eine Ironie der Geschichte, dass das Konzept der Entropie immer noch als nebulös gilt, so wie der Mathematiker von Neumann einmal bemerkte⁵

... no one knows what entropy really is, so in a debate you will always have the advantage.

Irgendwann hat sich als Interpretation das Konzept der *Unordnung* eingeschlichen und bleibt hartnäckig, obwohl seit langem als dys-funktionales Konzept in der Physikdidaktik gebrandmarkt (z. B. von F. Lambert, H. Leff oder A. Ben-Naim). Es ist eigenartig, Unordnung ist ein so deutlich subjektives Konzept das sich der Quantifizierbarkeit kategorisch verschließt, es lässt nicht einmal eine qualitativ konsistente Beschreibung des Naturgeschehen zu, während es mit dem

⁵Zitiert nach Uffink (2001) Bluff your way into the second law of thermodynamics. Stud Hist Philos Sci Part B: Stud Hist Philos Mod Phys, 32: 305.

Entropiebegriff gelungen ist, irreversible Vorgänge in der Natur quantitativ zu fassen. Ordnungsphänomene wie spontane Phasentrennung (z. B. Öl in Wasser), selbstassemblierende Phänomene in der Biologie oder Nanotechnologie sind entropiegetrieben, der Unordnungsbegriff ist daher absolut ungeeignet. Dies markiert einen weiteren Schwerpunkt dieses Buches, der Versuch den entwickelten Begriffen von Anfang an eine klare Bedeutung zu geben. Daher sind an einigen Stellen die Schwerpunkte etwas anders gesetzt. So werden bei der Einführung der Temperatur, der Energie und der Entropie die grundlegenden Konzepte etwas breiter diskutiert und, wo möglicherweise hilfreich, auf den historischen Kontext verwiesen. Als Resultat sind die Teile zu den Grundlagen der Theorie etwas länger als gewöhnlich geworden, da es das erklärte Ziel war, alle Voraussetzungen, Definitionen und konzeptionelle Überlegungen explizit auszubuchstabieren. Ich hoffe, dass sich das auszahlt und nicht als Ballast empfunden wird.

Das mathematische Anspruchsniveau orientiert sich an den traditionell an der TH Karlsruhe (jetzt KIT) gehaltenen Vorlesungen, die Mathematik aber ist in diesem Rahmen so einfach wie möglich gehalten. Es wird versucht, nichts ohne Beweis einzuführen, die Beweise sind aber zum Teil am Ende des Abschnitts zu finden, so dass sie beispielsweise beim ersten Lesen übersprungen werden können. Konzepte werden an der Stelle eingeführt, an der sie sich am leichtesten durch den Formalismus darstellen lassen. Am Beispiel der Zustandsgleichungen für die innere Energie U und Enthalpie H und ihr Bezug auf Materialkonstanten: Dies geschieht erst nach [Kap. 8](#), da dort mit Hilfe der Maxwellrelationen der Formalismus so weit entwickelt wurde, dass dies mit dem geringsten mathematischen Aufwand durchführbar ist. Ein Großteil der Organisation des Buches ist solchen Überlegungen geschuldet.

Das Buch resultiert aus den Vorlesungen, die ich seit 2010 am KIT in Karlsruhe an der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften abhalte. Zuerst als Vorlesungsskript abgefasst folgte es in der inhaltlichen Auswahl im Wesentlichen den Vorlesungen, wie sie von Prof. M. Kappes, Prof. W. Freyland und PD Dr. P. Weis in Karlsruhe gehalten wurden. Die Kollegen Kappes und Weis haben mir zum Einstieg ihre Vorlesungsunterlagen zur Verfügung gestellt, die sehr hilfreich und inspirierend waren, und wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte. Danken möchte ich auch den Kolleginnen und Kollegen Prof. K. Hauser, Prof. U. Nienhaus, Prof. M. Olzmann und Prof. R. Schuster für die vielfältigen interessanten Diskussionen zu physikalisch-chemischen Fragestellungen die Lehre betreffend. Frau Vega Perez Wohlfeil danke ich für die Anfertigung der Abbildungen und Hilfe bei der Fertigstellung des Buchmanuskripts.

Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik

Elstner, M.

2017, XVII, 385 S. 134 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-55363-3