

Das chemische Potential im Physik- und Chemie-Elementarunterricht

G. Job, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, Bundesstraße 45, 20146 Hamburg

1. Einleitung

Die allgemeine Thermodynamik umfaßt als Teilgebiet die sogenannte chemische Thermodynamik, die man als Lehre von den "Triebkräften" stofflicher Veränderungen betrachten kann. Was dieses Gebiet für den Physiker und Chemiker wertvoll macht, aber auch für Biologen und andere Naturwissenschaftler, ist die Vielfalt ihrer Anwendungen. Sie erlaubt es, grundsätzlich vorauszuberechnen,

- ob eine ins Auge gefaßte chemische Umsetzung überhaupt möglich ist,
- welche Ausbeuten hierbei zu erwarten sind,
- welchen Einfluß eine Druck-, Temperatur-, Konzentrationsänderung auf den Reaktionsablauf haben,
- wie stark sich das Reaktionsgemisch erwärmt oder abkühlt, ausdehnt oder zusammenzieht.

Keineswegs ist die chemische Thermodynamik nur auf chemische Reaktionen beschränkt. Sie ist im Prinzip auf alle Vorgänge anwendbar, bei denen Stoffe oder "Teilchensorten" (Ionen, Elektronen, Assoziante, Fehlstellen u.ä.) ausgetauscht, verfrachtet, umgewandelt oder umgesetzt werden. Mit ihrer Hilfe lassen sich, sofern die nötigen Daten verfügbar sind, so verschiedenartige Aufgaben behandeln wie die Berechnung der

- Energielieferung einer Wassermühle,
- Dichteverteilung in der Atmosphäre,
- Schmelz- und Siedetemperatur einer Substanz,
- Löslichkeit eines Stoffes in irgendeinem Lösungsmittel,
- Gestalt eines Zustandsdiagramms,
- Fehlstellenhäufigkeit in einem Kristall,
- Kontaktspannungen zwischen verschiedenen elektrischen Leitern

und vieles andere mehr. Auch bei der Erörterung von Diffusions- oder Adsorptionsvorgängen, des Stoffwechsels und Stofftransports in lebenden Zellen, bei der Materieumwandlung im Sterninnern und in Kernreaktoren kann sie nützliche Dienste leisten.

Im Gegensatz zu ihrem Ruf sind dabei die Hilfsmittel, die zur Beschreibung der aufgezählten Erscheinungen wirklich nötig sind, keineswegs sonderlich schwierig, sondern gerade in den für die Anwendung interessantesten Teilen ausgesprochen einfach. Daß die chemische Thermodynamik wie die Thermodynamik überhaupt bisher dennoch keinen Eingang in den Schulunterricht gefunden hat, kann man dem Umstand zuschreiben, daß gewisse Herleitungen direkt oder indirekt den Entropiebegriff voraussetzen, der als sehr schwierig gilt. Ob diese Einschätzung zu Recht oder zu Unrecht besteht, sei dahingestellt. Wichtig ist im Augenblick nur die Feststellung, daß man den Entropiebegriff umgehen kann, wenn man von geeignet gewählten Grundannahmen über das Verhalten der Stoffe ausgeht. Diese Annahmen sind aus den thermodynamischen Hauptsätzen begründbar, sie sind aber auch als solche für den Schüler leicht einzusehen, so daß man zunächst auf eine Herleitung verzichten kann. Dadurch gelingt es, chemische Thermodynamik und Wärmelehre weitgehend zu entkoppeln, so daß z.B. die für chemische Fragen nützlichsten Hilfsmittel bereits vorhanden sind, bevor im Physikunterricht die sonst notwendigen Grundlagen dafür geschaffen worden sind.

Sobald ein Schüler begriffen hat, daß es verschiedene Stoffe gibt, die sich ineinander umwandeln können, und so etwas ähnliches wie eine Reaktionsgleichung in Worten niederschreiben oder auch nur lesen kann, könnte er im Prinzip auch entscheiden, und zwar auf wissenschaftlich korrekte und zugleich für ihn verständliche Weise, ob die formulierte Umsetzung möglich ist oder nicht. Dazu braucht er nichts an

Physik, und an Mathematik braucht er nicht mehr, als addieren zu können. Er wäre z.B. in der Lage, anhand noch für ihn geeignet aufzubereiteter thermodynamischer Daten festzustellen, ob weißer oder roter Phosphor die beständigere Zustandsform ist, ob Silber sich mit Luftsauerstoff verbinden kann oder ob sich Salzsäuregas aus Kochsalz und Schwefelsäure herstellen läßt, noch ehe er die chemischen Formeln der Stoffe kennt!

Aber auch die nächst schwierigeren Begriffe lassen sich so plausibel einfügen, daß ein Schüler der Mittelstufe damit noch keine ernsten Probleme haben dürfte. Auf diesem Niveau könnte er z.B. den Sprengdruck von gefrierendem Wasser in einer Felsspalte oder die Zersetzungstemperatur des Quecksilberoxids näherungsweise berechnen, oder er könnte entscheiden, ob sich NO in einem Lichtbogen aus N₂ und O₂ bilden kann. Das dazu notwendige Datenmaterial ist bescheiden, die mathematischen Anforderungen beschränken sich auf lineare Gleichungen mit einer Unbekannten und die vier Grundrechenarten. Auch die Dampfdrucksenkung, Siedepunkterhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen lassen sich auf diesem Niveau bereits thermodynamisch verstehen und ohne verwickelte Überlegungen berechnen.

Erst wenn man das Massenwirkungsgesetz herleiten möchte, die Konzentrationsabhängigkeit für das Elektrodenpotential begründen oder die Dampfdruckkurve eines Stoffs berechnen will, wäre es nützlich, wenn auch nicht notwendig, Logarithmus und Exponentialfunktion zur Verfügung zu haben. Einen solchen Lehrstoff würde man also, wenn die Zeit überhaupt dafür reicht, erst in der Sekundarstufe II vorsehen. Das, worauf es hier ankommt, ist die Feststellung, daß Aufgaben dieser Art das Denk- und Vorstellungsvermögen eines Schülers nicht zu überschreiten brauchen. Ob man derartige Aufgaben in der Schule behandeln will, ist eine gesonderte Frage. Hier soll vor allem gezeigt werden, daß es möglich ist, unmittelbar in das Zentrum der chemischen Thermodynamik vorzudringen, ohne all die gelehrten Bildungen und Begriffe zu kennen, die man sonst für unumgänglich hält.

2. Die Grundannahmen

Den Schlüssel zum Verständnis bildet eine von *W. Gibbs* um 1873 eingeführte Größe, das chemische Potential μ . Diese Größe ist für jeden Stoff definierbar und kennzeichnet dessen thermodynamisches Verhalten. Sie wird häufig nur für die Komponenten von Mischphasen erklärt, und zwar meist als partielle Ableitung der freien Enthalpie G nach den Stoffmengen. Diese Definition läßt weder die grundlegende Bedeutung dieser Größe erkennen noch ihre einfachen und anschaulichen Eigenschaften. Die beiden vorangegangenen Aufsätze haben gezeigt, daß es einfacherere und mathematisch durchsichtigere Definitionsweisen gibt, doch setzen sie gewisse physikalische Vorkenntnisse voraus. Genau das aber muß man vermeiden, wenn man die Vorteile, die die chemische Thermodynamik bietet, von Anfang an etwa im Chemieunterricht nutzen will.

Ein Verfahren, das sich hier anbietet und das auch bei der Einführung anderer physikalischer Größen verwendet wird, ist, das chemische Potential durch seine Eigenschaften zu kennzeichnen. Die wesentlichen Merkmale können in wenigen, als solche verständlichen Sätzen zusammengefaßt werden. Wir wollen sie hier einem noch zu besprechenden Einstieg vorwegnehmen, um von vornherein das Ziel vor Augen zu haben, das wir ansteuern.

(a) Die Neigung eines Stoffs A

- sich mit irgendwelchen anderen Substanzen umzusetzen,
- sich in irgendeine andere Zustandsform umzuwandeln,
- an einen anderen Ort abzuwandern,

läßt sich zahlenmäßig durch eine einzige Größe, die wir mit μ_A bezeichnen wollen, ausdrücken.

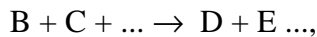
(b) Die Stärke dieser Neigung, also der Wert von μ_A , wird durch die Art des Stoffs, aber auch durch den Zustand des Materiebereichs bestimmt, in dem sich der Stoff befindet.

(c) Eine Umsetzung, Umwandlung oder Abwanderung eines Stoffs A ist freiwillig möglich, wenn die Neigung hierzu im Ausgangszustand stärker ausgeprägt ist als im Endzustand, d.h.

- bei einer Umsetzung, wenn die Summe der μ -Werte aller Ausgangsstoffe größer ist als die aller Endstoffe,
- bei einer Umwandlung, wenn μ_A in der Ausgangsform von A einen größeren Wert hat als in der Endform,
- beim Stofftransport, wenn μ_A am Startort größer ist als am Zielort.

Zur thermodynamischen Begründung dieser Sätze einige Anmerkungen:

Die Aussage (c), zunächst beschränkt auf den Fall einer Reaktion, etwa



ergibt sich unmittelbar daraus, daß sich die Affinität A der Umsetzung in der Form

$$A = (\mu_B + \mu_C + \dots) - (\mu_D + \mu_E + \dots)$$

darstellen läßt. A ist positiv, d.h. die Reaktion freiwillig möglich, wenn, wie behauptet,

$$\sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}} > \sum \mu_{\text{Endstoffe}}$$

Dabei denken wir uns einen Stoff mit einer (ganzahligen) Stöchiometriezahl $\neq 1$ entsprechend vielfach als gleichen Summanden in der Reaktionsgleichung aufgeführt.

Die Umwandlung in eine andere Zustandsform $A' \rightarrow A''$ oder die Abwanderung eines Stoffs $A_{\text{am Start}} \rightarrow A_{\text{am Ziel}}$ lassen sich als spezielle Reaktionen auffassen, so daß (c) auch für diese Fälle gilt. Die Aussage (b) besagt lediglich, daß das chemische Potential Zustandsfunktion ist, was ebenfalls zutrifft. Satz (a) schließlich behauptet für einen betrachteten Stoff A in Einklang mit der Thermodynamik, daß dessen chemisches Potential existiert und dieses sowohl das reaktive als auch das diffusive Verhalten des Stoffs bestimmt.

Begrifflich fällt auf, daß die Größe μ nicht wie sonst als eine stoffmengenbezogene Energie auftritt, sondern als Maß für eine "Neigung", eine "Kraft" oder, sagen wir, für einen "Trieb", um nicht ein schon vergebenes Wort zu benutzen. Wie in der Mechanik Gleichgewicht herrscht, wenn sich die Kräfte gegenseitig wegheben, so ist in der chemischen Thermodynamik Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht, daß sich die "Triebe" kompensieren.

Die Sätze (a), (b), (c) spielen hier die Rolle von Grundannahmen. Die Anwendung auf konkrete Fälle setzt voraus, daß die μ -Werte zahlenmäßig bekannt sind. Unsere Grundannahmen wären daher durch eine Meß- oder Berechnungsvorschrift zu ergänzen. Wir wollen diesen Weg jedoch nicht beschreiten, weil dies aufwendigere Überlegungen erfordert und wir uns damit vom Ziel eines möglichst einfachen Aufbaus entfernen würden. Vielmehr betrachten wir die μ -Werte im ersten Lernschritt als gegeben. Entsprechende Daten sind grundsätzlich verfügbar, eine Auswahl zeigt die Tabelle 1.

Stoff	μ in kJ/mol
Eisen	0
Marmor	-1128
(Sand) Quarz	-805
Kochsalz	-384
Zucker	-1544
Wasser	-237
Schwefelsäure	-690
Azetylen	+209

Tabelle 1 Chemische Potentiale (Normwerte)

Ehe wir uns praktischen Beispielen zuwenden, seien noch einige terminologische und methodische Fragen erörtert, insbesondere die Frage des Einstiegs, weil dies zugleich den Inhalt unserer Grundannahmen verdeutlicht.

3. Größenamen, Einheiten, Werte

Leider wird bei der Benennung von Größen und Begriffen und bei der Aufstellung von Bezeichnungsgrundsätzen oft die sprachliche Seite sehr stiefmütterlich behandelt. Die Folge sind vielfach recht umständliche Wortgebilde. Definiert man die Größe μ wie üblich als partielle Ableitung der freien Enthalpie, so lautet ihr folgerichtiger und häufig benutzter Name "partielle molare freie Enthalpie". Für die von μ abgeleiteten Größen ergeben sich ebenso folgerichtig Namen wie "mittlere partielle molare freie Enthalpie" oder "mittlere partielle molare freie Zusatzenthalpie". Diese Beispiele machen deutlich, daß ein paar Gedanken mehr bei der Namenswahl sich bezahlt machen können.

Noch ein weiterer Gesichtspunkt ist zu beachten. Die Bezeichnung eines Begriffs ist zugleich eine wichtige Orientierungshilfe für dessen Bedeutung. Unter diesem Blickwinkel ist der genannte Name für μ

undiskutabel, da er nur in einem Zusammenhang verständlich ist, der für die Schule bedeutungslos ist. Der Ausdruck chemisches Potential, lesbar als "reaktives Vermögen" oder "chemische Kraft", ist dagegen auch in der weiter oben erörterten Deutung als Maß für eine Stärke vertretbar. Leider ist er reichlich lang, um daraus die nötigen Zusammensetzungen bilden zu können, und das Grundwort Potential als Namensbestandteil einer Reihe anderer Begriffe ziemlich überlastet, so daß sich eine andere und kürzere Bezeichnung empfehlen würde.

Als zur Stoffmenge konjugierte Größe böte sich für μ der Name "Stoffstärke" an. Da sich "Stärken" von Säuren, Basen, Oxidations-, Reduktions-, Chlorierungs-, Acetylierungsmitteln usw. unmittelbar durch chemische Potentiale ausdrücken lassen, stünde eine solche Benennung nicht beziehungslos da, sondern wäre sprachlich und begrifflich in einen logischen Zusammenhang eingebettet.

Noch kürzer und der besprochenen Bedeutung noch besser angepaßt scheint der Name "Trieb" als Verkürzung oder Grundwort der Ausdrücke *Triebkraft*, *Umsetzungstrieb*, *Umwandlungstrieb*, *Ausbreitungstrieb*, die sich aufdrängen, wenn man die Eigenschaften von μ sprachlich zu fassen und verständlich zu machen sucht. Der gelegentlich vorkommende, recht treffende Ausdruck *Antrieb* für die auf einer überholten Vorstellung beruhende Fachbezeichnung *Affinität* (wörtlich: Angrenzung, Verwandtschaft) erschiene in diesem Zusammenhang als natürliche Weiterbildung und sprachliche Stütze.

Für die Variable μ , gedeutet als mengenbezogene Energie, lautet die gesetzliche Einheit J/mol. Führt man μ jedoch als eine Art Grundgröße ein, von der sich verschiedene andere Größen ableiten, liegt es nahe, eine eigene Einheit zu verwenden, um zu umständliche Ausdrücke bei Wertangaben zu vermeiden. Dies hätte überdies den methodischen Vorzug, dem Schüler nicht gleich zu Beginn den Zusammenhang mit gegebenenfalls erst später einzuführenden Begriffen erklären zu müssen. Hier kann man auf einen Vorschlag *E. Wibergs*[1] zurückgreifen, der als Einheit des chemischen Potentials 1 Gibbs empfiehlt nach dem Namen des Schöpfers dieses Begriffs, wobei in Anpassung an das neue Einheitengesetz 1 Gibbs = 1 J/mol zu setzen wäre.

Ein Blick auf Tabelle 1 lehrt, daß die Werte des chemischen Potentials meist negativ sind. Das ist der Fall, weil die Nullpunkte so gewählt sind, daß ihre Zahlenwerte möglichst eng mit den üblichen tabellierten thermodynamischen Daten zusammenhängen. Dadurch wird insbesondere (mit Ausnahme des Phosphors) für die stabilste Modifikation eines Elements bei 25 °C und normalem Luftdruck $\mu = 0$. Da es im allgemeinen nur auf die Unterschiede des chemischen Potentials im Ausgangs- und Endzustand ankommt, spielt die absolute Höhe der Werte keine wesentliche Rolle. Wenn es aus irgendwelchen Gründen wünschenswert sein sollte, kann man durch andere Nullpunktswahl auch erreichen, daß alle Tabellenwerte positiv werden.

4. Das Umsetzungsbestreben der Stoffe

Wie schon gesagt, sind die Voraussetzungen, die die nützlichsten chemisch-thermodynamischen Verfahren erfordern, fast null. Es muß eine gewisse Vorstellung über die Existenz von Stoffen und deren Umwandlung ineinander vorhanden sein. Weder die chemische Formelsprache noch die Begriffe Element und Verbindung, Atom und Molekül, Molmasse und chemische Reaktion sind notwendig. Es genügt, wenn die Umwandlung der Stoffe zunächst durch Symbole wie

Eisen + Schwefel → Magnetkies,
weißer Phosphor → roter Phosphor,
Kalkstein → Branntkalk + Kohlensäuregas

beschrieben wird. Um in einem etwas späteren Stadium das wechselnde Mengenverhältnis der Reaktionspartner auszudrücken, könnte man sich für die Belange der Thermodynamik mit Schreibweisen begnügen wie

Eisen + Schwefel + Schwefel → Eisenkies
Kupfer + Sauerstoff → schwarzes Kupferoxid
Kupfer + Kupfer + Sauerstoff → rotes Kupferoxid

Einen guten Anknüpfungspunkt, den Schüler schon im Anfangsunterricht auf die Neigung der Stoffe zur Umwandlung aufmerksam zu machen oder ihm eine solche Vorstellung nahelegen, ist die alltägliche Erfahrung, daß die uns umgebenden Dinge sich gestaltlich wie auch stofflich mehr oder weniger langsam verändern, verschleiß, verfallen, eine Feststellung, die schon Heraklit in seinem berühmten Satz "παντα ρει" - alles fließt - zusammengefaßt hat. Neigt man zunächst dazu, äußere Einwirkungen als Antrieb der Veränderungen anzusehen, so weist die begrenzte Haltbarkeit selbst luft- und lichtdicht eingeschlossener Lebensmittel, Drogen, Arzneien und Reagenzien auf innere Ursachen hin, auf ein allgemeines Bestreben der Stoffe, sich zu verändern. Die Modifizierung auch reiner Stoffe etwa das Verwittern von Soda und

Glaubersalz, der langsame Übergang des monoklinen in den rhombischen Schwefel, des weißen in den roten Phosphor oder die Zersetzung und Umbildung vieler Chemikalien, wenn sie lange lagern, zeigt, daß nicht eine Wechselbeziehung zwischen Reaktionspartnern der Motor stofflicher Änderungen ist, sondern daß offenbar jedem einzelnen Stoff ein "Umwandlungstrieb" zuzuschreiben ist.

Als Demonstrationsobjekt eignet sich z.B. das in fast jeder Chemikaliensammlung vorhandene Anilin, das beim längeren Lagern tiefbraun wird, während es in frisch destilliertem Zustand farblos ist (Abb. 1).

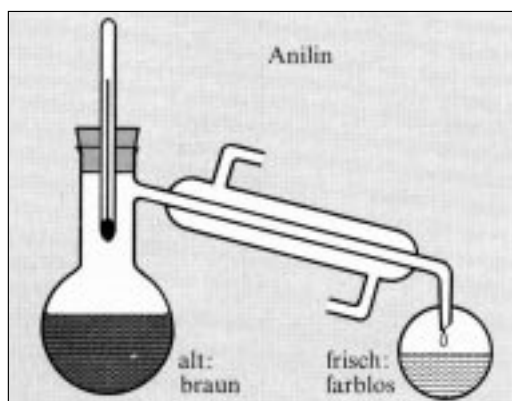


Abb. 1 Farbe von frischem und altem Anilin ($C_6H_5-NH_2$)

Ähnlich neigt das wasserlösliche und leicht flüchtige Äthanal (Acetaldehyd) beim Lagern dazu, in das mit Wasser nicht mehr mischbare viel höher siedende Trimere überzugehen, eine Veränderung, die sich leicht demonstrieren läßt (Abb. 2).

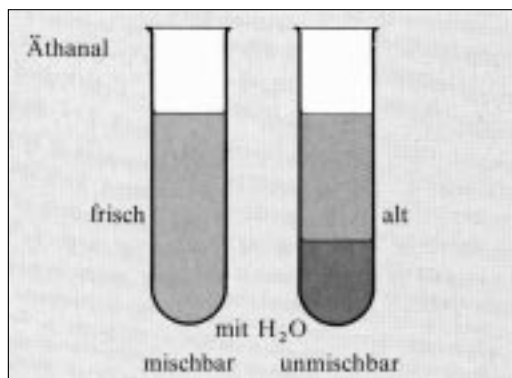


Abb. 2 Löslichkeit von frischem und altem Äthanal (CH_3-CHO)

Der Übergang des weißen in den roten Phosphor ist soverstehen, daß die weiße Zustandsform die stärkere Neigung besitzt, sich stofflich zu verändern, und dadurch die Bildung der roten Form gegen deren Neigung zur Umwandlung erzwingt. Ähnlich haben wir uns vorzustellen, daß sich Eisensulfid bildet, weil die Ausgangsstoffe Eisen und Schwefel zusammen eine stärkere Umwandlungstendenz besitzen als das Produkt FeS . Vergleicht man experimentell die Reaktion verschiedener Metallpulver mit Schwefel, etwa Magnesium, Zink, Eisen, Kupfer, Gold, wovon das erste Metall, Magnesium, mit Schwefel vermengt und gezündet, heftig explodiert und das letzte, Gold, praktisch nicht mehr reagiert, dann wird für den zuschauenden Schüler unmittelbar erkennbar, daß die angenommene Umwandlungsneigung bei den einzelnen Metallsulfiden ganz unterschiedlich ausgeprägt ist. Nach der Heftigkeit der Reaktion geurteilt, ergibt sich folgende Reihung:



Magnesiumsulfid entsteht offenbar am leichtesten, hat also den schwächsten Umsetzungstrieb, während Goldsulfid den relativ stärksten haben müßte, kaum noch niedriger als der der Ausgangsstoffe $Au + S$, da sich ja AuS nicht ohne weiteres bildet (ebenso wenig wie Au_2S oder Au_2S_3).

Mit der Einsicht, daß eine Umwandlung nicht von außen erzwungen wird, sondern auf einem eigenen Bestreben der Stoffe beruht, entsteht ganz von selbst das Bedürfnis nach einem quantitativen Maß für die Umwandlungsneigung der Stoffe. Nach einer solchen Vorbereitung sollte es nicht schwer sein, die Größe μ als das gesuchte Maß vorzustellen, sei es unter dem Namen chemisches Potential, sei es unter irgendeinem anderen passenden Namen. Eine Datenliste nach dem Muster der Tabelle 1 kann dem Schüler verdeutlichen, daß nicht nur irgendwelche exotische Substanzen ein chemisches Potential besitzen, sondern alle Stoffe.

Man könnte in die Liste durchaus auch Stoffe wie Glas, Holz, Kohle, Mehl, Erdöl, Spiritus, Messing usw. aufnehmen. Da dies jedoch Sammelnamen jeweils für eine ganze Gruppe von Substanzen unterschiedlicher Zusammensetzung sind, könnte man natürlich nur ungefähre Werte für μ angeben.

Zudem wäre es notwendig, wenn man wie wir μ als eine stoffmengenbezogene und nicht etwa massenbezogene Größe einführt, den "Stoffen" eine mittlere Bruttoformel zuzuweisen, damit deren Menge (in mol) überhaupt definiert ist, beispielsweise

$$\begin{aligned} \text{Fichtenholz} (\approx \text{C}_{0,32} \text{H}_{0,47} \text{O}_{0,21}) & \quad \mu \approx -30 \text{ kJ/mol}, \\ \text{Magerkohle} (\approx \text{C}_{0,65} \text{H}_{0,32} \text{O}_{0,02} \text{N}_{0,01}) & \quad \mu \approx -10 \text{ kJ/mol}, \\ \text{Luft} (\approx \text{N}_{0,79} \text{O}_{0,21}), & \quad \mu \approx -1 \text{ kJ/mol}. \end{aligned}$$

5. Vorzeichen des chemischen Potentials

Die vielfach negativen Vorzeichen der μ -Werte werden die Schüler überraschen und müssen erläutert werden. Wenn der Elementbegriff verfügbar ist, geht dies besonders einfach. Die Stärke des Umwandlungstriebes eines Stoffs ist in der Tabelle nicht in der absoluten Höhe angegeben – dazu wären elf-, zwölf-, dreizehnstellige Zahlen erforderlich (bei Angaben in kJ/mol) –, sondern stets nur der Unterschied gegenüber den Grundstoffen, aus denen er sich zusammensetzt. Dadurch bekommt man handlichere Zahlen, mit denen es sich bequemer und genauer rechnen läßt als mit den enorm großen und nur ungefähr bekannten Absolutwerten. Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie bei der Angabe von Bergeshöhen, die man zweckmäßigerweise auf den Meeresspiegel bezieht und nicht auf den Erdmittelpunkt.

Will man Elementumwandlungen in die Betrachtungen einbeziehen, etwa die "Verschmelzung" von Wasserstoff zu Helium auf der Sonne, sind die obigen Relativwerte unbrauchbar, da es ja hierbei gerade auf die Unterschiede zwischen den Elementen selber ankommt. Die Absolutwerte, für die die Tabelle 2 einige Beispiele bietet, erhält man mittels der aus der Thermodynamik bekannten Gleichung

$$\mu = e + pv - Ts,$$

in der e , s , v die mengenbezogene Energie (Energie/Menge), Entropie und das mengenbezogene Volumen sowie p , T Druck und Temperatur bedeuten, indem man $e = Mc^2$ über die mengenbezogene Masse M ("Molmasse") nach der Einsteinschen Beziehung berechnet. Die Glieder pv und Ts sind übrigens unter irdischen Bedingungen gegen e völlig vernachlässigbar, so daß die chemischen Potentiale im Prinzip sehr leicht zu berechnen sind. Für Anwendungen in der Chemie sind die so erhaltenen Werte allerdings unzulänglich, da ihre Genauigkeit hierzu nicht im entferntesten ausreicht, wohl aber in der "Kernchemie". Ganz bemerkenswert ist hier, daß das Eisen unter allen Nukliden, bezogen auf die Massenzahl, das niedrigste chemische Potential besitzt. Daraus kann man folgern, daß alle Materie unter den auf der Erde herrschenden Verhältnissen letztlich in Eisen übergehen müßte. Daß diese Tendenz nicht zum Zuge kommt, liegt daran, daß unter irdischen, ja selbst solaren Temperaturen die dafür notwendigen Kernreaktionen praktisch alle "eingefroren" sind.

Stoff	μ in kJ/mol
Wasserstoff ^1H	90 579 100 000
Helium ^4He	359 737 000 000
Sauerstoff ^{16}O	1 437 555 000 000

Tabelle 2 Chemische Potentiale (Absolutwerte)

Nach diesem Vorspann lassen sich die Vorzeichen unserer chemischen Potentiale leicht deuten. Die Grundstoffe bekommen den Wert Null. Tritt ein Grundstoff in verschiedenen Zustandsformen auf, dann bekommt die unter Zimmerbedingungen stabile Form, also die mit der geringsten Umwandlungstendenz den Wert $\mu = 0$, da man die thermodynamischen Daten stets auf diese Formen zu beziehen pflegt. Nur Phosphor bildet eine Ausnahme. Hier wählt man die am leichtesten zugängliche weiße Modifikation als Bezugszustand, obwohl roter (oder schwarzer) Phosphor stabiler ist. Die Tabelle 3 veranschaulicht diese Verhältnisse.

Ein Stoff mit negativem chemischen Potential kann freiwillig aus den Elementen entstehen, da er, anschaulich gesprochen, einen schwächeren Umwandlungstrieb besitzt als die Elemente, aus denen er besteht. Ist sein Potential dagegen positiv, wird er zum Zerfall in die Elemente neigen. Eine solche Substanz ist instabil und damit etwa präparativ gar nicht faßbar oder immerhin metastabil, dann aber häufig explosiv, besonders wenn μ sehr groß ist.

Man kann dieses Verhalten demonstrieren, z.B. an dem schöne orange Kristalle bildenden Schwefelstickstoff S_4N_4 , der bei einem leichten Schlag mit dem Hammer zerknallt (Abb. 3), oder an dem leicht herzustellenden Stickstoffjodid NJ_3 , das schon durch einen Lichtblitz zum Zerfall gebracht werden kann (Abb. 4). Auch Schwermetallazide, z.B. das als Initialzünder gebräuchliche Bleiazid $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ oder auch

Silberazid AgN_3 eignen sich für derartige Schauversuche, die immer recht eindrucksvoll sind, bei denen aber auch größte Vorsicht geboten ist (siehe μ -Werte in Tabelle 3!).

Stoff	μ in kJ/ mol	Stoff	μ in kJ/ mol
Sauerstoff, molekular	0	HgJ_2 , rot	- 100,8
Sauerstoff, atomar	+ 232	HgJ_2 , gelb	- 100,1
Ozon	+ 163	NaCl	- 384
		HCl	- 95
Graphit	0	H_2SO_4	- 690
Diamant	+ 2,9	NaHSO ₄	≈ - 990
		Na ₂ SO ₄	- 1265
Schwefel, rhombisch	0	CuSO ₄	- 662
Schwefel, monoklin	+ 0,077	CuS	- 49
		H ₂ S	- 33
Phosphor, weiß	0	CaC ₂	- 68
Phosphor, rot	- 12	Ca(OH) ₂	- 898
S_4N_4 (explosiv)	≈ + 500	H ₂ O, fest	- 236,5
N_3J (explosiv)	≈ + 300	H ₂ O, flüssig	- 237
AgN_3 (explosiv)	+ 376	H ₂ O, gasförmig	- 228,7
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ (explosiv)	+ 625	C ₂ H ₂	+ 209
Benzol (beständig)	+ 125	Fe ₂ O ₃	- 741
CO ₂	- 394	CO	- 137
NO ₂	+ 52		
ClO ₂	+ 124		
MgS	- 347		
ZnS	- 201		
FeS	- 100		
CuS	- 54		
AuS	≈ 0		

Tabelle 3 Chemische Potentiale, weitere Beispiele (Normwerte)

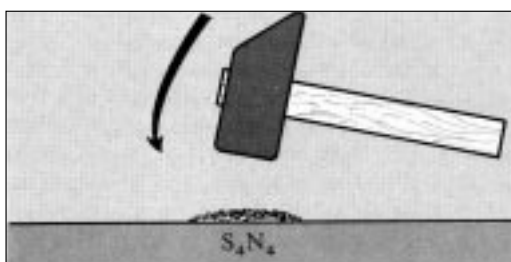


Abb. 3 Zerfall des Schwefelstickstoffs durch Schlag

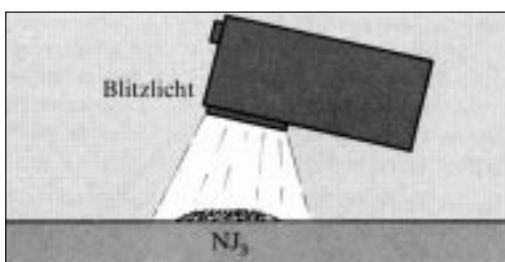


Abb. 4 Zerfall des Iodstickstoffs durch Blitzlicht

Nicht immer bedeutet ein positives μ , daß der Stoff explosiv sein muß. Benzol ist beispielsweise trotz eines μ -Wertes von + 125 kJ/mol sehr beständig. Die Abnahme des μ -Wertes ist eine notwendige, keine

hinreichende Bedingung für den Ablauf einer Reaktion innerhalb einer endlichen, vorgegebenen Frist, weshalb wir aus der Möglichkeit einer Umsetzung nicht ohne weiteres schließen dürfen, daß sie auch in einer gedachten Zeitspanne ablaufen wird und betrage diese auch Jahre, Jahrtausende oder Jahrmilliarden.

Wie sich die Höhe des chemischen Potentials auf das Verhalten eines Stoffs auswirkt, kann man am besten beim Vergleich analoger Substanzen erkennen. Zwei Beispiele seien herausgegriffen:

Gasförmige Dioxide	CO ₂	NO ₂	ClO ₂	
μ	-394	52	124	kJ/mol

Von den drei Elementen C, N, Cl ist nur der Kohlenstoff "brennbar", vereinigt sich also freiwillig mit Sauerstoff. Die anderen Oxide, Stickstoffdioxid und Chlordioxid, sind so nicht erhältlich, im Gegenteil, sie neigen zum Zerfall. ClO₂ mit dem höchsten chemischen Potential ist sogar explosiv.

Metall- sulfide	MgS	ZnS	FeS	CuS	AuS	
μ	-347	-201	-100	-54	≈ 0	kJ/mol

Man sieht, daß die oben aus der Heftigkeit der Bildungsreaktion erschlossene Reihung tatsächlich mit den Werten der chemischen Potentiale parallel läuft. Natürlich kann ein so vages, von sehr verschiedenen Faktoren abhängiges Merkmal wie die Heftigkeit einer Reaktion nur unter ähnlichen Bedingungen als Indiz herangezogen werden.

6. Voraussage von Umsetzungen

Inzwischen wissen wir grundsätzlich alles Nötige, um entscheiden zu können, ob eine gedachte chemische Reaktion freiwillig ablaufen kann oder nicht. Nur einen Satz braucht sich der Schüler einzuprägen, um diese Aufgabe zu bewältigen:

Ausgangsstoffe → Endstoffe möglich, falls $\sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}} > \sum \mu_{\text{Endstoffe}}$

Diese Aussage sollte er inhaltlich verstehen und anwenden lernen, wozu er zunächst weiter nichts zu können braucht, als ein paar Zahlen aus einer Tabelle herauszusuchen, sie zu addieren und miteinander zu vergleichen. Betrachten wir hierzu einige Beispiele, die wir so wählen, daß die Ergebnisse im Schulversuch überprüfbar sind. Die dazu notwendigen Daten kann man aus Tab. 3 entnehmen.

Der einfachste Fall ist die Umwandlung eines Stoffs in einen anderen:

A → B.

Die Schwierigkeit ist hier, Beispiele zu finden, in denen der Vorgang langsam genug abläuft, damit man den Stoff A fassen kann, und andererseits nicht zu langsam, so daß der Versuch innerhalb einer Schulstunde durchführbar ist. Ein geeigneter Stoff ist das Quecksilberjodid HgJ₂, das in einer prächtig roten und gelben Modifikation vorkommt mit etwas unterschiedlichen chemischen Potentialen:

	HgJ _{2, gelb}	HgJ _{2, rot}	
μ :	-100,1	-100,8	kJ/mol

Wegen der höheren (nicht so stark negativen) Umwandlungsneigung des gelben Quecksilberjodids müßte dieses in die rote Form übergehen. Das ist in der Tat der Fall. Geht man von einem Löffel voll gelben HgJ₂-Pulvers aus (herstellbar durch Erhitzen der roten Form im Ölbad oder Trockenschrank auf über 125 °C), dann wird die Probe im Lauf einer Stunde zunächst rotscheckig und später, indem die Flecken sich vergrößern und zusammenwachsen, einheitlich rot. In Sekunden läuft der Vorgang ab, wenn man das schwerlösliche HgJ₂ durch J⁻-Zugabe aus einer Hg⁺⁺-Lösung ausfällt. Der Niederschlag ist im ersten Augenblick fahlgelb, wird aber sofort orangefarben und schließlich tief rot (Abb. 5).

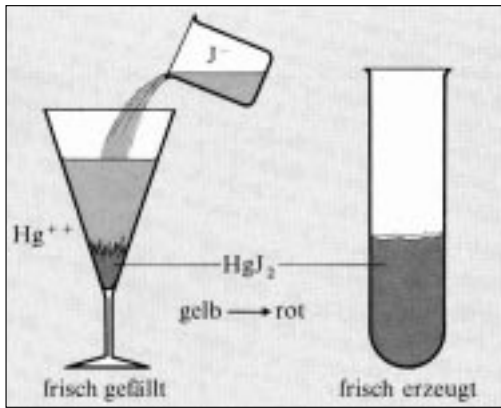
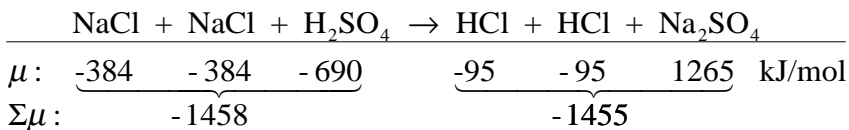
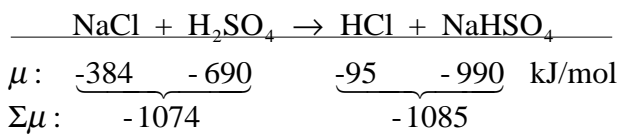


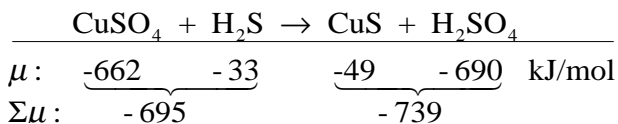
Abb. 5 Modifikationsänderung des Quecksilberjodids bei Zimmertemperatur

Wenn mehrere Stoffe an einer Umsetzung beteiligt sind, ist die Entscheidung darüber, ob die Umwandlung ablaufen kann oder nicht, kaum schwerer. Betrachten wir etwa die Entwicklung von Chlorwasserstoff, wenn Schwefelsäure auf Kochsalz einwirkt. Hier sind zwei Reaktionsweisen denkbar:



Der Vergleich der μ -Summen der linken und rechten Seiten zeigt, daß wohl die erste Umsetzung möglich ist, nicht aber die zweite.

Man pflegt das Ergebnis, daß man HCl aus Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure gewinnen kann, mangels besserer Kriterien mit der Regel zu begründen, daß eine schwerer flüchtige und stärkere Säure eine leichter flüchtige oder schwächere aus ihren Salzen verdränge. Diese Regel ist zwar oft erfüllt, aber keineswegs zuverlässig. Der folgende Vorgang ist ein krasses Gegenbeispiel:



Der Vorgang läuft von links nach rechts, weil die Ausgangsstoffe mit -695 kJ/mol zusammen einen etwas stärkeren Umwandlungstrieb besitzen als die Endstoffe mit -739 kJ/mol. Hier drängt also die schwächere und zugleich flüchtigere Säure H_2S die Schwefelsäure aus einem ihrer Salze. Der Versuch läßt sich gut vorführen, weil das (wasserfreie) CuSO_4 weiß und das entstehende CuS schwarz ist (Abb. 6).



Abb. 6 Schwefelwasserstoff verdrängt die stärkere und schwerer flüchtige Schwefelsäure

Da eine Umsetzung stets in Richtung eines Potentialgefälles läuft, könnte bei oberflächlicher Betrachtung der Eindruck entstehen, als ob die Stoffe mit positivem μ durch normale Reaktionen aus stabilen Stoffen gar nicht entstehen können. Die Bildung von Äthin (Acetylen) aus Calciumcarbid und Wasser (Abb. 7) zeigt, daß dies nicht zutrifft:

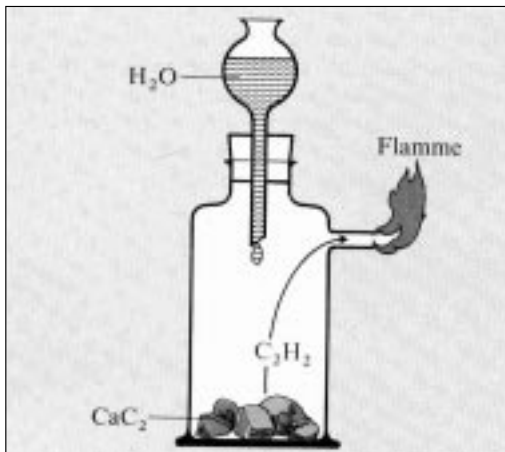
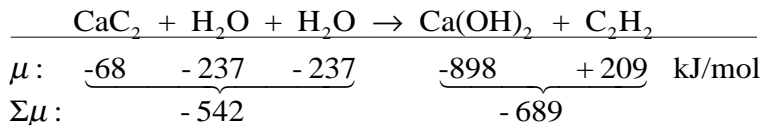


Abb. 7 Äthin-Entwicklung aus "Karbide" und Wasser

Das sehr niedrige chemische Potential des Calciumhydroxids sorgt dafür, daß der Umsetzungstrieb der Endstoffe zusammengenommen unter den der Ausgangsstoffe sinkt, obwohl $\mu_{\text{Äthin}} > 0$ ist.

7. Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, daß sich eine der Grundaufgaben der chemischen Thermodynamik, nämlich die Möglichkeit, eine Umsetzung vorauszusagen, auf ein einfaches Vergleichsverfahren zurückführen läßt. Dabei haben wir zunächst mit den festen μ -Werten aus unseren Tabellen gerechnet. Tatsächlich ist das chemische Potential keine Stoffkonstante, sondern wie z.B. die Massendichte abhängig von Druck, Temperatur und anderen Faktoren. Wenn es auch für das erste Kennlernen vorteilhaft ist, von diesen Abhängigkeiten abzusehen, so ist deren Kenntnis für das Verständnis vieler Einzelheiten stofflichen Verhaltens unentbehrlich. Schon aus einigen qualitativen Feststellungen hierüber lassen sich nützliche Schlüsse ziehen, wie wir noch sehen werden. Den Zugang zu einer Vielzahl weiterer interessanter Fragen eröffnet aber erst die quantitative Behandlung. Dabei kommt man in vielen Fällen mit einfachen linearen Ansätzen bereits zu recht brauchbaren Ergebnissen. Wir wollen dies am Beispiel der Temperaturabhängigkeit erörtern.

Aus den üblichen Tabellenwerken unmittelbar entnehmbar sind meist nur die sogenannten Normwerte (oder Standardwerte) der thermodynamischen Größen, die sich auf die Normaltemperatur (298,15 K) und Normaldruck (101,3 kPa) beziehen. Solange eine Umsetzung etwa unter Zimmerbedingungen abläuft, kann man diese Werte im allgemeinen als gute Näherung verwenden. Weicht die Temperatur stärker ab, müssen die Größen umgerechnet werden. Bei den chemischen Potentialen kann dies – für schulische Zwecke völlig ausreichend – mit dem ebenfalls aus den gebräuchlichen Tabellen entnehmbaren, hier als konstant betrachteten Temperaturbeiwert α geschehen gemäß

$$\mu = \mu_0 + \alpha (T - T_0). \quad (1)$$

Diese Umrechnung ist nicht aufwendiger als die Berechnung der Länge eines erwärmten Stabes. Da man das letztere einem Mittelstufenschüler zumutet, stellt das erstere für ihn wohl auch kein ernsthaftes Problem dar.

Einen Eindruck vom Betrag der α -Werte gibt die Tabelle 4, die sich auf dieselben Stoffe bezieht wie Tabelle 1. Überraschend ist zunächst das negative Vorzeichen: Die Umwandlungsneigung sinkt, wenn die Temperatur steigt.

Dies scheint im Widerspruch zu der Beobachtung zu stehen, daß Reaktionen bei höherer Temperatur offenbar viel leichter und schneller ablaufen als bei tieferer Temperatur. Dazu ist einmal zu bemerken, daß höhere Geschwindigkeit nicht notwendig einen stärkeren Antrieb bedeuten muß, sondern auch durch einen geringeren Widerstand verursacht sein kann, wie es bei chemischen Umsetzungen in der Tat der Fall ist. Zum anderen sind Ausgangs- und Endstoffe beim Erwärmen von der Senkung der Werte des chemischen Potentials in ähnlicher Weise betroffen, so daß der für den Reaktionsantrieb allein maßgebliche Potentialunterschied keineswegs abnehmen muß.

Stoff	μ in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	α in $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	β in $\frac{10^{-6} \text{J}}{\text{mol} \cdot \text{Pa}}$
Eisen	0	-27	7,1
Marmor	-1128	-93	36,9
Quarz	-805	-42	22,6
Kochsalz	-384	-72	27
Zucker	-1544	-360	217
Wasser	-237	-67	18
Schwefelsäure	-690	-157	53,5
Azetylen	+209	-201	24 466

Tabelle 4 Temperatur- und Druckbeiwerte chemischer Potentiale

Vergleicht man Stoffe mit derselben Anzahl und womöglich auch derselben Art der Atome in der Bruttoformel, erkennt man, daß Gase im allgemeinen beträchtlich "negativere" Temperaturbeiwerte besitzen als feste oder flüssige Stoffe. μ_{Gas} fällt also beim Erwärmen am steilsten ab. Am deutlichsten wird das, wenn man die α -Werte "derselben" Stoffe in den verschiedenen Aggregatzuständen einander gegenüberstellt (s. Tabelle 5). Wir finden

$$0 > \mu_{\text{fest}} > \mu_{\text{flüssig}} > \mu_{\text{gasförmig}}$$

Diese Aussage ist deswegen bemerkens- und lernenswert, weil sie unter anderem die thermodynamische Begründung dafür liefert, daß alle Stoffe beim Erwärmen unter normalen Drücken schließlich in den Gaszustand übergehen, entweder, indem sie zuvor schmelzen, oder auch, indem sie direkt aus dem festen Zustand unzersetzt oder zersetzt verdampfen. Gleichgültig wie hoch $\mu_{\text{flüssig}}$ und $\mu_{\text{gasförmig}}$ anfangs oberhalb μ_{fest} gelegen haben, irgendwann unterschreiten sie beim Erwärmen den Wert von μ_{fest} .

Stoff	fest	flüssig	gasförmig
Wasser	-42	-67	-189
Benzol	-137	-173	-269
Eisen	-27	-42	-180

Tabelle 5 Temperaturbeiwert α des chemischen Potentials bei Wechsel des Aggregatzustands in J/(mol·K)

Wir wollen dieses Verhalten am Beispiel des Wassers genauer betrachten. Das chemische Potential von Eis, Wasser und Wasserdampf hat unter normalen Bedingungen folgende Werte:

	$\text{H}_2\text{O}_{\text{, fest}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{, flüssig}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{, gasig}}$	
μ :	-236,5	-237,4	-228,7	kJ/mol

Daraus sieht man, daß unter diesen Bedingungen Eis schmelzen und Wasserdampf kondensieren muß, da Wasser in flüssigem Zustand die schwächste Umwandlungsneigung besitzt. Das ändert sich aber, sobald man die Temperatur weit genug erhöht oder erniedrigt. Um leichter rechnen zu können, betrachten wir eine Temperaturänderung ± 100 K. Dann ergibt sich mit unserem Ansatz (1) von Seite 75 und den α -Werten aus Tabelle 5:

	$\text{H}_2\text{O}_{\text{, fest}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{, flüssig}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{, gasig}}$	
μ (389 K):	-241	-244	-248	kJ/mol
μ (189 K):	-232	-230	-210	kJ/mol

Wir sehen, daß bei 398 K (also 125 °C) das chemische Potential des Wasserdampfes den kleinsten Wert hat und daher Wasserdampf aus den anderen Formen entstehen muß, während sich bei 198 K (also -75 °C) umgekehrt Eis bilden muß. Die Abb. 8 versucht das Ergebnis graphisch zu veranschaulichen (Temperatur gerundet).

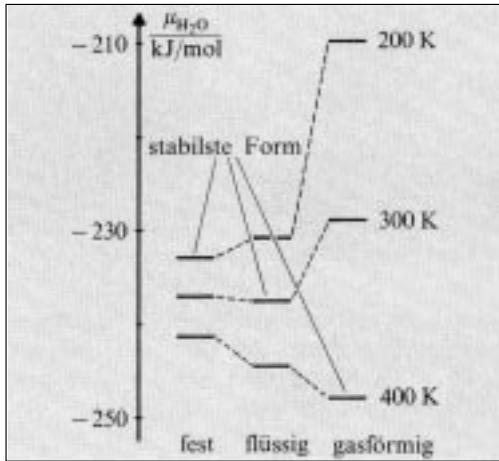


Abb. 8 Chemisches Potential des Wassers in verschiedenen Zustandsformen bei 200 K, 300 K, 400 K

Der Schritt zur thermodynamischen Berechnung des Gefrierpunkts oder Siedepunkts liegt jetzt so nahe, daß ihn ein aufgeweckter Schüler fast selbst vollziehen könnte. Der Gefrierpunkt etwa ist die Temperatur, wo Eis und Wasser nebeneinander vorliegen können, wo also deren Umwandlungsneigungen gerade ausgewogen, ihre chemischen Potentiale gleich sind. Wir suchen also die Temperaturänderung x , für die

$$\mu'_0 + \alpha' x = \mu''_0 + \alpha'' x$$

ist, wobei sich die einfach gestrichelten Größen auf Eis, die zweifach gestrichelten auf flüssiges Wasser beziehen. Das, was wir als lineare Gleichung geschrieben haben, läßt sich ebensogut als Dreisatz mit konkreten Zahlenwerten formulieren, so daß auch solche Art Überlegungen und Rechnungen bereits in einem recht frühen Stadium des Schulunterrichts möglich wären. Nach x aufgelöst und die entsprechenden Daten eingesetzt, ergibt die obige Gleichung $x = -24$ K. Der Gefrierpunkt sollte also 24 K unterhalb der Normaltemperatur von 298 K liegen, also bei 274 K (1 °C). Daß wir nicht genau 273 K herausbekommen, liegt einmal daran, daß unsere Ausgangsdaten gerundet sind, vor allem aber daran, daß unser Verfahren nur eine lineare Näherung darstellt.

Auf dieselbe Weise lassen sich auch andere Umwandlungen behandeln. Ein schönes Demonstrationsobjekt ist das schon erwähnte HgJ_2 :

	HgJ_2 , gelb	HgJ_2 , rot	
μ (298 K):	-100,1	-100,8	kJ/mol
α :	-183	-176	J/(mol·K)

Wegen $\alpha_{\text{gelb}} < \alpha_{\text{rot}} < 0$ fällt μ_{gelb} beim Erwärmen schneller als μ_{rot} , so daß oberhalb einer gewissen Temperatur μ_{gelb} unter μ_{rot} absinkt und damit die beständigere Form wird. Die Umwandlungstemperatur – sie liegt bei 398 K – läßt sich wie der Gefrierpunkt beim Wasser berechnen und sehr hübsch experimentell prüfen (Abb. 9).

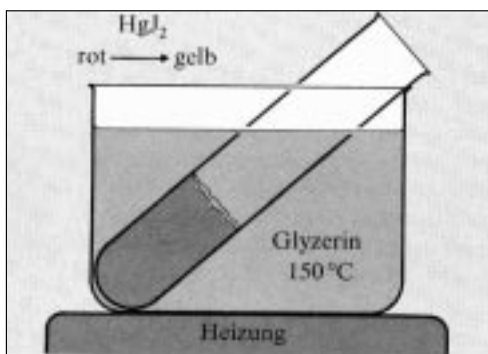


Abb. 9 Modifikationänderung des Quecksilberjodids durch Erwärmen

In Tabelle 4 ist der Vollständigkeit halber neben dem Temperaturbeiwert α noch der Druckbeiwert β angegeben. Wie die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials sich in guter Näherung, nämlich durch einen in T linearen Ausdruck der Form (1) beschreiben läßt, ist die Druckabhängigkeit durch einen in p linearen Ausdruck darstellbar; er hat die Form $\mu = \mu_0 + \beta(p - p_0)$, wobei p_0 den Normaldruck bezeichnet.

8. Chemische Reaktionen bei höheren oder tieferen Temperaturen

Die Übertragung unserer bisherigen Überlegungen auf allgemeine Umsetzungen bringt nichts grundsätzlich Neues. Wir können uns daher mit der Besprechung eines Beispiels begnügen. Die Gewinnung von Eisen im Hochofen ist ein Vorgang, der unter Zimmerbedingungen nicht ablaufen kann, wie ein Vergleich der chemischen Potentiale lehrt:

$$\begin{array}{r} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO} \\ \hline \mu_0 = \mu(298 \text{ K}): \quad \underbrace{-741}_{-741} \quad \underbrace{3 \cdot 0}_{0} \quad \underbrace{2 \cdot 0 \quad 3 \cdot (-137)}_{-411} \quad \text{kJ/mol} \\ \Sigma\mu(298 \text{ K}): \quad \quad \quad -741 \quad \quad \quad -411 \end{array}$$

Rechts taucht ein Gas auf; dies läßt aber wegen des stark negativen Temperaturbeiwertes α für Gase erwarten, daß die Umsetzung bei höheren Temperaturen möglich sein wird. Will man etwa wissen, ob die 700 K oben im Schacht des Hochofens zur Reaktion des Eisens ausreichen, muß man die chemischen Potentiale auf diese Temperatur umrechnen, etwa näherungsweise gemäß unserer Gl. (1).

$$\begin{array}{r} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO} \\ \hline \alpha: \quad \quad \quad \underbrace{-90}_{-90} \quad \underbrace{3 \cdot (-5,7)}_{-16,7} \quad \underbrace{2 \cdot (-27)}_{-54} \quad \underbrace{3 \cdot (-197)}_{-591} \quad \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ \Sigma\alpha: \quad \quad \quad -90 \quad \quad \quad -16,7 \quad \quad \quad -54 \quad \quad \quad -591 \\ \mu(700 \text{ K}): \quad \quad \quad \underbrace{-777}_{-777} \quad \underbrace{3 \cdot (-2)}_{-6} \quad \underbrace{2 \cdot (-1)}_{-2} \quad \underbrace{3 \cdot (-216)}_{-648} \quad \text{kJ/mol} \\ \Sigma\mu(700 \text{ K}): \quad \quad \quad -777 \quad \quad \quad -6 \quad \quad \quad -2 \quad \quad \quad -648 \end{array}$$

Zwar ist der Potentialunterschied zwischen Ausgangs- und Endstoffen jetzt geringer geworden, aber ablaufen kann die Reaktion noch immer nicht. Um herauszubekommen, bei welcher Temperatur die Umsetzung überhaupt beginnt, könnte ein Schüler dieselbe Rechnung für verschiedene Temperaturen wiederholen. Er kann den gesuchten Wert aber auch ganz gezielt aus der Bedingung erhalten, daß die zusammengefaßten chemischen Potentiale der Ausgangs- und Endstoffe gerade gleich sein müssen:

$$\sum (\mu(298 \text{ K}) + \alpha \cdot x)_{\text{Ausgangsstoffe}} = \sum (\mu(298 \text{ K}) + \alpha \cdot x)_{\text{Endsstoffe}}$$

Dies mag in dieser Schreibweise verwickelt aussehen, ist es aber keineswegs. Wenn man die Zahlenwerte einsetzt und links und rechts addiert, entsteht wieder eine simple lineare Gleichung

$$\left(-741 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-107 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot x = \left(-411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) + \left(-645 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot x,$$

die letztlich auch als einfacher Dreisatz formulierbar ist. Die Lösung lautet $x = 613 \text{ K}$ und damit $T = 298 \text{ K} + x \approx 900 \text{ K}$.

Unser linearisierter Ansatz (1) liefert naturgemäß umso genauere Ergebnisse, je kleiner die Abweichung von der Normaltemperatur $T_0 = 298,15 \text{ K}$ ist. Aber selbst bei Temperaturen, die einige hundert Kelvin oberhalb T_0 liegen, sind die bei dieser Art der Berechnung erzielbaren Ergebnisse noch als Anhaltswerte recht gut zu gebrauchen. Berechnet man z.B. die Zersetzungstemperatur des Kalksteins, der bei heller Rotglut gemäß



zerfällt, findet man $T = 1105 \text{ K}$ gegenüber dem experimentellen Wert von 1195 K . Diese, wenn auch recht grobe Übereinstimmung, muß überraschen, wenn man bedenkt, daß die α -Werte selbst ziemlich stark von der Temperatur T_0 abhängen, oder anders gesagt, daß die zweiten Ableitungen der chemischen Potentiale

$\left[\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right]_{T_0} = \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right]_{T_0}$ keineswegs vernachlässigbar klein sind. Daß die Abhängigkeit sich in den Endergebnissen so schwach auswirkt, ist dem Umstand zu verdanken, daß in einer chemischen Reaktionsgleichung links und rechts stets dieselbe Zahl von Atomen vorkommt und jedes Atom, zumindest bei höheren Temperaturen, etwa den gleichen Beitrag zu den Werten $\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}$ der einzelnen

Stoffe liefert. Für den Stoff mit z Atomen in seiner chemischen Formel gilt nämlich für große Werte von T :

$$\frac{\partial^2 \mu(T, p)}{\partial T^2} = -\frac{\partial s(T, p)}{\partial T} = -\frac{c_p(T, p)}{T} \approx -\frac{3zR}{T},$$

wobei s die mengenbezogene Entropie (Entropie/ Menge), c_p die mengenbezogene Wärmekapazität und R die allgemeine Gaskonstante bedeuten. Bei Festkörpern entspricht das den Regeln von *Dulong-Petit* und *Kopp-Neumann*. Diese Eigenschaft sorgt dafür, daß sich der Einfluß der zweiten Ableitungen des chemischen Potentials bei der Berechnung des Potentialunterschieds zwischen Ausgangs- und Endstoffen weitgehend heraushebt, so daß man ähnliche Ergebnisse erzielt, wenn man deren Beiträge von vornherein vernachlässigt. Das gilt allerdings nur für höhere Temperaturen, so daß man bei Schlüssen auf das stoffliche Verhalten bei $T < T_0$ vorsichtiger sein muß, wenn hier der lineare Ansatz (1) herangezogen wird.

9. Ausblick

Auf grundsätzlich ähnliche Weise kann man auch die Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale behandeln. Damit wird nicht nur das Tor aufgestoßen zur Erörterung der in der Technik wichtigen Hochdruckreaktionen, sondern auch der Zugang zu einer Reihe anderer interessanter Fragen eröffnet, wie etwa der Regulation des Eises in Gletschern, der Siedepunktsschwankung bei Luftdruckwechsel und ähnliches mehr.

Auch die Übertragung auf gelöste Stoffe ist viel unproblematischer als die üblichen, formal äußerst aufwendigen Darstellungen der Mischphasen-Thermodynamik erwarten lassen. Es ist sofort einsehbar, daß auch ein gelöster Stoff oder eine einzelne Ionensorte eine Umwandlungsneigung und damit ein chemisches Potential besitzen wird. Die Konzentrationsabhängigkeit kann man in erster Näherung außer acht lassen, jedenfalls dann, wenn man dafür sorgt, daß die betrachteten Lösungen etwa normal konzentriert sind. Damit lassen sich die vielen Reaktionen zwischen gelösten Stoffen oder Ionen schon recht befriedigend diskutieren. Wenn man in einem zweiten Schritt die Abhängigkeit von der Zusammensetzung einbezieht, was zunächst rein qualitativ geschehen kann, erhält die Betrachtung begrifflich eine neue Dimension, ohne daß damit – was für die Schule entscheidend ist – die Grenzen einer elementaren Darstellung überschritten zu werden brauchen. Wie dies im einzelnen geschehen kann und welche Art von Fragen damit lösbar sind, wird Gegenstand einer gesonderten Darstellung sein.

Literatur:

[1] *E. Wiberg* "Die chemische Affinität", De Gruyter Verlag, Berlin 1972, S. 164