

Das chem. Potenzial μ eines Stoffes sinkt mit wachsender Temperatur. Warum?

Lässt sich das anschaulich verstehen oder muss man das als abstraktes Ergebnis der Thermodynamik hinnehmen?“

Etwas vordergründig gedacht, erwartet man, dass wegen der mit wachsender Temperatur zunehmenden Teilchengeschwindigkeiten und des damit verbundenen Zuwachses der Teilchenenergien das chemische Potenzial eines Stoffes zunehmen müsste. Das Argument ist offenbar falsch? Aber warum?

Eingeführt wird das chemische Potenzial üblicherweise als „partielle molare freie Enthalpie“ eines Stoffes, wobei die freie Enthalpie G selbst wieder definiert ist als Summe bzw. Differenz dreier Glieder: $G = U + pV - TS$. Bei einem reinen Stoff vereinfacht sich die Definition, da dort „partielle molare freie Enthalpie“ und „molare freie Enthalpie“ des Stoffes identisch sind. Wenn wir mit dem Index m die molaren Größen bezeichnen, gilt:

$$\mu = U_m + pV_m - TS_m$$

und damit wegen $dU_m = -pdV_m + TdS_m$:

$$\begin{aligned} d\mu &= d(U_m + pV_m - TS_m) = dU_m + pdV_m + V_m dp - TdS_m - S_m dT \\ &= V_m dp - S_m dT. \end{aligned} \quad (*)$$

Man kann das chemische Potenzial eines Stoffes als Bestreben zur Umwandlung oder – drastischer ausgedrückt – zur Selbstvernichtung betrachten, gemessen durch die Energie, die bei diesem Prozess je Mol frei gesetzt wird. Dieses Bestreben wird durch die im Stoff enthaltene Entropie S_m gesenkt, weil diese nicht vernichtet werden kann, sondern in die Umgebung abgeschoben werden muss. Je höher die Temperatur T , desto mehr Energie kostet diese Abschiebung. Bei einer Zunahme der Temperatur um dT beträgt der Verlust an freisetzbare Energie je Mol des umgesetzten Stoffes $S_m dT$.

Umgekehrt wird beim Verschwinden des Stoffes dieses Bestreben durch die Freigabe des von ihm beanspruchten Volumens V_m unterstützt. Je höher der Druck p , desto größer der Energiezufluss. Bei einer Drucksteigerung um dp wächst die aus der Umgebung zufließende Energie je Mol des verbrauchten Stoffes um pdV_m . Zusammen mit dem negativen Beitrag $-S_m dT$ entspricht das Gleichung (*).

Den Umweg über die freie Enthalpie G kann man sich sparen, wenn man von vornherein offene Systeme betrachtet. Wenn wir der Einfachheit halber von einem reinen Stoff ausgehen, lautet die hier dreistellige Hauptgleichung:

$$dU = TdS - dV + \mu dn.$$

Welche drei der sechs rechts stehenden Größen man als unabhängige Veränderliche betrachtet, von denen die übrigen darin vorkommenden Größen als abhängig gelten, ist belanglos.¹

¹ Es gibt eine Ausnahme. Das Tripel aus den drei intensiven Größen T, p, μ eignet sich nicht für diesen Zweck; es muss mindestens eine extensive Größe dabei sein. Der mathematische Grund dafür ist, dass die Funktion $U(S, V, n)$ homogen ist, das heißt, dass ein gemeinsamer, allen Argumenten angefügter Faktor λ auch den Funktionswert um λ wachsen lässt: $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n) = \lambda \cdot U(S, V, n)$. Die drei Größen T, p, μ sind wegen dieser Besonderheit nicht mehr unabhängig voneinander wählbar. Der μ -Wert liegt bei gegebenem T und p bereits fest.

Alle vorkommenden Funktionen und deren Ableitungen denken wir uns als stetig differenzierbar. Dann gilt der SCHWARZsche Satz, der besagt, dass es bei der Bildung von gemischten partiellen Ableitungen nicht auf die Reihenfolge ankommt. Statt dieses Satzes benutzen wir einen verwandten, aber auf allgemeinere Funktionensysteme anwendbaren mathematischen Satz, die *Stürzregel*, die in der Anwendung kaum anspruchsvoller ist als die *Kettenregel* für mehrstellige Funktionen. Die Handhabung wird am Ende dieses Artikels noch einmal kurz erläutert.

Aus physikalischer Sicht beschreibt die *Stürzregel* die wechselseitige Beeinflussung verschiedener Systemparameter, in unserem thermodynamischen Fall der sechs Größen T, S, p, V, μ, n , ein Effekt, der hier als Kopplung der extensiven Parameter S, V, n gedeutet wird. Die Kopplung ist symmetrisch, was sich in der Gleichheit je zweier einen solchen Kopplungseffekt beschreibenden Koeffizienten äußert.

Die Bedeutung dieses Satzes in der Physik lässt sich am *anschaulichsten* an einfachen mechanischen Systemen studieren.² Andere Systeme, so auch thermodynamische, verhalten sich ganz entsprechend. Angewandt auf unser thermodynamisches Beispiel folgt durch Stürzen ohne irgendwelche zusätzlichen Argumente und Rechnungen:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = -S_m \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = V_m.$$

Auch hier kann man argumentieren, dass μ , gedeutet als Maß für das Bestreben eines Stoffes zur Umwandlung und damit zum Verschwinden aus dem System, mit steigender Temperatur sinken muss, weil die dabei in die Umgebung abzuschiebende Entropie, dem entgegen wirkt. Entsprechend nimmt μ mit wachsenden Druck zu, weil dieser das Verschwinden begünstigt.

² Siehe hierzu G. Job: „Neudarstellung der Wärmelehre“, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main 1972

Stürzregel

Stürzen einer aus den Hauptgrößen eines thermodynamischen Systems gebildeten partiellen Ableitung*)

- Zähler und Nenner werden vertauscht und gleichzeitig durch die dazu energetisch konjugierten Größen ersetzt.
- Das Vorzeichen wird umgekehrt, falls im Zähler und Nenner gleichartige Größen stehen, d. h. entweder, dass beide Größen intensiv oder beide extensiv sind.
- In den Index werden alle im ursprünglichen Ausdruck ungepaart vorkommenden Größen eingesetzt und zusätzlich alle diejenigen Größenpaare, die im ursprünglichen Ausdruck ganz fehlen. Diese Operation ändert den Wert der Ableitung nicht.

Hinreichend für die Gültigkeit der angegebenen Rechenregeln ist, dass alle auftretenden Ableitungen „sinnvoll“ sind, das heißt, dass die Größen im Zähler sich wirklich als stetig differenzierbare Funktionen der im Nenner und Index vorkommenden Veränderlichen darstellen lassen.

*) “Hauptgrößen“ heißen hier die in der Hauptgleichung des betrachteten Systems, beispielsweise

$$dU = (-p)dV + TdS + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (1)$$

oder

$$dU = (-p)dV + TdS + (-\mathcal{A})d\xi + \sigma dO + \varphi dq + \dots \quad (2)$$

rechts stehenden Größen. Sie treten in den Produkten als Paare „energetisch konjugierter“ Größen auf, wovon jeweils der eine Partner eine intensive, der andere eine extensive Größe ist, z. B. negativer Druck $-p$ und Volumen V , Temperatur T und Entropie S , chemisches Potential μ_1 und Stoffmenge n_1 usw, ferner negativer Reaktionsantrieb (negative Affinität) $-\mathcal{A}$ und Reaktionsstand (Reaktionslaufzahl) ξ , Oberflächenspannung σ und Oberfläche O , elektrisches Potential φ und Ladung q .

Stürz-Beispiel zur Hauptgleichung (1):

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2} \begin{array}{c} \nearrow \frac{\partial S}{\partial n_1} \\ \searrow \end{array} \rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right) \rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2}$$

Stürz-Beispiel zur Hauptgleichung (2):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, \mathcal{A}, \xi, q, \dots} \begin{array}{c} \nearrow \frac{\partial S}{\partial (-V)} \\ \searrow \end{array} \rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial (-V)}\right) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, \sigma, O, q, \dots}$$