

4. Einfluss von Temperatur und Druck auf Stoffumbildungen

Gegenstand: Einfluss von Temperatur und Druck auf das chemische Potenzial und den Antrieb und damit das Verhalten der Stoffe.

4.1 Einleitung

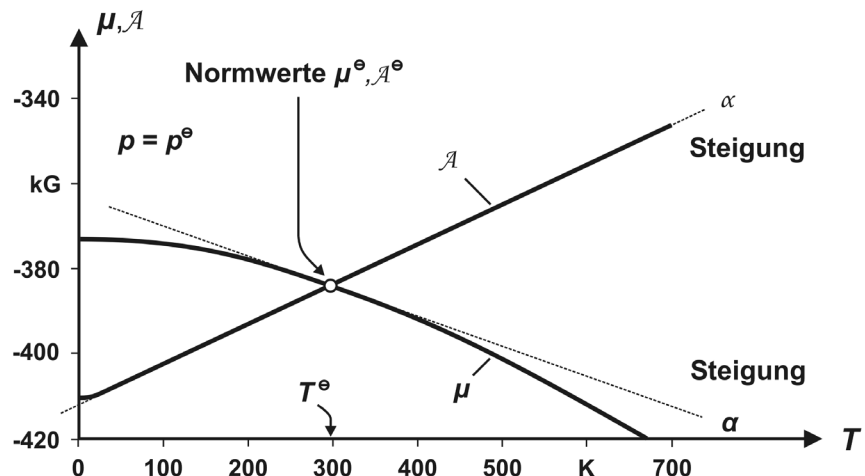
Die Tabellenwerte, mit denen wir bisher gerechnet haben, waren die sogenannten Normwerte, die sich auf 298 K und 101 kPa, also auf etwa Raumtemperatur und Normaldruck beziehen; bei gelösten Stoffen trat die Normkonzentration 1 kmol/m^3 hinzu. Entsprechend gelten unsere Aussagen über die Möglichkeit einer Umbildung bisher nur für diese Bedingungen.

Temperatur und Druck haben jedoch oft einen ganz entscheidenden Einfluss auf das chemische Potenzial und damit den Ablauf chemischer Vorgänge. Wasser gefriert in der Kälte und verdampft in der Hitze. Das Bratfett schmilzt in der Pfanne, der Pudding geliert beim Erkalten, Eis schmilzt unter den Kufen der Schlittschuhe und Butan, der Brennstoff der Gasfeuerzeuge, verflüssigt sich, wenn man es zusammenpresst. Das chemische Potenzial μ ist also keine Stoffkonstante, sondern abhängig von Temperatur, Druck und einer Reihe anderer Parameter.

4.2 Temperaturabhängigkeit von chemischem Potenzial und Antrieb

Schauen wir uns zum Einstieg in die Thematik als Beispiel für einen typischen Kurvenverlauf die Änderung des chemischen Potenzials von Kochsalz, $\mu(\text{NaCl})$, mit der Temperatur an. Die Graphik zeigt zum Vergleich auch die Temperaturabhängigkeit des Antriebs für die Zersetzung von Kochsalz in die Elemente, $\mathcal{A}(\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2)$.

Beispiel:
 $\mu(\text{NaCl})$ und
 $\mathcal{A}(\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2)$



Zunächst fällt ins Auge, dass das chemische Potenzial mit *steigender Temperatur* immer *steiler* werdend *abfällt*. Dieses Verhalten zeigen alle Stoffe – abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen bei gelösten Stoffen. Das Bestreben eines Stoffes, sich umzubilden, nimmt also generell ab, wenn man ihn in eine wärmere Umgebung bringt.

Der aus den temperaturabhängigen Potenzialen berechnete Antrieb $\mathcal{A}(T)$ zeigt gegenüber den $\mu(T)$ -Kurven einen deutlich geradlinigeren Verlauf. Beide Kurven schneiden sich bei der

Normtemperatur T^\ominus , da das chemische Potenzial einer Substanz unter Normbedingungen dem Zerfallsantrieb in die Elemente (hier Natrium und Chlor) entspricht.

Der Potenzialabfall scheint auf den ersten Blick 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 eine geringere oder gar verschwindende Hemmung verursacht sein kann, wie es bei chemischen Umsetzungen in der Tat oft der Fall ist. Die starke Abnahme der Hemmungen bei zunehmender Erwärmung verdeckt also die meist schwache Änderung des Antriebs \mathcal{A} . Zudem ist zu bedenken, dass \mathcal{A} durch die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Ausgangs- und Endstoffen bestimmt wird und *nicht* durch die absolute Höhe der Potentiale. Da aber sowohl die Potentiale der Ausgangs- wie die der Endstoffe beim Erwärmen sinken, muss der für den Reaktionsantrieb allein maßgebliche Potenzialunterschied keineswegs abnehmen, sondern er kann konstant bleiben oder sogar zunehmen, wie in unserem Beispiel.

Um den Abfall der Potenzialwerte zu beschreiben, können wir uns fürs Erste mit einem ganz einfachen Ansatz zufrieden geben. Wenn man z.B. angeben will, wie sich die Länge l eines Stabes mit der Temperatur ändert, dann tut man das mit Hilfe eines *Temperaturkoeffizienten*, der angibt, um wie viel die Länge bei Erwärmung um 1 K zunimmt. Den Längenzuwachs bei einem Temperaturanstieg vom Ausgangswert T_0 zum Endwert T kann man durch eine *lineare* Gleichung beschreiben, solange $\Delta T = T - T_0$ nicht zu groß wird:

$$l = l_0 + \varepsilon \cdot \Delta T.$$

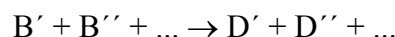
Dabei stellt l_0 den Ausgangswert der Länge dar und ε den Temperaturkoeffizienten.

Um die Änderung des chemischen Potentials beim Erwärmen zu kennzeichnen, gehen wir genauso vor:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T.$$

μ_0 charakterisiert hierbei den Anfangswert des chemischen Potentials. Dieser stellt einen beliebigen Wert bei frei wählbarer Temperatur T_0 , frei wählbarem Druck p_0 und Gehalt c_0 dar (im Gegensatz zu dem Normwert μ^\ominus). Oft dienen jedoch Normwerte als Anfangswerte einer Rechnung, so dass in diesen Fällen $\mu_0 = \mu^\ominus$ sein kann, dies ist aber keineswegs zwingend. Der *Temperaturkoeffizient* α stellt die Steigung der Tangente an die $\mu(T)$ -Kurve im Punkt $(T_0; \mu_0)$ dar und ist, wie wir gesehen haben, damit nahezu immer *negativ*.

Für die Temperaturabhängigkeit des Antriebs \mathcal{A} einer Stoffumbildung



erhalten wir ganz analog:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \Delta T.$$

Der Temperaturkoeffizient α des Antriebs lässt sich nach demselben, leicht zu behaltenden Muster berechnen wie der Antrieb selbst:

$$\alpha = \alpha(B') + \alpha(B'') + \dots - \alpha(D') - \alpha(D'') - \dots$$

(Zur Erinnerung: $\mathcal{A} = \mu(B') + \mu(B'') + \dots - \mu(D') - \mu(D'') - \dots$).

Der Fehler, bedingt durch den linearen Ansatz, bleibt bei niedermolekularen Stoffen für ΔT -Werte von ungefähr ± 100 K in der Größenordnung von 1 kG, wenn wir etwa von Zimmerbedingungen ausgehen. Für grobe Abschätzungen eignet sich der Ansatz noch bis $\Delta T \approx 1000$ K und darüber, obwohl $\mu(T)$ stark progressiv mit wachsender Temperatur fällt. Diese bemerkenswerten und für die Anwendung wichtige Tatsache beruht auf dem Umstand, dass für das chemische Geschehen nicht die Potentiale selbst, sondern die Antriebe maßgeblich sind und sich bei der Differenzbildung $\mathcal{A} = \sum \mu_{\text{Ausg.stoffe}} - \sum \mu_{\text{Endstoffe}}$ die progressiven Beiträge der $\mu(T)$ -Funktionen weitgehend wegheben.

Strebt man eine höhere Genauigkeit an, dann kann man den Ansatz durch Hinzunahme weiterer Glieder auf einfache Weise verbessern:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T + \alpha' \cdot (\Delta T)^2 + \alpha'' \cdot (\Delta T)^3 + \dots$$

Natürlich sind auch ganz andere Ansätze denkbar – mit reziproken oder logarithmischen Gliedern beispielsweise. Jedoch wollen wir uns mit mathematischen Verfeinerungen dieser Art hier nicht weiter befassen, denn es ist erstaunlich, wie weit man mit dem linearen Ansatz bereits gelangt, und es ist unser Ziel, dies aufzuzeigen.

Die folgende Tabelle zeigt nun das chemische Potenzial μ sowie dessen Temperaturkoeffizient α einer Reihe von Stoffen unter Normbedingungen (298 K, 101 kPa, gelöste Stoffe bei 1 kmol/m³).

Stoff	Formel	μ kG	α G/K
Eisen	Fe s	0	-27,3
	Fe l	11,1	-34,3
	Fe g	370,7	-180,5
Graphit	C Graphit	0	-5,74
Diamant	C Diamant	2,9	-2,38
Wasser	H ₂ O s	-236,6	-44,8
	H ₂ O l	-237,2	-69,9
	H ₂ O g	-228,6	-188,7
Ammoniak	NH ₃ l	-11,6	-123,1
	NH ₃ g	-16,4	-192,4
	NH ₃ w	-26,6	-111,3

Neben der bereits erwähnten Grundregel, dass der Temperaturkoeffizient α (nahezu) immer negativ ist, fällt, wenn man die α -Werte beim Wechsel des Aggregatzustandes vergleicht, eine weitere Regel auf, die fast alle Stoffe befolgen: Der Temperaturkoeffizient α des chemischen Potentials eines Stoffes B wird beim Übergang vom festen in den flüssigen und schließlich in den Gaszustand immer negativer, wobei der Sprung beim zweiten Übergang (angedeutet durch das Doppelzeichen >>) erheblich größer ist als beim ersten. Für einen Stoff in wässriger Lösung ist α meist ähnlich groß wie im flüssigen Zustand. Die Werte streuen aber stärker, so dass wir $\alpha(B|w)$ nicht ohne weiteres unter die übrigen α -Werte einreihen können:

$$0 > \alpha(\text{B|s}) > \alpha(\text{B|l}) \gg \alpha(\text{B|g})$$

$$\longleftarrow \alpha(\text{B|w}) \longrightarrow$$

(Wie wir in Kapitel 8 sehen werden, entspricht der Temperaturkoeffizient α der negativen molaren Entropie S_m , d.h., es gilt: $\alpha = -S_m$. Dieser kleine Vorgriff kann uns jedoch als Merkhilfe dienen: Zum einen konnten wir in Kapitel 2 zeigen, dass die molare Entropie stets positiv ist, woraus sich zwanglos das negative Vorzeichen des Temperaturkoeffizienten ergibt. Zum anderen ist die molare Entropie einer Flüssigkeit größer als die eines Festkörpers und die molare Entropie eines Gases wiederum sehr viel größer als die einer Flüssigkeit, was zu obiger Reihung führt).

Das chemische Potenzial von Gasen nimmt also mit wachsender Temperatur besonders rasch ab; ihr Umbildungsstreben lässt am stärksten nach, so dass der Gaszustand im Vergleich zu anderen Zustandsformen immer stabiler wird. Das heißt nichts anderes, als dass sich alle anderen Zustandsformen bei fortschreitendem Erhitzen letztlich in Gase umwandeln müssen, da diese bei hoher Temperatur die schwächste Umwandlungsneigung besitzen, also die stabilste Materieform darstellen.

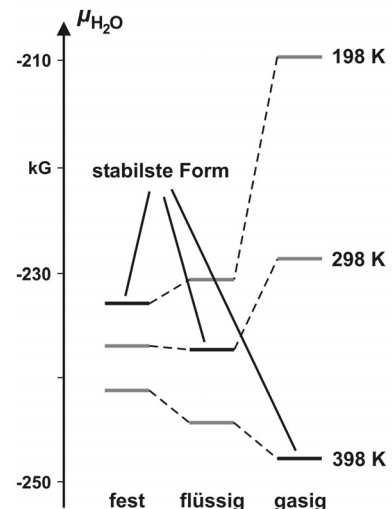
Wir wollen dieses Verhalten am Beispiel des Wassers noch etwas genauer betrachten. Das chemische Potenzial von Eis, Wasser und Wasserdampf hat unter Normbedingungen ja folgende Werte:

	H ₂ O s	H ₂ O l	H ₂ O g
μ^\ominus / kG	-236,5	-237,4	-228,7

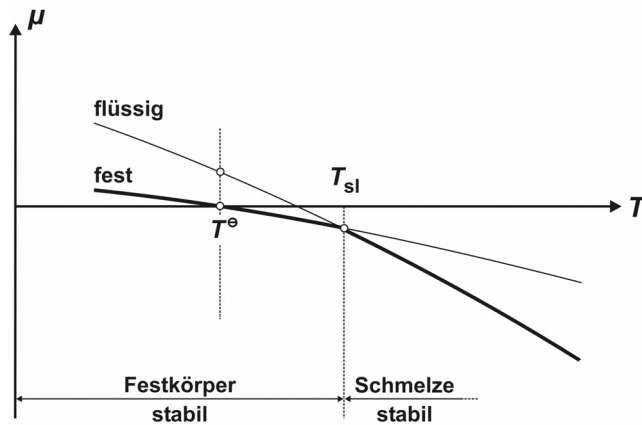
Daraus sieht man, dass unter diesen Bedingungen Eis schmelzen und Wasserdampf kondensieren muss, da Wasser im flüssigen Zustand das niedrigste chemische Potenzial und damit die schwächste Umwandlungsneigung besitzt. Das ändert sich aber, sobald man die Temperatur weit genug erhöht oder erniedrigt. Um leichter rechnen zu können, betrachten wir eine Temperaturänderung von ± 100 K. Damit ergibt sich mit dem linearen Ansatz:

	H ₂ O s	H ₂ O l	H ₂ O g
$\alpha / \text{G} \cdot \text{K}^{-1}$	-42	-67	-189
$\mu(398\text{K}) / \text{kG}$	-241	-244	-248
$\mu(198\text{K}) / \text{kG}$	-231	-230	-210

Wir sehen, dass bei 398 K (also 125°C) das chemische Potenzial 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. Dieses Ergebnis wird in der nebenstehenden Abbildung graphisch veranschaulicht.



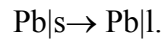
Der Schritt zur Berechnung der *Phasenumwandlungstemperaturen* liegt jetzt nahe: Wenn ein Stoff wie Blei bei Raumtemperatur fest ist, dann deswegen, weil sein chemisches Potenzial im festen Zustand den niedrigsten Wert besitzt. Das Potenzial des flüssigen Bleis muss das des festen Bleis übertreffen, denn sonst wäre Blei ja bei dieser Temperatur wie Quecksilber flüssig. Wir wollen uns das Gesagte in einem Diagramm veranschaulichen:



$\mu(\text{Pb}|s)$ ist bei Raumtemperatur (und Normaldruck) als Potenzial eines Element gerade Null, weil dieser Wert willkürlich als Nullpunkt der μ -Skala vereinbart worden ist; $\mu(\text{Pb}|l)$ muss, wie gesagt, unter diesen Bedingungen darüber liegen. Beim Erwärmen sinken die chemischen Potentiale, und zwar im flüssigen Zustand schneller als im festen. Daher müssen sich die Kurven irgendwo schneiden, sagen wir bei der Temperatur T_{sl} . Dieses

T_{sl} ist die *Schmelztemperatur* des Bleis, denn unterhalb T_{sl} ist das feste Blei die stabilste Zustandsform, oberhalb T_{sl} dagegen das flüssige. Zur Kennzeichnung des jeweiligen Phasenübergangs werden die Kürzel für die Aggregatzustände als Indizes angefügt.

Die Temperatur T_{sl} können wir berechnen. Dazu betrachten wir den Schmelzvorgang



T_{sl} ist gerade die Temperatur, bei der die chemischen Potentiale von fester und flüssiger Phase übereinstimmen,

$$\mu_s = \mu_l.$$

Die beiden Phasen befinden sich bei dieser Temperatur im Gleichgewicht miteinander. Die Temperaturabhängigkeit von μ drücken wir durch den linearen Ansatz aus:

$$\mu_{s,0} + \alpha_s(T_{sl} - T_0) = \mu_{l,0} + \alpha_l(T_{sl} - T_0).$$

Daraus folgt durch Umformung

$$(\alpha_l - \alpha_s)(T_{sl} - T_0) = \mu_{s,0} - \mu_{l,0}$$

bzw.

$$T_{sl} = T_0 - \frac{\mu_{s,0} - \mu_{l,0}}{\alpha_s - \alpha_l} = T_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\alpha}.$$

Noch etwas verkürzt wird die Herleitung, wenn man von der mit der ersten Gleichung äquivalenten Forderung

$$\mathcal{A} = 0$$

für das Vorliegen eines Gleichgewichtszustands ausgeht. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit des Antriebs, so gilt

$$\mathcal{A}_0 + \alpha \cdot (T_{sl} - T_0) = 0$$

und damit

$$T_{sl} = T_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\alpha}.$$

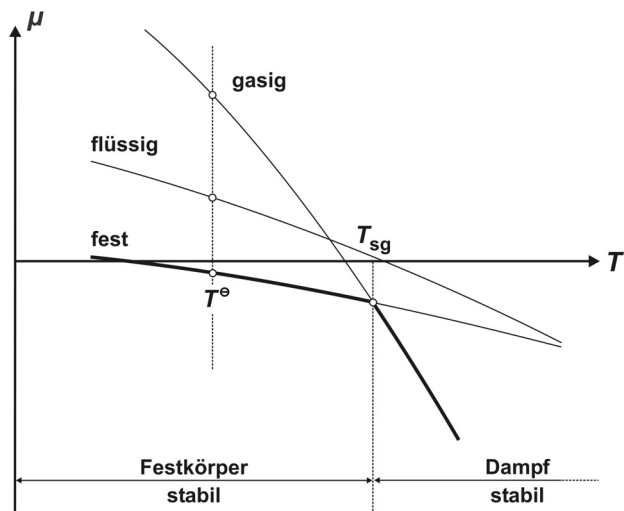
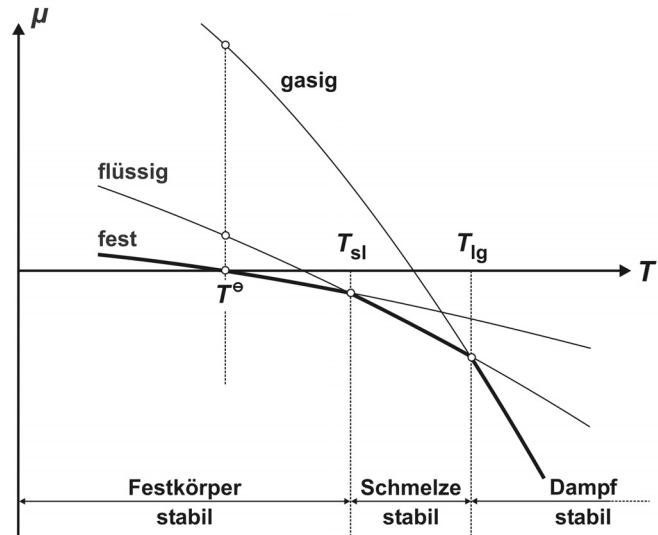
Unser Ergebnis ist strenggenommen natürlich nicht richtig, denn unsere Formel für die Temperaturabhängigkeit stellt nur eine Näherung dar. Je kleiner aber ΔT ($:= T_{sl} - T_0$) ist, desto

genauer ist der berechnete Wert. Während der Schmelzpunkt des Bleis tatsächlich bei 601 K liegt, berechnen wir aus den tabellierten Normwerten

$$T_{sl} = 298 \text{ K} - \frac{0 - 2220}{(-64,8) - (-71,7)} \frac{\text{kJ}}{\text{K}} = 620 \text{ K}.$$

Das Ergebnis ist damit für die doch recht grobe Näherung überraschend gut.

Wir wollen das Diagramm noch etwas vervollständigen, indem wir zusätzlich das chemische Potenzial des Bleidampfes eintragen. Bei Raumtemperatur liegt das chemische Potenzial des Dampfes weit über dem der flüssigen Phase. $\mu(\text{Pb}|g)$ fällt aber, wie bei allen Gasen üblich, mit anwachsender Temperatur ziemlich steil ab. Bei irgendeiner Temperatur T_{lg} schneidet die Potenzialkurve des Bleidampfes die des flüssigen Bleis. Beim Überschreiten dieser Temperatur wandelt sich das geschmolzene Blei in Dampf um, weil der Dampf jetzt die stabilste Zustandsform darstellt. T_{lg} ist nichts anderes als die *Siedetemperatur* der Bleischmelze. Die Siedetemperatur können wir auf die gleiche Weise abschätzen wie die Schmelztemperatur. Nur werden jetzt die Potentiale und deren Temperaturkoeffizienten für die flüssige und gasförmige Zustandsform eingesetzt.



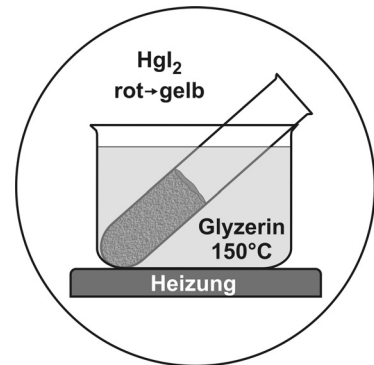
Es gibt nun Stoffe, bei denen das chemische Potenzial des Dampfes im Vergleich zum Potenzial der Schmelze recht niedrig liegt. Dann kann die Potenzialkurve des Dampfes die des Festkörpers unterhalb des Schmelzpunktes schneiden, d.h., es gibt keine Temperatur (bei dem betrachteten Druck), bei der die flüssige Phase das niedrigste chemische Potenzial aufwies und damit stabil wäre. Solche Stoffe schmelzen nicht beim Erwärmen, sondern gehen unmittelbar in den Dampfzustand über, sie *sublimieren*, wie man sagt. Ein ausgezeichnetes Beispiel für einen solchen Stoff ist gefrorenes Kohlendioxid, das wegen seiner Eigenschaft, zu verdampfen ohne zu schmelzen, als „Trockeneis“ bekannt ist. Auch *Sublimationstemperaturen* T_{sg} sind auf die gleiche Weise wie Schmelz- bzw. Siedetemperaturen berechenbar.

Auf die beschriebene Weise lassen sich auch andere Umwandlungen behandeln. Ein schönes Demonstrationsobjekt ist das schon erwähnte Quecksilberiodid (Abschnitt 3.7):

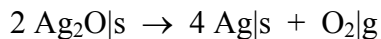
	HgI ₂ gelb	HgI ₂ rot
μ^\ominus / kG	-100,1	-100,8
$\alpha / \text{G}\cdot\text{K}^{-1}$	-183	-176

Versuch: Erhitzen von HgI₂ über 398 K hinaus

Bei Raumtemperatur ist die rote Form des Quecksilberiodids beständig. Der Temperaturkoeffizient der gelben Form fällt jedoch wegen $\alpha(\text{HgI}_2|\text{gelb}) < \alpha(\text{HgI}_2|\text{rot}) < 0$ beim Erwärmen schneller als der der roten, so dass oberhalb einer gewissen Temperatur $\mu(\text{HgI}_2|\text{gelb})$ unter $\mu(\text{HgI}_2|\text{rot})$ absinkt und damit die gelbe Form die beständigere Modifikation wird. Die Umwandlungstemperatur – sie liegt bei 398 K (d.h. 125°C) – lässt sich wie der Schmelzpunkt des Bleis berechnen und sehr gut experimentell überprüfen.



Den Chemiker interessieren aber wohl am meisten „echte“ chemische Reaktionen. Da sich Temperaturänderungen bei Gasen am stärksten auf deren Potentiale auswirken, sind sie es, die das Verhalten bei Umsetzungen prägen. Vorgänge, bei denen mehr Gas entsteht als verbraucht wird, die also *gasbildend* sind, werden daher wegen des stark negativen Temperaturkoeffizienten α von Gasen durch eine Temperatursteigerung begünstigt. Umgekehrt schwächt eine Temperaturerhöhung den Antrieb einer *gasbindenden* Umsetzung. Dies wollen wir uns am Beispiel der thermischen Zersetzung von Silberoxid anschauen:



$$\mu^\ominus: 2 \cdot (-11,2) \quad 4 \cdot 0 \quad 0 \quad \text{kG} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{A}^\ominus = -22,4 \text{ kG}$$

$$\alpha: 2 \cdot (-121) \quad 4 \cdot (-43) \quad -205 \quad \text{G}\cdot\text{K}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \alpha = +135 \text{ G}\cdot\text{K}^{-1}$$

Der Zersetzungsprozess läuft bei Raumtemperatur wegen des negativen Antriebs nicht ab. Da hierbei jedoch formal ein Gas entsteht, erwarten wir, dass der Vorgang bei hinreichend hoher Temperatur einsetzt. Konkret kann man die Mindesttemperatur T_Z für die Ag₂O-Zersetzung aus der Bedingung erhalten, dass die zusammengefassten chemischen Potentiale der Ausgangs- und Endstoffe gerade gleich sein müssen bzw. der Antrieb \mathcal{A} den Wert 0 aufweist:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot (T_Z - T_0) = 0.$$

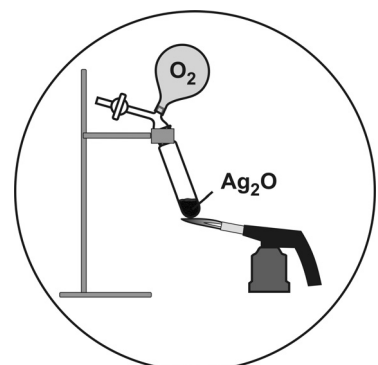
Damit erhalten wir

$$T_Z = T_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\alpha}$$

in Analogie zu obiger Gleichung. Einsetzen des \mathcal{A}^\ominus - und α -Wertes, berechnet gemäß $\alpha = 2 \cdot \alpha_{\text{Ag}_2\text{O}} - 4 \cdot \alpha_{\text{Ag}} - \alpha_{\text{O}_2}$, liefert $T_Z \approx 465 \text{ K}$.

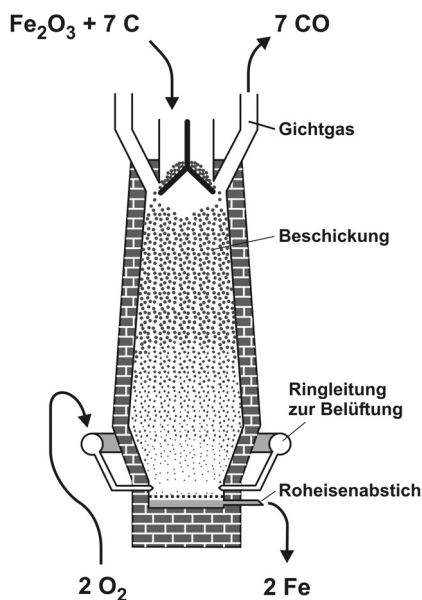
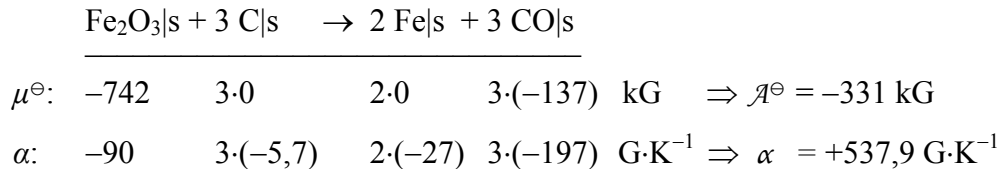
Versuch: Glühen von Ag₂O

Erhitzt man das schwarzbraune Silberoxid mit einem Brenner, so ist die Entwicklung eines Gases am langsamen Aufblähen des Luftballons zu erkennen. Das Gas kann anschließend mit der Glimmspanprobe als Sauerstoff identifiziert



werden. Im Reagenzglas bleibt weißes, glänzendes Silbermetall zurück.

Nach demselben Muster können wir z.B. ausrechnen, wie stark man ein kristallwasserhaltiges Präparat im Trockenschrank erhitzen muss, um es zu entwässern. Aber auch großtechnisch wichtige Prozesse wie die Verhüttung von Eisenerz im Hochofen sind der Betrachtung zugänglich. Wenn wir von den technischen Details absehen, können wir den Hochofen als chemischen Reaktor auffassen, dem Eisenerz, Kohle und Sauerstoff zugeführt werden und den Gichtgas und Roheisen wieder verlassen. Der Vorgang mit minimalem Einsatz an Kohle (in der Umsatzformel vereinfachend mit Kohlenstoff gleichgesetzt)



kann wegen seines negativen Antriebs unter Raumbedingungen nicht ablaufen. Da aber ein Gas entsteht, erwarten wir auch hier, dass die Umsetzung bei höheren Temperaturen möglich sein wird. Will man etwa wissen, ob die Temperatur von 700 K oben im Schacht des Hochofens zur Reaktion des Eisens ausreicht, muss man den Antrieb gemäß

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot (T - T_0)$$

näherungsweise auf diese Temperatur umrechnen. Mit einem Wert von -115 kG ist der Antrieb deutlich weniger negativ, d.h., der Potenzialunterschied zwischen Ausgangs- und Endstoffen ist geringer geworden, aber ablaufen kann die Reaktion noch immer nicht. Die Reaktionstemperatur T_R , die mindestens erreicht werden muss, können wir wieder mit obiger Gleichung abschätzen:

$$T_R = T_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\alpha}$$

Wir erhalten so für T_R einen Wert von $\approx 900 \text{ K}$. Um diese Temperatur zu erreichen, wird im Ofen zusätzlich Kohle verbrannt.

Voraussetzung für alle diese Berechnungen ist natürlich, dass uns die nötigen Daten zur Verfügung stehen.

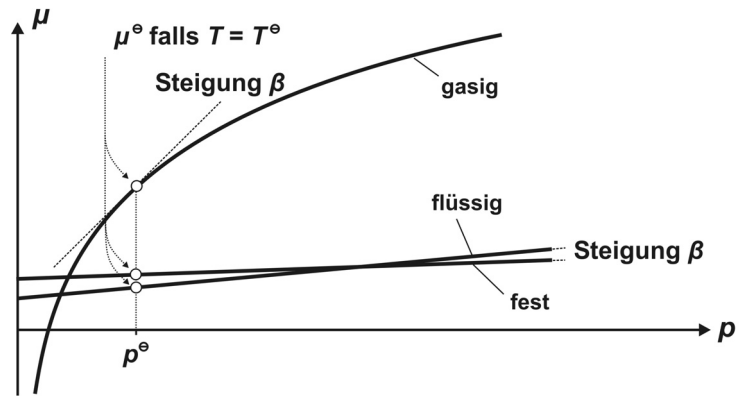
4.3 Druckabhängigkeit von chemischem Potenzial und Antrieb

Der Wert des chemischen Potenzials eines Stoffes hängt, wie anfangs erwähnt, nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck ab, und zwar *nimmt* das Potenzial im Allgemeinen *zu*, wenn der *Druck wächst*.

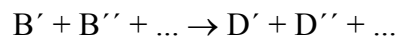
In kleinen Druckbereichen kann man alle gezeichneten Kurven näherungsweise wieder als linear betrachten – vergleichbar der Beschreibung des Temperatureinflusses:

$$\mu = \mu_0 + \beta \cdot \Delta p$$

μ_0 ist dabei der Anfangswert des chemischen Potentials μ für den Ausgangsdruck p_0 . Der Druckkoeffizient β ist fast immer positiv.



Die Druckabhängigkeit des Antriebs \mathcal{A} einer Umsetzung



ergibt sich analog zu:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \beta \cdot \Delta p, \quad \text{wobei } \beta = \beta(B') + \beta(B'') + \dots - \beta(D') - \beta(D'') - \dots$$

Der lineare Ansatz ist anwendbar bei festen, flüssigen, aber auch gelösten Stoffen und für Antriebe entsprechender Umsetzungen bis $\Delta p \approx 10^5$ kPa (= 1000 bar), für orientierende Betrachtungen sogar bis 10^6 kPa (= 10 000 bar). Für Gase und für die Antriebe von Umsetzungen, an denen Gase beteiligt sind, gilt als Richtwert, dass $\Delta p/p < 10\%$ sein sollte, da sich die Steigung β der entsprechenden Kurve relativ stark mit dem Druck ändert. Für größere Druckbereiche Δp muss daher ein anderer Ansatz gewählt werden, den wir noch kennen lernen werden (Abschnitt 4.5 und 5.5).

Die folgende Tabelle zeigt nun die β -Werte der ausgewählten Substanzen aus der Tabelle in Abschnitt 4.2.

Stoff	Formel	μ kJ/mol	β kJ/mol/Pa
Eisen	Fe s	0	7,1
	Fe l	11,1	7,3
	Fe g	370,7	$24,4 \cdot 10^3$
Graphit	C Graphit	0	5,4
Diamant	C Diamant	2,9	3,4
Wasser	H ₂ O s	-236,6	19,7
	H ₂ O l	-237,2	18,1
	H ₂ O g	-228,6	$24,4 \cdot 10^3$
Ammoniak	NH ₃ l	-11,6	28,2
	NH ₃ g	-16,4	$24,4 \cdot 10^3$
	NH ₃ w	-26,6	24,1

Für den Druckkoeffizienten gilt eine ähnliche Regel wie für den Temperaturkoeffizienten, die für qualitative Betrachtungen sehr nützlich ist:

$$0 < \beta(\text{B|s}) < \beta(\text{B|l}) \lll \beta(\text{B|g}).$$

$$\longleftarrow \beta(\text{B|w}) \longrightarrow$$

(Auch in diesem Fall existiert ein Zusammenhang mit einer molaren Größe, und zwar mit dem Molvolumen V_m . Es gilt: $\beta = V_m$ (vgl. Kapitel 8). Da Molvolumina positiv sind, weist auch der Druckkoeffizient ein positives Vorzeichen auf. Das Molvolumen eines Gases ist nun weitaus, d.h. in etwa um den Faktor 1000, größer als das von kondensierten Phasen (Flüssigkeiten und Festkörper). Für die meisten Substanzen ist wiederum das Molvolumen der flüssigen Phase größer als das der festen, so dass sich insgesamt die obige Reihung ergibt).

Das ist jedoch nur eine Regel, von der es gelegentlich Ausnahmen gibt. So wird β für manche Ionen in wässriger Lösung negativ, und manchmal – so etwa beim Wasser – ist β im festen Zustand größer als im flüssigen, gerade anders, als es nach der angegebenen Regel sein sollte.

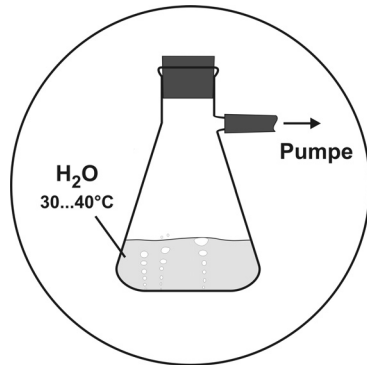
Eine Druckerhöhung lässt also im Allgemeinen das chemische Potenzial wachsen, jedoch, wie gesagt, ist der Zuwachs in den einzelnen Aggregatzuständen unterschiedlich, im festen Zustand am geringsten, im gasförmigen am größten. Je höher der Druck ist, desto stabiler wird also in der Regel der feste Zustand gegenüber den anderen und desto größer ist damit die Neigung der Stoffe, in den festen Zustand überzugehen. Umgekehrt führt eine Druckerniedrigung zur Bevorzugung des gasigen Zustandes.

Schauen wir uns nochmals das Verhalten des Wassers unter diesem neuen Gesichtspunkt an. Die folgende Tabelle fasst die benötigten chemischen Potenziale und Druckkoeffizienten zusammen:

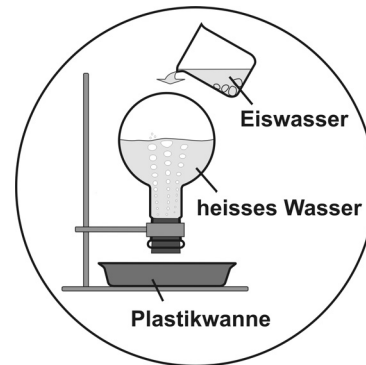
	H ₂ O s	H ₂ O l	H ₂ O g
μ^\ominus / kG	-236,6	-237,2	-228,6
$\beta / 10^{-5} \text{G} \cdot \text{Pa}^{-1}$	1,97	1,81	2446

So beobachtet man, dass lauwarmes Wasser bei Unterdruck siedet. Zwar ist unter Raumbedingungen $\mu(\text{H}_2\text{O|g}) > \mu(\text{H}_2\text{O|l})$, d.h., flüssiges Wasser ist die stabile Phase. Erniedrigt man aber den Druck hinreichend weit, indem man in einem geschlossenen Gefäß die überstehende Luft abpumpt, dann unterschreitet $\mu(\text{H}_2\text{O|g})$ irgendwann $\mu(\text{H}_2\text{O|l})$, da β für den Gaszustand besonders groß ist, sich also eine Druckerniedrigung durch eine starke Verringerung des chemischen Potenzials bemerkbar macht. Das Wasser beginnt sich in Dampf umzuwandeln, es siedet. Ein Unterdruck kann aber auch durch Kühlen eines geschlossenen, nur heißes Wasser und Wasserdampf enthaltenden Kolbens mit Eiswasser erzeugt werden. Dabei kondensiert ein Teil des Dampfes, was zur Druckabnahme führt.

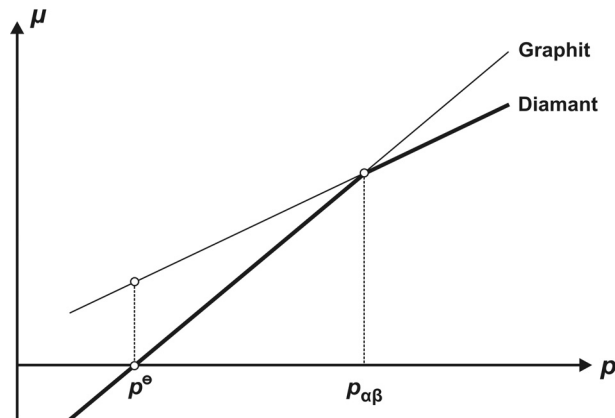
Versuch: Warmes Wasser im Wasserstrahlvakuum zum Sieden bringen



Versuch: Heißes Wasser im geschlossenen Kolben durch Kühlen zum Sieden bringen



Die Umwandlung eines Stoffes unter Druck wollen wir anhand eines weiteren Beispiels näher unter die Lupe nehmen. Diamant ist eine Hochdruckmodifikation des Kohlenstoffs, die eigentlich bei gewöhnlichem Druck überhaupt nicht vorkommen dürfte. Die stabilste Modifikation des Kohlenstoffs, diejenige mit dem niedrigsten chemischen Potenzial, ist der Graphit,



den wir als Hauptbestandteil der Bleistifminen gut kennen. Graphit besitzt nun die Eigenschaft, dass sein chemisches Potenzial mit dem Druck stärker als das Potenzial von Diamant zunimmt, so dass $\mu(\text{C}|\text{Graphit})$ irgendwann $\mu(\text{C}|\text{Diamant})$ übertreffen sollte und damit die Bildung von Diamant möglich wird.

$\mu(\text{C}|\text{Graphit})$ ist bei normalem Druck und Zimmertemperatur gerade Null, weil dieser Wert willkürlich als Nullpunkt der μ -Skala festgelegt worden ist. Die $\mu(p)$ -Kurve steigt für Graphit steiler an als für Diamant. Daher müssen sich die Kurven irgendwann schneiden, sagen wir beim Druck $p_{\alpha\beta}$, den wir Umwandlungsdruck nennen wollen. Der Index $\alpha\beta$ deutet an, dass die Umwandlung einer Modifikation α (hier Graphit) in eine andere Modifikation β (hier Diamant) betrachtet wird. Unterhalb $p_{\alpha\beta}$ ist Graphit stabiler, darüber Diamant.

Den Druck $p_{\alpha\beta}$ können wir berechnen, denn $p_{\alpha\beta}$ ist gerade der Druck, für den

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

gilt. Die Druckabhängigkeit von μ drücken wir durch unseren linearen Ansatz aus:

$$\mu_{\alpha,0} + \beta_{\alpha}(p_{\alpha\beta} - p_0) = \mu_{\beta,0} + \beta_{\beta}(p_{\alpha\beta} - p_0).$$

Daraus folgt

$$(\beta_{\beta} - \beta_{\alpha})(p_{\alpha\beta} - p_0) = \mu_{\alpha,0} - \mu_{\beta,0}$$

bzw.

$$p_{\alpha\beta} = p_0 - \frac{\mu_{\alpha,0} - \mu_{\beta,0}}{\beta_{\alpha} - \beta_{\beta}} = p_0 - \frac{\mathcal{A}_0}{\beta}.$$

Der Ausdruck weist eine große formale Ähnlichkeit mit dem zur Bestimmung einer Umbildungstemperatur auf, sei es bei einem Phasenübergang, einer Zersetzung o.a.

Einsetzen der tabellierten Werte liefert $p_{\alpha\beta} \approx 15 \cdot 10^5 \text{ kPa}$ (= 15 000 bar). Dieses Ergebnis kann natürlich nicht streng richtig sein, weil die linearen Abhängigkeiten ja nur grobe Näherungen darstellen. Es ist aber als Orientierungswert durchaus brauchbar.

4.4 Gleichzeitige Temperatur- und Druckabhängigkeit

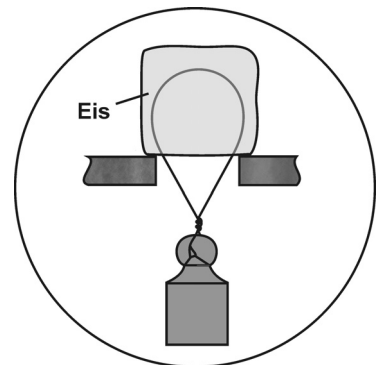
Es steht nichts im Wege, unsere Überlegungen auch auf Umbildungen auszudehnen, bei denen Temperatur *und* Druck gleichzeitig verändert sind. Für das chemische Potenzial gilt dann:

$$\mu = \mu_0 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta p .$$

Für den Antrieb erhält man entsprechend

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha \cdot \Delta T + \beta \cdot \Delta p .$$

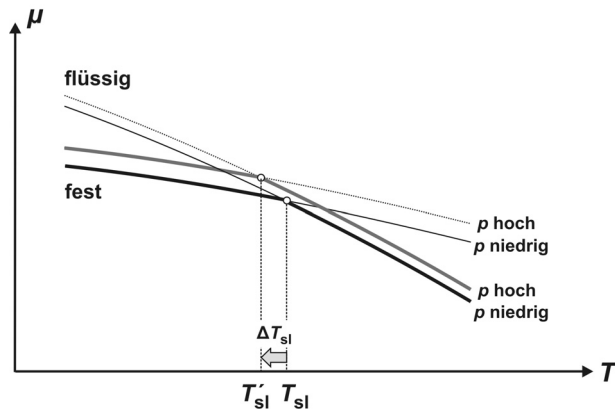
Aber auch die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen vom Druck kann mit Hilfe dieser Gleichungen bestimmt werden. Hierzu ein bekanntes Beispiel, stellvertretend für unzählige andere. Eis schmilzt – jedenfalls, wenn es nicht zu kalt ist – bei hohen Drücken. Naturgemäß stimmt bei 273 K (0°C) und Normaldruck das chemische Potenzial von Eis mit dem von Eiswasser überein ($\mu(\text{H}_2\text{O}|s) = \mu(\text{H}_2\text{O}|l)$), wegen $\beta(\text{H}_2\text{O}|s) > \beta(\text{H}_2\text{O}|l)$ übersteigt jedoch $\mu(\text{H}_2\text{O}|s)$ mit wachsendem Druck $\mu(\text{H}_2\text{O}|l)$; das Eis beginnt zu schmelzen. Auf diese Weise „schmilzt“ sich eine Drahtschlinge, an der ein Gewicht hängt, langsam durch einen Eisblock.



Versuch: Stahldraht durchdringt Eisstück

Wasser zählt, wie erwähnt, zu den wenigen Ausnahmen, in denen β im festen Zustand größer ist als im flüssigen. Auf diese besondere Eigenschaft führt man unter anderem die Fähigkeit der Gletscher zurück, wie ein zäher Teig mit einer Geschwindigkeit bis zu einigen Metern am Tag die Gebirgstäler herabzufließen. An den Stellen, an denen der Druck besonders groß ist, schmilzt das Eis und wird dadurch nachgiebig, so dass es sich allmählich um Hindernisse herumschieben kann.

Dass ein Eisblock beim Zusammendrücken dennoch nicht als Ganzes schmilzt, liegt daran, dass er sich beim Schmelzen abkühlt. Wegen des negativen Temperaturkoeffizienten α steigen hierbei die chemischen Potenziale an, und zwar, weil $0 > \alpha(\text{H}_2\text{O}|s) > \alpha(\text{H}_2\text{O}|l)$ ist, beim Wasser stärker als beim Eis. Dadurch gleicht sich der durch Überdruck verursachte Potenzialunterschied wieder aus und der Schmelzvorgang kommt zum Stillstand. Es liegt wiederum ein Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase vor, jetzt allerdings bei einem neuen, niedrigeren Schmelzpunkt. Erst wenn man den Druck weiter erhöhte, würde das Eis weiter schmelzen, bis eine zusätzliche Abkühlung die Potenziale erneut nivelliert.



Doch schauen wir uns zur Verdeutlichung nebenstehende Abbildung an. Wird der Druck erhöht, so nimmt sowohl das chemische Potenzial der festen Phase als auch das der flüssigen zu; jedoch ist dieser Anstieg hier für den festen Zustand stärker ausgeprägt als für den flüssigen (wegen $\beta(B|s) > \beta(B|l) > 0$). Dadurch wird der Schnittpunkt der Kurven (T_{sl}') nach links verschoben, d.h. der Gefrierpunkt wird um den Betrag ΔT_{sl} erniedrigt.

Die beschriebene Temperatursenkung des gepressten Eises, die ja nichts anderes darstellt als die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers unter Druck, lässt sich leicht berechnen. Die Gleichgewichtsbedingung $\mu_s = \mu_l$ nimmt folgende Form an:

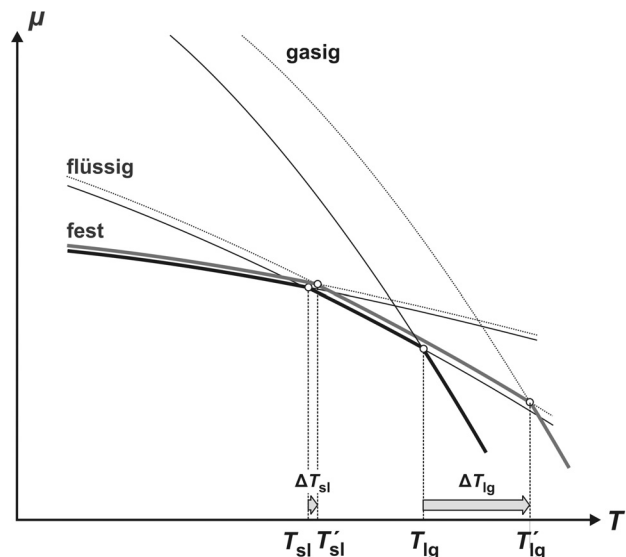
$$\mu_{s,0} + \alpha_s \cdot \Delta T + \beta_s \cdot \Delta p = \mu_{l,0} + \alpha_l \cdot \Delta T + \beta_l \cdot \Delta p.$$

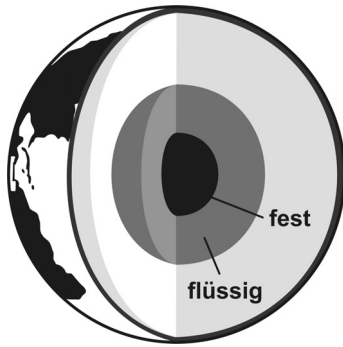
Wählen wir als Anfangswert den Gefrierpunkt des Wassers unter Normaldruck ($T_0 = 273 \text{ K}$), so sind $\mu_{0,s}$ und $\mu_{0,l}$ gleich und fallen heraus. Es verbleibt folgender Zusammenhang mit der Temperaturänderung ΔT als einziger unbekannter Größe:

$$\Delta T = -\frac{\beta_s - \beta_l}{\alpha_s - \alpha_l} \Delta p = -\frac{\beta}{\alpha} \Delta p.$$

Für $\Delta p = 10^4 \text{ kPa}$ (100 bar) ergibt sich z.B. eine Gefrierpunktserniedrigung unter Druck von $\Delta T = -0,66 \text{ K}$.

Bei den meisten Stoffen erhöht sich jedoch die Schmelztemperatur unter Druck, da $\beta(B|l) > \beta(B|s) > 0$ gilt (vgl. nebenstehende Abbildung). Aus den Potenzialverschiebungen ergibt sich ebenfalls, dass ein höherer Druck den Siedepunkt einer Substanz erhöht, ein niedrigerer ihn hingegen erniedrigt (wegen $\beta(B|g) \gg \beta(B|l) > 0$). Dies gilt auch für Wasser, wie wir aus den Versuchen in Abschnitt 4.3 ersehen konnten. Die Änderung ΔT kann wieder nach obiger Formel abgeschätzt werden. Da β für die Verdampfung dem Betrage nach rund um den Faktor 10^4 größer ist als für den Schmelzvorgang, während sich die α -Werte nicht so drastisch unterscheiden, genügen schon kleine Druckänderungen, um den Siedepunkt merklich zu verschieben, während für eine vergleichbar große Verschiebung des Schmelzpunktes viel höhere Drücke erforderlich sind. So erhalten wir im Falle des Wassers bei einem Druckzuwachs um 10 kPa (0,1 bar) bereits eine Siedepunktverschiebung um +2,1 K, während für eine vergleichbare Schmelzpunktänderung ($\Delta T = -2,1 \text{ K}$) eine Druckerhöhung um mehr als $3 \cdot 10^4 \text{ kPa}$ (300 bar) nötig ist.





Abschließen wollen wir diesen Abschnitt mit einem Blick auf unseren „Heimatplaneten“. Die zum Erdmittelpunkt hin steigende Temperatur ($> 5000 \text{ K}$) lässt den eisernen Erdkern schmelzen, der bis auf $3,6 \cdot 10^8 \text{ kPa}$ steigende Druck lässt ihn – ganz im Innern – wieder erstarren (Normschmelz- bzw. Normsiedepunkt (d.h. bei einem Druck von 101 kPa) des Eisens liegen bei 1809 K bzw. 3340 K). Dieses Verhalten verdeutlicht noch einmal den großen Einfluss, den Temperatur und Druck auf das chemische Potenzial haben.

4.5 Verhalten von Gasen unter Druck

Das chemische Potenzial von Gasen reagiert, wie bereits erwähnt, besonders empfindlich auf Druckänderungen. So ist der Druckkoeffizient β ja um Zehnerpotenzen größer als der von festen oder flüssigen Stoffen. Zugleich ist β selbst stark druckabhängig. Aus diesen Gründen ist der lineare Ansatz nur im erwähnten sehr engen Druckbereich ($\Delta p/p < 10 \%$) anwendbar. Das ist für die meisten Anwendungen jedoch eine viel zu starke Einschränkung, so dass wir nach einem Ansatz suchen wollen, der einen viel weiteren Druckbereich überspannt. Beim Vergleich der Tabellenwerte fällt nun auf, dass β nicht nur einen sehr großen, sondern für alle Gase (unter Normbedingungen) denselben Wert hat. Offenbar ist der Druckkoeffizient β von Gasen eine *universelle* Größe. Er ist bei gleichem T und p für alle Gase in jedem Umfeld gleich, und zwar der absoluten Temperatur T direkt und dem Druck p des betrachteten Gases umgekehrt proportional. Wir wollen diese sehr bemerkenswerte Erfahrungstatsache in einer Gleichung festhalten:

$$\beta = \frac{RT}{p} \quad \text{mit } R = 8,314 \text{ G}\cdot\text{K}^{-1}.$$

R ist eine Naturkonstante, die für alle Stoffe gleich ist. Man nennt sie die „allgemeine Gas-konstante“, weil sie in einem für Gase geltenden Gesetz zuerst gefunden wurde (Abschnitt 9.2). Obige Beziehung beruht auf der Erscheinung, die in der Chemie *Massenwirkung* genannt wird. Doch damit werden wir uns im nächsten Kapitel ausführlicher beschäftigen. (Eine Bemerkung am Rande: β entspricht hier dem Molvolumen V_m eines sog. idealen Gases, wie wir in Kapitel 9.1 sehen werden.)

Wenn wir β nun in obige Beziehung einsetzen, erhalten wir die folgende Gleichung:

$$\mu = \mu_0 + \frac{RT}{p} \cdot \Delta p.$$

Der mathematisch Geübte erkennt sofort, dass sich hinter dieser Gleichung ein logarithmischer Zusammenhang zwischen μ und p verbirgt:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$$

Der Druckkoeffizient β von Gasen ist ja nichts anderes als die Ableitung der Funktion $\mu(p)$ nach p . Wenn wir die oben stehende Funktion nach p ableiten, erhalten wir in der Tat die erste Gleichung zurück.

(Für mathematisch Interessierte: Wir können obige Gleichung auch etwas umformen und erhalten:

$$\Delta\mu = \frac{RT}{p} \cdot \Delta p.$$

Berücksichtigt man nun, dass nur kleine, im Grenzfall infinitesimal kleine Änderungen auftreten sollen, so lautet die Beziehung:

$$d\mu = \frac{RT}{p} dp.$$

Wenn wir die Änderung des chemischen Potentials vom Ausgangswert μ_0 auf den Endwert μ bei einer Druckänderung von p_0 nach p berechnen wollen, müssen wir beide Seiten integrieren. Dabei wird uns das folgende elementare unbestimmte Integral gute Dienste leisten:

$$\int \frac{1}{x} dx = \ln x + \text{Konstante}.$$

Einsetzen der Integrationsgrenzen ergibt:

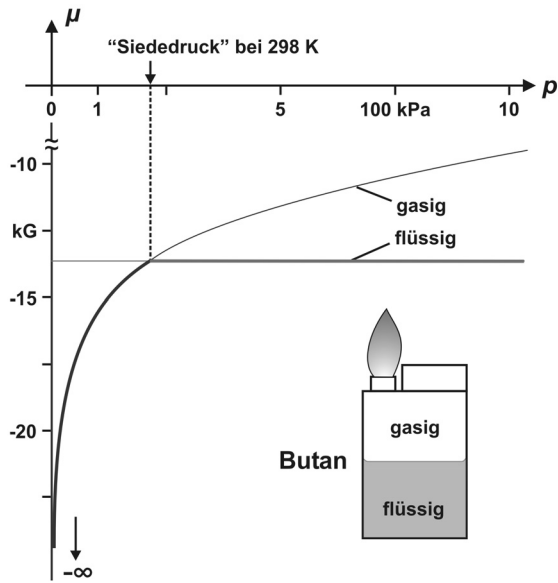
$$\int_{\mu_0}^{\mu} d\mu = RT \int_{p_0}^p \frac{1}{p} dp$$

bzw.

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{p}{p_0}.$$

Dieser glücklicherweise immer noch relativ einfache logarithmische Ansatz liefert (verglichen mit dem linearen Ansatz) in einem viel weiteren Druckbereich, der von null bis ca. 10^4 kPa (100 bar) reicht, akzeptable Näherungswerte. Genauer mit dem Gültigkeitsbereich auseinandersetzen werden wir uns in Abschnitt 5.5.

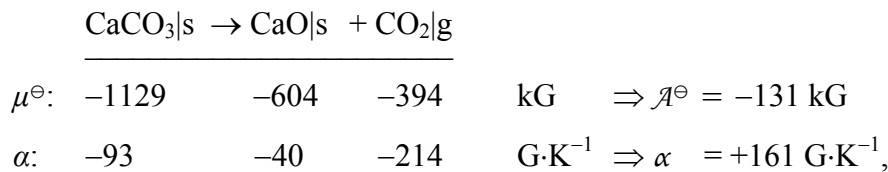
Schauen wir uns die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines Gases am Beispiel des Butans, des Brennstoffs der Gasfeuerzeuge, genauer an. Die $\mu(p)$ -Kurve des Butans im gasigen Zustand zeigt den erwarteten logarithmischen Zusammenhang. Der Abbildung können wir weiterhin entnehmen, dass sich Butan bei Raumtemperatur durch Zusammenpressen relativ leicht verflüssigen lässt. Der „Siededruck“ p_{lg} , d.h. der Schnittpunkt der Potenzialkurven für flüssige und gasige Phase, liegt bei lediglich etwas über 200 kPa. Dieser Schnittpunkt kennzeichnet damit den Zustand, in dem sich Butan bei Raumtemperatur in einem



Feuerzeug befindet. Aus der Abbildung ergeben sich aber noch weitere wichtige Folgerungen: Die $\mu(p)$ -Kurve für die Flüssigkeit erscheint als nahezu waagerechte Linie, der Anstieg ist also äußerst flach. In den meisten Fällen kann man daher das chemische Potenzial von kondensierten Phasen (Flüssigkeiten und auch Festkörper) als druckunabhängig ansehen.

Weiterhin wird deutlich, dass das chemische Potenzial eines Gases mit fallendem Druck immer weiter absinkt. Der μ -Wert strebt gegen sehr große negative, im Grenzfall sogar unendlich große negative Werte, wenn der Druck gegen null geht.

Aus dieser Tatsache ergeben sich bemerkenswerte Schlussfolgerungen. Zum Beispiel können wir schließen, dass Calciumcarbonat CaCO_3 nicht beständig sein kann, wenn der CO_2 -Druck in der Umgebung wirklich auf null fiel. Dann besäße nämlich das chemische Potenzial des CO_2 den Wert $-\infty$ und die Reaktion



die unter Normbedingungen nicht stattfinden kann, hätte nun einen positiven Antrieb, denn die Potenzi summe links wäre höher als rechts. Durch den Zerfall entsteht jedoch CO_2 , so dass der CO_2 -Druck in einem geschlossenen System zwangsläufig steigt. Der Vorgang läuft so lange ab, bis der CO_2 -Druck einen Wert erreicht hat, bei dem die chemischen Potentiale zwischen rechter und linker Seite ausgeglichen sind. Man nennt diesen von selbst entstehenden CO_2 -Druck den *Zersetzungsdruck* des Calciumcarbonats.

Der Zersetzungsdruck lässt sich leicht berechnen: Gleichgewicht herrscht, wenn die chemischen Potentiale in folgender Weise übereinstimmen:

$$\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2}$$

Die Druckabhängigkeit der festen Stoffe vernachlässigen wir, weil sie ja im Vergleich zu Gasen größenordnungsmäßig um drei Zehnerpotenzen geringer ist, und berücksichtigen nur die des CO_2 :

$$\mu_{\text{CaCO}_3,0} = \mu_{\text{CaO},0} + \mu_{\text{CO}_2,0} + RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right).$$

Daraus folgt

$$\underbrace{\mu_{\text{CaCO}_3,0} - \mu_{\text{CaO},0} - \mu_{\text{CO}_2,0}}_{\mathcal{A}_0} = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right).$$

und

$$\exp \left(\frac{\mathcal{A}_0}{RT} \right) = \exp \left(\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \right)$$

bzw.

$$p = p_0 \exp \left(\frac{\mathcal{A}_0}{RT} \right).$$

Um den Zersetzungsdruck für irgendeine, von der Anfangstemperatur T_0 verschiedene Temperatur zu berechnen, braucht man nur die μ -Werte im Exponenten auf die neue Temperatur umzurechnen, wofür der lineare Ansatz für die Temperaturabhängigkeit im Allgemeinen genügt:

$$p = p_0 \exp \left(\frac{\mathcal{A}_0 + \alpha(T - T_0)}{RT} \right).$$

Mit Hilfe der entsprechenden Daten, hier der Normwerte und zugehörigen Temperaturkoeffizienten, kann so die $p(T)$ -Kurve ermittelt werden, die den Zersetzungsdruck in Abhängigkeit von der Temperatur angibt:

$$p = p^\ominus \exp \left(\frac{-1,31 \cdot 10^{-6} + 161(T/\text{K} - 298)}{8,314 \cdot T/\text{K}} \right).$$

