

Definition, Eigenschaften und Systematik intensiver Größen

A. Jungermann

1 Einleitung

Der Umgang mit Enthalpien und molaren Enthalpien, z. B. im Rahmen des *Heßschen* Satzes, stellt für den Schulchemiker ein Alltagsproblem dar, für das bisher keine befriedigende Lösung vorgeschlagen wurde. Der formal korrekte Umgang mit diesen Größen und ihren Einheiten ist nur möglich, wenn alle molaren Enthalpien in Enthalpien umgewandelt werden. Dies bedeutet aber, daß man von intensiven Größen auf extensive Größen übergeht. Da aber Reaktionsgleichungen keine Aussagen über umgesetzte Mengen machen, also intensive Formulierungen darstellen, sollte es grundsätzlich möglich und im Sinne einer einheitlichen Darstellung auch sinnvoll sein, alle Rechnungen intensiv zu führen.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, eine sinnvolle allgemeingültige Definition für beliebige intensive Größen zu geben. Aus dieser mathematisch formulierten Definition folgen dann einige Eigenschaften und Bedingungen für den rechnerischen Umgang mit solchen Intensitätsgrößen. Insbesondere zeigt sich, daß unter gewissen Bedingungen eine Addition intensiver Größen zutreffend eine Intensitätszunahme beschreiben kann.

Die vorgeschlagene Definition wird an einigen Beispielen erläutert und u. a. dabei aufgezeigt, daß die Schwierigkeiten beim Rechnen mit molaren Enthalpien auf eine ungeschickte Definition zurückzuführen sind und man bei angemessener Definition leicht mit intensiven Enthalpien formal korrekt rechnen kann.

Als besonders interessant, aber auch schwierig stellt sich dabei die Darstellung der Temperatur als intensive Größe heraus, da sie eng mit der Entropie verbunden ist. Dennoch erlaubt die hier vorgestellte Theorie auch in diesem Fall einige sinnvolle Aussagen.

2 Definitionen

2.1 Intensive Größen

Physikalische Größen beschreiben Qualität und Quantität von Körpern, Vorgängen und Zuständen [1]. Die Größenwerte können im Einzelfall von der „Extension“, d. h. von der Ausdehnung, dem Umfang des gerade untersuchten Körpers, Vorgangs oder Zustands abhängen. Solche Größen nennt man *extensive* Größen. Will man jedoch eine Aussage machen, die den Typ des Objekts charakterisiert, so steht nicht mehr das Einzelobjekt im Blickwinkel, sondern seine Art. Folglich sollte die Größe, die diese Art erfaßt, nicht mehr von der Extension des (zufällig) zur Betrachtung herangezogenen Einzelobjekts abhängen. Solche von der

Extension unabhängige Größen nennt man *intensive* Größen oder Intensität. Häufig liegt ein linearer Zusammenhang zwischen extensiver Größe G und Extension E vor und man findet die zugehörige intensive Größe als 1. Ableitung von G nach E :

$$G = I \cdot E; \quad \frac{dG}{dE} = \frac{G}{E} = I$$

Allgemein kann man jedoch nicht von einem linearen Zusammenhang ausgehen, so daß ein Ansatz in Form einer Potenzreihe sinnvoller ist. Die Abhängigkeit der extensiven Größe G von der Extension E läßt sich dann zum Beispiel so formulieren:

$$G = k_0 + k_1 \cdot E + \frac{1}{2!} k_2 \cdot E^2 + \frac{1}{3!} k_3 \cdot E^3 + \dots \quad k_i \in \mathbb{R}$$

Die Differentialquotienten der 1., 2., 3. ... Ordnung machen *Intensitätsaussagen in einem weiten Sinne* über die extensive Größe G bezüglich der Extension E :

$$\frac{dG}{dE} = I_1 = k_1 + k_2 \cdot E + \frac{1}{2!} k_3 \cdot E^2 + \dots$$

$$\frac{d^2G}{dE^2} = I_2 = k_2 + k_3 \cdot E + \frac{1}{2!} k_4 \cdot E^2 + \dots$$

⋮

Man sieht, daß diese Differentialquotienten n-ter Ordnung im allgemeinen noch von der Extension abhängen. Erst wenn alle $k_{n+i} = 0$ für alle $i = 1, 2, 3, \dots$ sind, wird der Differentialquotient n-ter Ordnung konstant:

$$\frac{d^n G}{dE^n} = I_n = k_n = \text{konstant}$$

und alle höheren Differentialquotienten werden gleich Null. Diese konstanten Differentialquotienten machen Aussagen, die von der Extension des betrachteten Objekts unabhängig sind. Solche Größen, die die Bedingung der Unabhängigkeit von der Extension erfüllen, sollen im folgenden als die *intensiven Größen im engeren Sinne* verstanden werden.

Eine Intensitätsangabe verknüpft demnach also stets drei Größen miteinander:

intensive Größe — extensive Größe — Extension

Dies ist auch anschaulich, denn zu jeder intensiven Größe gehört zunächst eine extensive Größe, deren Intensität angezeigt werden soll und die den Charakter der intensiven Größe bestimmt, und dann aber auch eine Größe, die die Ausdehnung und damit den Definitionsbereich, kurz die Extension beschreibt, innerhalb dessen die Intensität herrscht.

2.2 Physikalische Mengen

Es zeigt sich im folgenden, daß es zweckmäßig ist, den Mengenbegriff auszuweiten. Zur Verdeutlichung sollen die folgenden Überlegungen dienen.

Will man z. B. eine Körpereigenschaft intensiv beschreiben, so kann man die Extension des Körpers durch das Volumen angeben. Das Volumen beschreibt die Ausdehnung des Körpers aber nicht eindeutig, da es von Druck und Temperatur abhängt. Die Stoffmenge ist von diesen Größen unabhängig und kann daher die Extension eindeutiger, besser beschreiben, und zwar unter der Bedingung, daß der Körper aus spezifizierbaren Monaden besteht [2, 3]. Vorgänge und Zustände sind aber ebenfalls physikalische Betrachtungsobjekte, für die man im Rahmen der hier vorgestellten Theorie eine angemessene Beschreibung ihrer Extension finden muß. Der Vorgang einer chemischen Reaktion zum Beispiel setzt sich aus spezifizierbaren „monadischen“ Elementarreaktionen zusammen. Weiterhin ist auch ein makroskopischer Energiezustand — quantenmechanisch betrachtet — auf ähnliche Art aus vielen spezifizierbaren „monadischen“ Einzelzuständen aufgebaut. Es erscheint also durchaus sinnvoll, einen Ansatz zu versuchen, bei dem der Mengenbegriff auch auf Vorgänge und Zustände ausgeweitet wird. Die Definition der Einheit 1 mol und ihre Bindung an das $[^{12}\text{C}]$ -Kohlenstoff-Isotop ist durch die historische Entwicklung der Begriffe geprägt, aber dennoch erscheint sie zunächst noch für alle drei Mengen adäquat zu sein, da es sich ja immer um den Aufbau aus monadischen Elementargrößen handelt und die „Loschmidt-Avogadro-Zahl-Konstante“ stets den Übergang aus dem elementaren Bereich in den Makrobereich herstellt. Das Mol soll hier also als allgemeine Mengeneinheit angesehen werden und es soll die Umrechnung:

$$1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Stück}$$

gelten. Gaskonstante R und Boltzmann-Konstante k werden dadurch identisch, sie unterscheiden sich nur durch die verwendete Einheit R : $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ und k : $\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{Stück}}$ (vgl. dazu auch Weninger [4]).

3 Eigenschaften

3.1 Rechenregeln

Für den rechnerischen Umgang mit intensiven Größen lassen sich aus den vorgeschlagenen Definitionen folgende Sätze herleiten:

Satz 1.1

Setzt sich eine extensive Gesamtgröße G_g additiv aus mehreren einzelnen extensiven Größen G_i zusammen, so beschreibt die Addition der zugehörigen intensiven Größen $I_{n,i}$ der Ordnung n zu einer intensiven Gesamtgröße $I_{n,g}$ der Ordnung n dann sinnvoll eine Intensitätszunahme, wenn der Definitionsbereich (die Extension) bei allen intensiven Größen gleich und gleich der der intensiven Gesamtgröße ist.

$$G_g = \sum_i G_i, I_{n,i} = \frac{d^n G_i}{dE^n}, I_{n,g} = \frac{d^n G_g}{dE^n} \Rightarrow I_{n,g} = \sum_i I_{n,i}$$

Satz 1.2

Sind die Definitionsbereiche gleich, so kann eine Intensitätsabnahme ebenfalls wie in 1.1 beschrieben werden, falls eine

(oder mehrere) der intensiven Größen $I_{n,i}$ sinnvoll negativ definiert werden kann.

Satz 2:

Sind die Definitionsbereiche der intensiven Größen untereinander nicht gleich, so beschreibt die Summe nichts physikalisch Sinnvolles, während die Differenz zweier intensiver Größen einen Intensitätsunterschied angibt.

Zu Satz 1.1:

Ein grundlegender Satz der Differentialgleichung besagt: Hat man mehrere Funktionen G_i , die alle im selben Definitionsbereich definiert und differenzierbar sind, so gilt:

$$\frac{d^n}{dx^n} \left(\sum_i G_i \right) = \sum_i \frac{d^n G_i}{dx^n}$$

Für Potenzreihen, wie sie in Abschnitt 2.1 zur Definition von intensiven Größen vorgeschlagen wurde, ist die Differenzierbarkeit im allgemeinen erfüllt, so daß man nur auf die Gleichheit der Definitionsbereiche achten muß. Mit der

Extension $E = x$ und $G_g = \sum_i G_i$ erhält man:

$$\frac{d^n}{dE^n} (G_g) = \sum_i \frac{d^n G_i}{dE^n} \quad \text{oder} \quad I_{n,g} = \sum_i I_{n,i}$$

Da keinerlei Voraussetzungen gemacht wurden über die Länge der Potenzreihe, gilt der Satz für Intensitäten im engeren als auch im weiteren Sinne, d. h. also unabhängig davon, ob die intensiven Größen im Definitionsbereich konstant sind oder nicht. Charakteristisch für intensive Größen im engeren Sinne ist, daß bei Teilung des Systems (Definitionsbereich) in allen Teilgebieten die Intensität erhalten bleibt. Teilt man das System aber in verschiedene Definitionsbereiche, so folgt umgekehrt aus Satz 1 aber auch, daß man dann wegen der Verschiedenheit der Teilbereiche die überall gleichen intensiven Größenwerte nicht sinnvoll addieren kann.

Zu Satz 1.2:

Negative Intensitäten sind z. B. bei Vorgängen sinnvoll definierbar. Ein Vorgang kann grundsätzlich in zwei Richtungen (hin und zurück) ablaufen. Nimmt eine extensive Vorgangsgröße bei Zunahme der Extension ab (d. h. Fortschreiten des Rückvorgangs), so folgt aus der Definition der zugehörigen intensiven Größe gemäß Abschnitt 2.1, daß die Intensität des Rückvorgangs negativ ist.

Zu Satz 2:

Dieser Satz ist für zahlreiche Prozesse von Bedeutung, bei denen ein Intensitätsunterschied (Druck- oder Temperaturdifferenz) als Ursache angesehen werden kann.

3.2 Näherungen

Die extensive Größe der Masse eines Körpers wächst bei Zunahme der Extension des Körpers streng genommen nicht monoton, nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft, da der Körper aus einzelnen Teilchen (Massequanten) aufgebaut ist. Außer bei isotonen Stoffen sind die Sprünge auch nicht alle gleich groß. In solchen Fällen kann es Schwierigkeiten mit der Differenzierbarkeit geben. Da aber die Sprünge in aller Regel sehr klein gegenüber dem Gesamtbereich der extensiven Größe sind, so kann mit guter Näherung das Anwachsen als kontinuierlich angesehen werden.

Weiterhin kann es sein, daß die Abhängigkeit einer extensiven Größe von der Extension statistischen Schwankungen unterworfen ist. Dies könnte zu Schwierigkeiten führen,

wenn man die Abhängigkeit in eine Potenzreihe entwickeln will. Sind jedoch auch in solchen Fällen die Schwankungen klein gegenüber dem Gesamtbereich, so kann man als Näherung den Mittelwert $\frac{\Delta G}{\Delta E}$ ansetzen.

Variiert eine intensive Größe innerhalb des Definitionsbereichs nur geringfügig, so kann es sinnvoll sein, höhere Terme der Potenzreihe gegenüber den niedrigeren zu vernachlässigen, d. h. zum Beispiel lineare Näherungen durchzuführen.

4 Systematik

Im folgenden Abschnitt soll an jeweils zwei Fällen die Bildung intensiver Größen bei Körpern, Vorgängen und Zuständen beispielhaft erläutert werden. Eine angefügte Tabelle, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt, zeigt weitere intensive Größen in diesen drei Kategorien auf.

4.1 Körper

4.1.1 Dichte

Die Masse eines Schwefelkristalls ist von der (zufälligen) Extension, hier dem Volumen, abhängig. Der Schwefelkristall läßt sich mit hinreichender Genauigkeit als ein homogen mit Masse angefüllter Körper auffassen, d. h. bei einem Potenzreihenansatz:

$$m(V) = k_0 + k_1 \cdot V + \frac{1}{2!} k_2 \cdot V^2 + \dots$$

ist nur der Koeffizient im linearen Term ungleich Null:

$$m(V) = k_1 \cdot V$$

Die erste Ableitung ergibt eine intensive Größe im engeren Sinne, also eine intensive Masse, die im gesamten Definitionsbereich V konstant ist:

$$\frac{dm}{dV} = k_1 = \rho$$

Diese auf das Volumen bezogene intensive Masse wird als Dichte ρ bezeichnet. In diesem einfachen, linearen Fall ist der Differentialquotient $\frac{dm}{dV}$ identisch mit dem

Differenzenquotienten $\frac{\Delta m}{\Delta V}$ und da auch die Randbedingung aus $V = 0 \Rightarrow m = 0$, zu $k_0 = 0$ führt, gilt insgesamt:

$$\frac{dm}{dV} = \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{m}{V} = \rho$$

Damit zeigt sich, daß in der allgemeinen und zunächst umständlich anmutenden Definition der intensiven Größe die recht einfache und hinlänglich bekannte Definition der Dichte: $\rho = \frac{m}{V}$ enthalten ist.

4.1.2 Molare Masse

Mit der Dichte des Schwefelkristalls hat man im Gegensatz zur Masse des Kristalls (extensive Größe) eine den Stoff Schwefel charakterisierende Aussage gefunden. Allerdings hängt die Dichte noch von Druck und Temperatur ab. Will man den Stoff Schwefel noch eindeutiger charakterisieren, so wählt man eine Intensitätsgröße, die von Druck und Temperatur unabhängig ist. Dies ist möglich, weil der Stoff „Schwefel“ aus Monaden besteht. Man nimmt zur Beschreibung der Extension die Menge der Monaden, also die Stoff-

menge n . Streng genommen besteht allerdings kein linearer Zusammenhang, da die Masse mit der Stoffmenge sprunghaft wächst. Wegen der Kleinheit der Monaden kann man aber — wie oben bereits ausgeführt — das Anwachsen der Masse mit der Stoffmenge bei isotonenreinem Schwefel als linear ansehen. Es gilt:

$$\frac{dm}{dn} = \frac{m}{n} = \bar{m}$$

Bei nicht isotonenreinem Stoff gilt entsprechend der Durchschnittswert:

$$\frac{\Delta m}{\Delta n} = \frac{m}{n} = \bar{m}$$

Diese auf die Stoffmenge bezogene intensive Masse wird molare Masse \bar{m} genannt und hat eine bemerkenswerte Eigenschaft, sie hängt nämlich von der Formulierung der Monade (S oder S₈) ab, oder besser gesagt von der gedanklichen oder tatsächlichen Extension der Monade. Bei der Formulierung „S“ hat man zwar (gedanklich) mehr Monaden, aber solche von geringerer Intensität.

4.2 Vorgänge

4.2.1 Geschwindigkeit

Eine Bewegung ist eine Ortsveränderung. Diese beschreibt man extensiv durch den Abstand der Orte, zwischen denen die Bewegung stattfindet. Zur Beschreibung der Extension dieses Vorgangs kommt die Zeit in Betracht, man spricht vom zeitlichen Umfang dieses Vorgangs. Die allgemeine Formulierung der Abhängigkeit der extensiven Größe „Weg s “ von der Extension „Zeit t “ lautet dann:

$$s(t) = k_0 + k_1 \cdot t + \frac{1}{2!} k_2 \cdot t^2 + \frac{1}{3!} k_3 \cdot t^3 + \dots$$

Aus der Randbedingung $s(0) = 0$ folgt $k_0 = 0$ ($=s_0$), also die Festlegung des Bezugssystems. Die erste Ableitung nach der Zeit beschreibt die Geschwindigkeit, also die Intensität 1. Ordnung. Handelt es sich um eine gleichförmige Bewegung, so ist die Geschwindigkeit konstant und damit die Intensität 1. Ordnung bereits von der zeitlichen Extension des Vorgangs unabhängig. Nur der Koeffizient k_1 ist ungleich Null, er gibt die Geschwindigkeit an und macht damit eine Aussage darüber, mit welcher Intensität der Bewegungsvorgang abläuft.

Bei einer gleichmäßig beschleunigten Bewegung ist die Intensität 1. Ordnung noch eine Funktion von der Extension der Zeit. Geht man vom Differentialquotienten $\frac{ds}{dt}$ zum

Differenzenquotienten $\frac{\Delta s}{\Delta t}$ über, so erhält man als Näherung die Durchschnittsgeschwindigkeit \bar{v} . Eine Vernachlässigung des quadratischen Terms führt zur linearen Näherung und kann bei kleinen Zeitintervallen sinnvoll sein. Eine Intensität im engeren Sinne liefert jedoch erst die zweite Ableitung. Der Koeffizient k_1 stellt die Anfangsgeschwindigkeit dar und k_2 ergibt die Beschleunigung.

Ist die Beschleunigung nicht gleichmäßig, so muß man die Intensitäten noch höherer Ordnung bilden, um zu Aussagen zu kommen, die von der Extension unabhängig sind.

Die Geschwindigkeit als Intensität eines Bewegungsvorgangs kann sinnvoll auch negativ definiert werden, um damit die Richtung des Vorgangs relativ zum Bezugssystem anzugeben. Bei Überlagerung von Bewegungen lassen sich bekannt-

lich die Geschwindigkeiten nur dann sinnvoll addieren, wenn alle zeitlichen Extensionen der Einzelbewegungen gleich sind. Die Geschwindigkeit verhält sich demnach als physikalische Größe genau nach Satz 1 aus Abschnitt 2.1.

4.2.2 Intensive Enthalpien

Eine chemische Reaktion ist ein Vorgang, der aus monadischen Einzelvorgängen, sogenannten Elementarumsetzungen aufgebaut ist. Der zeitliche Umfang dieses Vorgangs ist ausgesprochen schwierig zu erfassen (Wann läuft die letzte Elementarumsetzung ab?), so daß die Zeit als Extension zunächst nicht in Betracht kommt. Fragwürdig erscheint innerhalb der hier vorgestellten Theorie, die Extension eines Vorgangs mit der Stoffmenge eines mehr oder weniger willkürlich herausgegriffenen Stoffes beschreiben zu wollen. Hingegen bietet es sich an, die Extension dieses aus Monaden zusammengesetzten Vorgangs durch die Menge der Vorgangsmoleküle zu beschreiben, also durch die Vorgangsmenge n_v . Für die Enthalpie müßte man allgemein ansetzen:

$$\Delta H = k_0 + k_1 \cdot n_v + \frac{1}{2!} k_2 \cdot n_v^2 + \dots$$

Da aber die Enthalpie proportional zur Menge der Elementarreaktionen ist (das eigentlich sprunghafte Anwachsen der Enthalpie mit der Vorgangsmenge ist aus analogen Gründen wie bei der molaren Masse vernachlässigbar) ist nur k_1 von Null verschieden:

$$\Delta H = k_1 \cdot n_v$$

Die Intensität 1. Ordnung ist damit bereits von der Extension unabhängig:

$$\frac{d}{dn_v} (\Delta H) = k_1$$

Tab 1

a) $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$	$\rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta \mathcal{H}_f = -241,94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta \mathcal{H}_f = -241,94 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
b) $2\text{H}_2\text{O} + \text{C}$	$\rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\Delta H = + 90,18 \text{ kJ}$	$\Delta \mathcal{H} = + 90,18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$\rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$?	$\Delta \mathcal{H} = -483,88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$2\text{H}_2\text{O} + \text{C} + 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?	$\Delta \mathcal{H} = -393,70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$\text{C} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{CO}_2$?	$\Delta \mathcal{H}_f = -393,70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Somit ist k_1 die zur Enthalpie zugehörige intensive Größe, eine vorgangsmengenbezogene Enthalpie. Da sie eine qualitativ andere Größe als die Enthalpie darstellt, soll ein anderes Symbol verwendet werden, z. B.:

$$\frac{d}{dn_v} (\Delta H) = \Delta \mathcal{H} \text{ oder kurz } \frac{\Delta H}{n_v} = \Delta \mathcal{H}$$

Die Extension einer Reaktion mit einer Vorgangsmenge zu beschreiben, ist nicht neu. Man findet dies in der Form von auf den Formelumsatz bezogenen Enthalpien [5, 6]. Der Formelumsatz als der Quotient:

$$\frac{\text{Stoffmenge der } i\text{-ten Komponente}}{\text{stöchiometr. Zahl der } i\text{-ten Komponente}}$$

entspricht der Umsatzvariablen ξ [7]:

$$\xi = \frac{n(i)}{\nu(i)}$$

Beide stellen Vorgangsmengen dar und nicht — wie z. T. vermutlich angenommen wird [8] — Stoffmengen (die irgendwie mit den stöchiometrischen Zahlen gewichtet sind). Die stöchiometrische Zahl gibt an, wieviel Teilchen einer Sorte bei einem Elementarvorgang umgesetzt werden, also den Quotienten aus:

$$\nu(i) = \frac{\text{Stoffmenge der Teilchensorte } i}{\text{Menge der Elementarumsetzungen}} = \frac{n(i)}{n_v}$$

Die stöchiometrische Zahl wird nach DIN 13345 [7] zur Dimension „1“ gerechnet. Dies bedeutet, daß sie eine Quotientengröße ist, bei der Zähler und Nenner (Stoffmenge und Vorgangsmenge) in derselben Einheit (hier mol) gemessen werden. Aus

$$\nu(i) = \frac{n(i)}{n_v} \text{ folgt durch Umrechnung}$$

$$n_v = \frac{n(i)}{\nu(i)} = \xi \text{ (Formelumsatz, bzw. Umsatzvariable)}$$

Die Vorgangsmenge ist damit also über die Umsatzvariable bereits indirekt Bestandteil der Normen. Interessanterweise heißt die Umsatzvariable nach IUPAC-Regeln [9] „extent of reaction“, also Extension der Reaktion. Die stöchiometrische Zahl erweist sich damit ebenfalls als eine intensive Größe. Sie gibt an, mit welcher Intensität eine Teilchensorte am Vorgang beteiligt ist.

Der Nachteil der stoffmengenbezogenen Enthalpien, die hier mit dem Symbol $\Delta \mathcal{H} = \frac{\Delta H}{n}$ bezeichnet werden sollen, gegenüber den vorgangsmengenbezogenen Enthalpien zeigt sich beim Umgang mit ihnen. Es soll aus den beiden Teilreaktionen a) und b) die Bildungsreaktion des Kohlenstoffdioxids dargestellt und zur Demonstration des Heßschen Satzes die Bildungsenthalpie berechnet werden.

— Stoffmengenbezogene Enthalpien sind streng genommen intensive Stoffeigenschaften und beschreiben damit einen Stoff, aber keinen Vorgang, wie eine chemische Reaktion. Sie lassen sich nur dann bei Reaktionen angeben, wenn ein Stoff ausgezeichnet ist, bzw. als ausgezeichnet angesehen wird (Bildungsreaktionen, Verbrennungsreaktionen).

+ Vorgangsmengenbezogene Enthalpien sind intensive Vorgangseigenschaften und lassen sich deshalb für alle Reaktionen in gleicher Weise angeben.

— Mit molaren Enthalpien und (extensiven) Reaktionsenthalpien läßt sich nicht gleichzeitig korrekt rechnen, ohne zugleich Voraussetzungen über umgesetzte Stoffmengen zu

machen, obwohl man ein Ergebnis anstrebt, das unabhängig von der Stoffmenge ist.

+ Beim Rechnen mit vorgangsmengenbezogenen Enthalpien kommt man ohne Voraussetzungen über umgesetzte Stoffmengen auf formal korrektem Weg zu einem allgemeingültigen Ergebnis, das unabhängig von den umgesetzten Mengen ist.

— Verdoppelt man beispielsweise die stöchiometrischen Zahlen in einer Reaktionsgleichung, so verdoppelt sich aber nicht die molare Enthalpie, da auf die Stoffmenge bezogen gleichviel Enthalpie umgesetzt wird (denn die molare Enthalpie ist eine Stoffeigenschaft).

+ Eine Erhöhung der stöchiometrischen Zahlen bedeutet, daß man die „Vorgangsmolade“ größer formuliert, konsequenterweise muß die Intensität größer werden (analog zur molaren Masse von S oder S₈). Man hat für jeweils gleichen, jedoch beliebig großen Stoffumsatz weniger Moladen, aber solche von größerer Intensität.

4.3 Zustände

4.3.1 Druck

Der Druck ist gemeinhin bekannt als Quotient aus der Kraft und der Fläche, auf die die Kraft wirkt. In einem Gas ist jedoch der Druck nicht nur auf der Begrenzungsfläche definiert, sondern im gesamten Gasvolumen. Als Extension bietet sich also nicht die Fläche, sondern das Volumen an. Die zugehörige extensive Größe ist dann aber nicht mehr die Kraft, sondern die innere Energie. Für ein ideales Gas aus Massepunkten (ohne Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade) besteht die innere Energie nur aus Translationsenergie. Aus der kinetischen Gastheorie folgt:

$$W_{\text{trans}} = U = \frac{3}{2} p \cdot V$$

und $\frac{dU}{dV} = \frac{3}{2} p = \text{konst.}$

Wenn in der obigen Beziehung $U \sim V$ enthalten ist, so erscheint das zunächst als Widerspruch zur bekannten Aussage, daß die innere Energie einer bestimmten Stoffmenge eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängt. Der Widerspruch löst sich aber auf, da in der obigen Beziehung eine konstante Stoffmenge gerade nicht vorausgesetzt wurde. Teilt man das Gesamtsystem (Gesamtvolumen) in verschiedene Teilvolumina auf, so befinden sich in den Teilsystemen auch nur Teile der Gesamtstoffmenge. Die innere Energie ist homogen über den Raum verteilt, der Quotient $\frac{U}{V}$ ist konstant und macht eine Aussage über die volumenbezogene Intensität der inneren Energie, den Gasdruck.

4.3.2 Temperatur

Von den hier untersuchten intensiven Größen ist die Temperatur diejenige, die wohl am interessantesten, aber auch am schwierigsten zu erfassen ist. Bei allen bisher angesprochenen intensiven Größen erhielt man Hinweise auf die zugehörige extensive Größe und die entsprechende Extension aus den bekannten Einheiten der intensiven Größen, da es sich stets um Quotientengrößen handelte. Die Temperatur ist aber eine Basisgröße. Von ihrer Natur als intensiver Größe her muß sie aber zwangsläufig wie alle anderen intensiven Größen im Rahmen der hier vorgestellten Theorie eine abgeleitete Größe sein, abgeleitet aus extensiver Größe und Extension. Überlegt man, was für eine Intensität die Tempe-

ratur angibt, so kommt eigentlich nur eine Größe in Frage, nämlich die innere Energie. Die Temperatur steht ja in einem engen Zusammenhang mit der mittleren Teilchenenergie, d. h. dem Quotienten aus innerer Energie und Stoffmenge [10]. Zum Beispiel gilt für ein ideales Gas wie unter 4.3.2:

$$\frac{W_{\text{trans}}}{n} = \frac{U}{n} = \frac{3}{2} RT$$

Die Stoffmenge (Teilchenanzahl) n müßte dann die Extension darstellen. Nun ist die innere Energie aber eine Größe, die einen Zustand beschreibt, und die Frage, ob die Extension eines Zustandes angemessen mit einer Stoffmenge beschrieben werden kann, sollte als zulässig akzeptiert werden. (Schließlich hat sich — wie oben ausgeführt — bei der Vorgangsgröße „Enthalpie“ auch gezeigt, daß die Stoffmenge keine geschickte Wahl für die Extension des Vorgangs war.) Die innere Energie als Zustandsgröße ist aus vielen spezifizierten, „monadischen“ Einzelzuständen zusammengesetzt. Im folgenden soll untersucht werden, ob die Menge dieser Zustände, also die Zustandsmenge, sich als Extension der inneren Energie eignet, um so die Temperatur als intensive Größe, als zustandsmengenbezogene innere Energie zu verstehen.

Für ein ideales Gas berechnet man aus der *Schrödinger*-Gleichung für die Energieniveaus ϵ_i der Einzelzustände:

$$\epsilon_i = \frac{h^2 \cdot i^2}{8ma^2} = \epsilon_1 \cdot i^2 \text{ mit } \epsilon_1 = \frac{h^2}{8ma^2}$$

h = Plancksches Wirkungsquantum; i = Quantenzahl der Zustände; m = Masse der Gasteilchen; a = Länge des eindimensionalen Potentialkastens

Die Besetzung dieser Zustände erfolgt nach der *Maxwell-Boltzmann*-Statistik und für die Besetzungszahlen der einzelnen Zustände gilt:

$$N_i = e^{-\alpha - \beta \cdot \epsilon_i}$$

α, β = Lagrange-Multiplikatoren

Die innere Energie ist dann gegeben als die Summe der Einzelzustände, gewichtet mit der jeweiligen Besetzungszahl N_i :

$$U = \sum_1^n N_i \cdot \epsilon_i = \sum_1^n e^{-\alpha - \beta \cdot \epsilon_i} \cdot \epsilon_i$$

$$= e^{-\alpha} \sum_1^n \epsilon_i \cdot e^{-\beta \cdot \epsilon_i}$$

Zur Berechnung dieser Summe geht man üblicherweise zu dem Integral über:

$$U = e^{-\alpha} \int_0^{\infty} \epsilon_i \cdot i^2 \cdot e^{-\beta \cdot \epsilon_i \cdot i^2} di$$

Dies ist zulässig, da die Energieniveaus im Vergleich zum gesamten Energiebereich sehr dicht liegen (Quasikontinuum). Um das Integral zu berechnen, nimmt man als obere Grenze ∞ , obwohl man strenggenommen nur bis zum höchsten besetzten Zustand integrieren sollte. Dann aber ist das Integral nicht mehr geschlossen lösbar. Trotz dieser Schwierigkeit soll hier das Integral mit n als oberer Grenze untersucht werden. Die obere Grenze n ist die Quantenzahl des höchsten besetzten Niveaus und gibt damit zugleich die Menge der besetzten Zustände an, also die Zustandsmenge n_z . Entwickelt man die e -Funktion unter dem Integral in eine Reihe und integriert man dann gliedweise, so verschwindet jeder Term an der unteren Grenze und man erhält mit $n = n_z$:

$$U = n_z \cdot \left\{ \epsilon_{n_z} \cdot e^{-\alpha} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{5} \beta \cdot \epsilon_{n_z} + \frac{1}{7 \cdot 2!} \beta^2 \cdot \epsilon_{n_z}^2 - + \dots \right] \right\} \quad (*)$$

Bei Teilung des Systems (z. B. durch Einbau einer Trennwand) auf den k -ten Teil:

$$a \rightarrow \frac{a}{k}$$

wird wegen der räumlich-homogenen Verteilung der inneren Energie auch diese auf den k -ten Teil reduziert:

$$U \rightarrow \frac{U}{k}$$

Da in Gleichung (*) keine Voraussetzungen über die Länge des Potentialkastens gemacht wurden, muß sie auch für den abgetrennten Teil gelten. Dies ist dann erfüllt, wenn auch die Zustandsmenge auf den k -ten Teil zurückgeht:

$$n_z \rightarrow \frac{n_z}{k}$$

Der Betrag von ϵ_{n_z} und damit die gesamte Klammer {} erweist sich als invariant gegenüber einer Teilung des Systems:

$$\begin{aligned} \epsilon_{n_z} \left(\frac{1}{k} \right) &= \frac{h^2}{8 \cdot m} \left(\frac{n_z}{k} \cdot \frac{k}{a} \right)^2 = \frac{h^2}{8 \cdot m} \left(\frac{n_z}{a} \right)^2 \\ &= \epsilon_{n_z} \left(\frac{1}{1} \right) \Rightarrow \left\{ \right\} = \text{konst.} \end{aligned}$$

Weiter folgt: $\frac{U}{k} = \frac{n_z}{k} \cdot \text{konst.}$

und: $\frac{U}{n_z} = \text{konst.}$

Dies bedeutet: Wird z. B. die Hälfte des Gasvolumens abgetrennt, so besetzen im halben Raum auch nur halb soviel Teilchen gerade halb soviel Zustände [11]. Damit ist gezeigt, daß die Zustandsmenge durchaus in der Lage ist, die Extension der inneren Energie zu beschreiben. Der konstante Quotient $\frac{U}{n_z}$ stellt eine Intensitätsgröße dar, die mit der Temperatur verwandt ist. Vergleichen wir die Zustände von Wasser und Wasserdampf bei 100°C, so ist beim Wasserdampf die innere Energie größer, ebenso aber auch die Zustandsmenge, denn im Wasserdampf werden auch höhere Energieniveaus besetzt. Wenn nun beide Größen (U und n_z) beim Sieden im gleichen Maß ansteigen, so könnte der konstante Quotient die beim Sieden gleichbleibende Temperatur widerspiegeln.

Mit der Zustandsmenge läßt sich auch eine anschauliche Vorstellung verbinden. Befinden sich alle Teilchen eines Systems im gleichen Zustand ($n_z = 1$), so ist offensichtlich die Ordnung des Systems groß. Mit dem Anwachsen der Zustandsmenge nimmt auch die Unordnung zu. Zustandsmenge und Entropie sind also verwandte Größen.

Dies legt den Gedanken nahe, daß man nicht die Zustandsmenge, sondern die Entropie als Extension der inneren Energie auffassen könnte. Die Entropie stellt ein Maß für die

Wahrscheinlichkeit eines Zustands dar. Die Einheit $\frac{J}{K}$ verdeckt allerdings diese Eigenschaft und ist deshalb nicht förderlich für diese Sichtweise. Betrachten wir jedoch in der Beziehung:

$$S = R \cdot \ln W$$

W = Wahrscheinlichkeit des Zustands

nur den Term „ $\ln W$ “ als die eigentliche „Wahrscheinlichkeits-Entropie“, für die hier zur Unterscheidung das Symbol \mathcal{S} verwendet werden soll:

$$\mathcal{S} = \frac{S}{R} = \ln W$$

so wird diese Entropie \mathcal{S} eine Anzahlgröße, sie beschreibt also eine Menge (Zustandsmenge, s. u.). Für ein eindimensionales ideales Gas ergibt sich diese Wahrscheinlichkeit wegen der Ununterscheidbarkeit der Teilchen zu:

$$W = \frac{g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \cdot g_3^{N_3} \dots g_n^{N_n}}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \dots N_n!} = \frac{1}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \dots N_n!}$$

da alle $g_i = 1$

Nach dem Logarithmieren und Anwenden der *Stirlingschen* Formel ergibt sich:

$$\ln W = \sum_1^n N_i + \alpha \sum_1^n N_i + \beta \sum_1^n \epsilon_i \cdot N_i$$

und weiter: $\mathcal{S} = N + \alpha \cdot N + \beta \cdot U$ (Stoffmengeneinheit mol, s. o.)

$$\text{oder: } U = -N \left(\frac{1+\alpha}{\beta} \right) + \frac{1}{\beta} \cdot \mathcal{S}$$

U = Gesamtenergie aller N Teilchen

Differenzieren ergibt:

$$\frac{dU}{d\mathcal{S}} = \frac{1}{\beta} = \text{konst.}$$

Durch Vergleich der Ergebnisse der statistischen Thermodynamik und der kinetischen Gastheorie ist bekannt, daß der *Lagrange-Multiplikator* β mit $\frac{1}{RT}$ identifiziert wird.

Folglich:

$$\frac{dU}{d\mathcal{S}} = RT$$

Diese Beziehung bedeutet nun, daß die intensive Größe „Temperatur“ thermodynamisch durch das Produkt RT gegeben ist, daß die zugehörige extensive Größe die innere Energie ist und die Entropie $\mathcal{S} \left(= \frac{S}{R} \right)$ als die Extension der inneren Energie angesehen wird.

In den meisten thermodynamischen Beziehungen erscheint die Temperatur in Verbindung mit der Gaskonstanten, so daß diese Sichtweise keine Schwierigkeiten bereitet. Aber auch in Beziehungen, in denen die *Kelvin*-Temperatur allein steht, lassen sich diese Schwierigkeiten ausräumen, wie das folgende Beispiel zeigt:

$$\text{Aus } S = \frac{Q}{T} \text{ folgt mit } S = R \cdot \mathcal{S}$$

$$\mathcal{S} = \frac{Q}{RT}$$

Zu dieser Formulierung der Entropie kann man auch bei der Herleitung aus dem *Carnot*-Prozeß kommen, wenn man bei der Definition des Wirkungsgrades die Gaskonstante nicht wegkürzt, sondern schreibt:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{|W_1|}{Q_2} = \frac{(RT_2 - RT_1) \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_2 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}} \\ &= \frac{RT_2 - RT_1}{RT_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \Rightarrow \mathcal{S} = \frac{Q}{RT} \end{aligned}$$

5 Schlußfolgerungen

- a. Intensive Größen charakterisieren Körper, Vorgänge und Zustände, indem sie nicht mehr vom Ausmaß (Extension) des (zufällig) zur Betrachtung herangezogenen Objekts abhängen, sondern das Typische dieses Objekts beschreiben, das es mit anderen, aber gleichartigen Objekten gemeinsam hat. Intensive Größen sind damit von einer anderen Qualität als die zugehörigen extensiven Größen und sollten sich deshalb auch im benutzten Symbol deutlich unterscheiden.
- b. Intensive Größen mit gleichem Definitionsgebiet (Extension) lassen sich sinnvoll zu einer Gesamtintensität addieren. Dabei können insbesondere bei Vorgangsgrößen auch negative Intensitäten auftreten, bei denen das Vorzeichen die Richtung des Vorgangs kennzeichnet. Intensive Größen im engeren Sinne sind invariant gegenüber einer Teilung des Definitionsbereichs.

Tab. 2: Übersicht über intensive Größen, unterteilt in die Kategorien: Körper-, Vorgangs- und Zustandsintensitäten

Intensive Größe	Extensive Größe	Extension	Beziehung	Beschreibung
Körperintensitäten				
Dichte ρ	Masse m	Volumen V	$\rho = \frac{m}{V}$	Massenintensität eines Körpers
Konzentration c	Stoffmenge n	Volumen V	$c = \frac{n}{V}$	Stoffmengenintensität in einem Medium/Volumen
molare Masse M	Masse m	Stoffmenge n	$M = \frac{m}{n}$	Massenintensität einer Teilchensorte
Stoffmengenanteil x_i	Stoffmenge n_i	Gesamtstoffmenge n_g	$x_i = \frac{n_i}{n_g}$	Intensität der Beteiligung an einer Stoffmenge
Vorgangsintensitäten				
Geschwindigkeit v	Weg s	Zeit t	$v = \frac{s}{t}$	z. B. Intensität eines Massetransports
Stromstärke I	Ladung Q	Zeit t	$I = \frac{Q}{t}$	Intensität eines Ladungstransports
formale Enthalpie $\Delta\zeta$	Enthalpie ΔH	Vorgangsmenge n_v	$\Delta\zeta = \frac{\Delta H}{n_v}$	Wärmeintensität eines Vorgangs
stöchiometr. Zahl ν_i	Stoffmenge n_i	Vorgangsmenge n_v	$\nu_i = \frac{n_i}{n_v}$	Intensität der Beteiligung an einem Vorgang
Zustandsintensitäten				
Gasdruck p	innere Energie U	Volumen V	$\frac{3}{2}p = \frac{U}{V}$	Intensität der inneren Energie eines Volumens
Temperatur RT	innere Energie U	Entropie $\frac{S}{R}$ als Maß für die Zustandsmenge n_z	$RT = \frac{dU}{d\left(\frac{S}{R}\right)}$	Intensität der inneren Energie bezogen auf die Menge der besetzten Zustände

- c. Bei jeder intensiven Größe sollte klargestellt werden, für welche extensive Größe sie die Intensität angibt und zwar bezüglich welcher Extension. Die Tab. 2 gibt hierzu eine Übersicht. Für die auf die Vorgangsmenge (Formelumsatz) bezogenen Reaktionsenthalpien wurde hier der Arbeitstitel „formale“ Enthalpie gewählt, zum einen, um den Unterschied zu den molaren Enthalpien deutlich zu machen, bei denen es ja gegen die Namensgebung berechnete Einwände gibt [12], zum anderen um ihre Eigenschaft, daß sie von der Formulierung der Reaktionsgleichung (= Vorgangsmolade) abhängen, im Namen zu erkennen zu geben. (Für die molare Masse ließe sich natürlich ebenso verfahren.)

- d. Im Rahmen der hier vorgestellten Theorie intensiver Größen stellte sich heraus, daß sich der Mengengriff sinnvoll

auf Vorgänge und Zustände erweitern läßt. Diese Erweiterung erscheint auch als notwendig, um Vorgänge und Zustände mit intensiven Größen beschreiben zu können. Folgt man dem in dieser Arbeit gezogenen Schluß aus der Zuordnung der stöchiometrischen Zahl zur Dimension „1“, so ist indirekt die Vorgangsmenge bereits in den Normen enthalten, da die Umsatzvariable, gemessen in der Einheit mol eine Vorgangsmenge und keine Stoffmenge darstellt.

e. Zahlreiche Beschreibungen des Phänomens der Entropie lassen den Schluß zu, daß man mit der Entropie tatsächlich ein Maß für die Menge der in einem System realisierten Zustände, also ein Maß für die Zustandsmenge meint.

Literatur

- [1] DIN 1313, Physikalische Größen und Gleichungen. Beuth-Verlag, Berlin 1978
 [2] DIN 1301, Einheiten. Anhang A6. Beuth-Verlag, Berlin 1985
 [3] J. Weninger, Stoffportion, Monadenaggregat, Monadenmenge und Anzahl. CU 10, Heft 2, 6 (1979)
 [4] J. Weninger, Anzahl contra Stoffmenge. MNU 33, 281 (1980)
 [5] R. Brdicka, Grundlagen der physikalischen Chemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1982

- [6] K. Dehnert, M. Jäckel, H. Oehr, U. Rehbein und H. Seitz, Allgemeine Chemie. Schrödel Verlag, Hannover 1979, S. 53
 [7] DIN 13345, Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen. Beuth-Verlag, Berlin 1978
 [8] G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 35
 [9] IUPAC, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Butterworths, London 1970
 [10] G. M. Barrow, Physikalische Chemie. Bd. 1, Kap. 4.3. Bohmann Verlag, Wien 1973
 [11] G. M. Barrow, Physikalische Chemie. Bd. 1, Kap. 7.7. Bohmann Verlag, Wien 1973
 [12] W. Dierks, Das Verwenden der Anzahl beim stöchiometrischen Rechnen mit Größenwertgleichungen und bei der Symbolisierung quantitativer Reaktionen. MNU 34, 34 (1981)

Anschrift des Verfassers:

Dr. Arnd Jungermann, Enzbergstr. 7, 7840 Müllheim