

6. Einkomponentensysteme und Phasen

6.1 ideales Gas

$$pV = NkT$$

$$U = C_V T$$

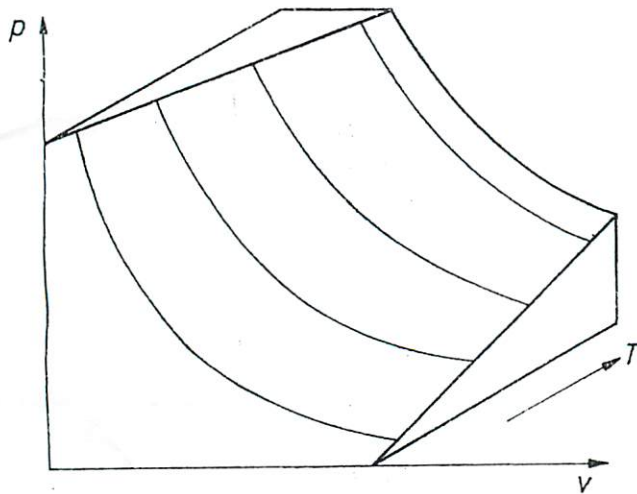
$$C_V = \frac{S}{2} Nk$$

S - Anzahl der Freiheitsgrade

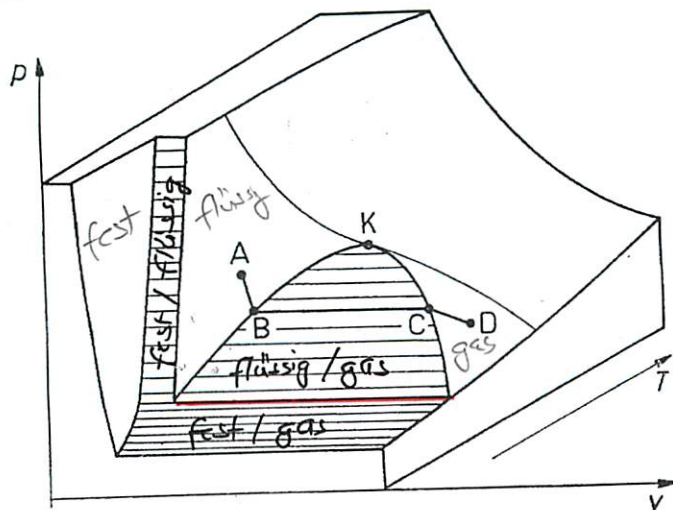
$S=3$ Atome

$S=5$ starre 2 atomige Mol.

$S=6$ starre mehratomige Moleküle



6.2 reale Stoffe, van der Waals Gas



A flüssig

B-C flüssig-gas

D gasförmig

(iii) jede Substanz kann in verschiedenen Phasen vorliegen
in Abhängigkeit von Zustandsgrößen

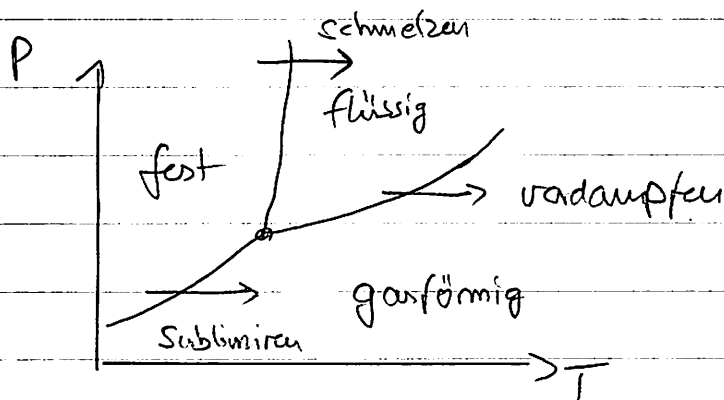
Übergang = Koexistenz beider Phasen

► Wann können zwei Phasen koexistieren?

$$p \Rightarrow p_1 = p_2 \quad T = T_1 = T_2 \quad \mu_1 = \mu_2$$

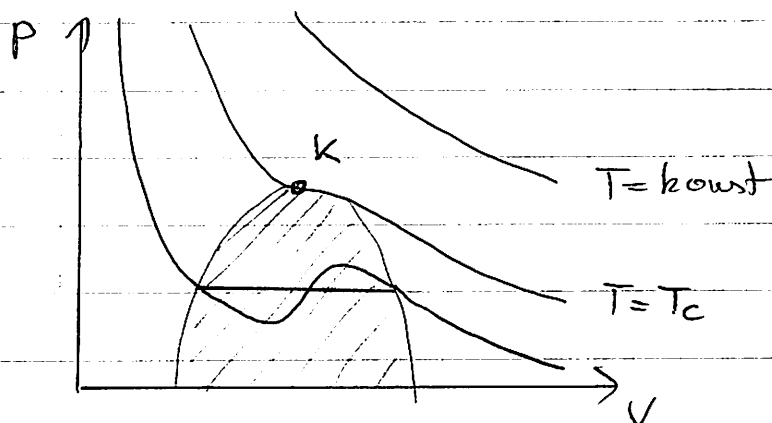
$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T) \Rightarrow p = p_0(T)$$

Phasengrenzkurve



► van - der Waals Gas

$$\left(p + \frac{N^2}{V^2} a\right) (V - Nb) = NkT$$



Isotherme hat bei T_c Wendepunkt mit horizontaler Tangente

$$\text{am } \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0 \text{ und } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T = 0$$

$$\underline{v_c = \frac{V_c}{N} = 3b}$$

$$\underline{kT_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}}$$

$$\underline{p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}}$$

$$\Rightarrow k = \frac{8 p_c v_c}{3 T_c}$$

	He	H ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
$\frac{k_{exp}}{k}$	0.82	0.81	0.77	0.73	0.6

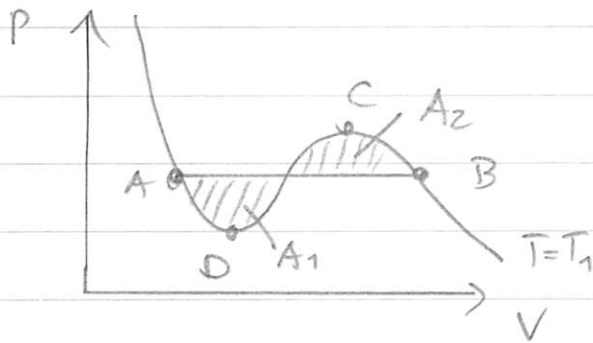
► schraffierter Bereich?

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T > 0 \quad \Downarrow$$

⇒ Koexistenzbereich flüssiger und gasförmiger Phase kann nicht durch vdW Gleichung (homogenes System!) korrekt beschrieben werden.

Maxwell Konstruktion

$$\text{Koexistenzbereich} \quad p = f(T) = \text{konst}_v !$$



$$A_1 = A_2$$

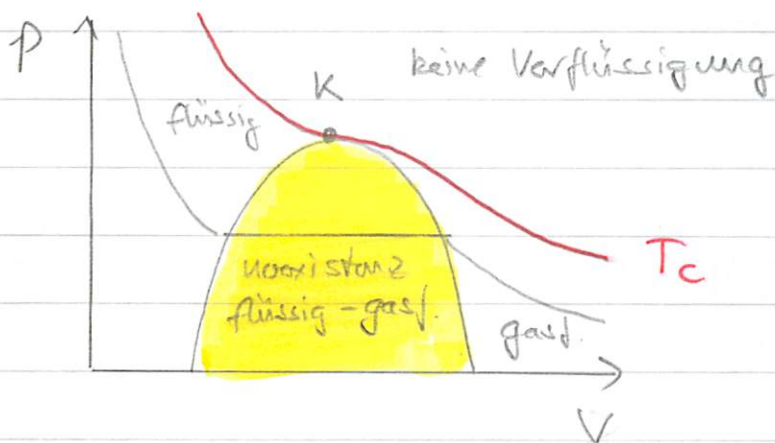
sonst Kreisprozess

$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$

$$\Delta A = A_1 - A_2$$

isotherm nur 1 Wärmesbad möglich

⇒ Interpretation des Phasendiagramms der vdW Gase



6.3 Koexistenzbereich und Clausius Clapeyron Gleichung

Im Koexistenzbereich Gas / Flüssigkeit

$$p = p_0(T)$$

Wie sieht diese Abhängigkeit aus?

$$\mu_F(T, p_0(T)) = \mu_G(T, p_0(T))$$

$$\left(\frac{\partial \mu_F}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_F}{\partial p}\right)_T \frac{dp_0}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial p}\right)_T \frac{dp_0}{dT}$$

man war $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

und nach Gibbs-Darwin

$$G = \mu N$$

$$\Rightarrow S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p N \quad V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T N$$

damit

$$\boxed{\frac{dp_0(T)}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{S_{\text{Gas}} - S_{\text{Fl}}}{V_{\text{Gas}} - V_{\text{Fl}}}}$$

latente Wärme $Q_L = T \Delta S$

Wärme die nötig ist um bei Temperatur T die Substanz von der flüssigen in die gasförmige Phase zu überführen

$$\boxed{\frac{dp_0}{dT} = \frac{Q_L}{T \Delta V}}$$

Clausius

Clayton

oft $V_{\text{Fl}} \ll V_{\text{Gas}}$ d.h. $\Delta V \approx V_{\text{Gas}}$

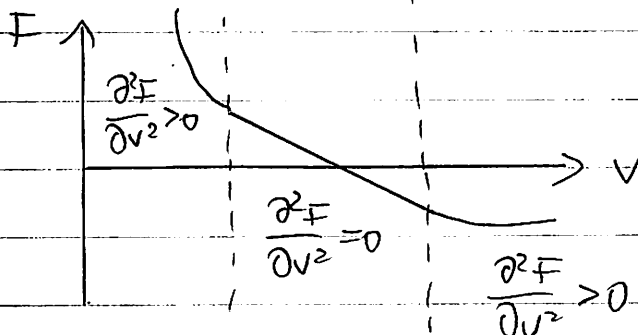
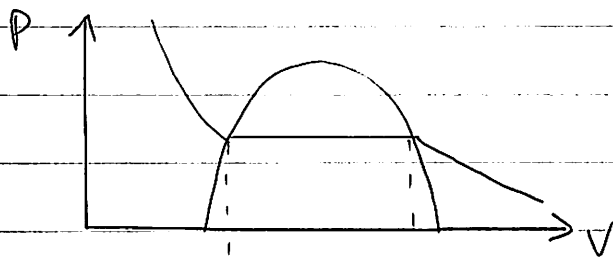
► diskutieren nun weitere Eigenschaften im Koexistenzbereich

da $p = p_0(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \rightarrow \infty$$

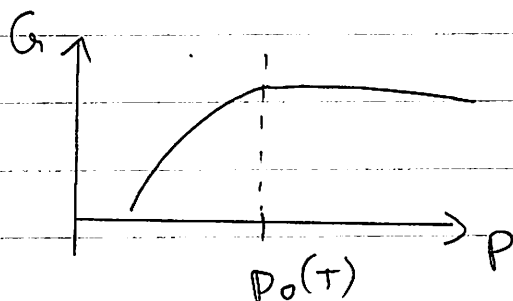
dh. die isotherme Kompressibilität divergiert im Koexistenzbereich

es gilt $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \sim \frac{1}{\kappa_T} \geq 0$



$F(V)$ konvex
im Übergangsbereich
keine Krümmung

analoges gilt $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \sim -\frac{1}{\kappa_T} \leq 0$



$G(p)$ konkav
Knick am
Übergangspunkt

► Koexistenz von Gas, Flüssigkeit und Festkörper (Tripelpunkt)

$$\mu_{Fl}(p, T) = \mu_G(p, T) = \mu_{fest}(p, T)$$

$\Rightarrow$ Festlegung von p_T und T_T

7. Mehrkomponentensysteme

7.1 Verallgemeinerung der thermodyn. Potentiale

homogene Gemische aus n Stoffen; keine chem. Reaktionen
Teilchenzahlen: $N_1, N_2, \dots, N_n$

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_n)$$

d.h. $\mu, N \rightarrow \mu_i; N_i$

Dgf: $\mu_i \equiv -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N_j \neq N_i}$

$$dS = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$$

Gibbs Duhem

$$G = \frac{\partial G}{\partial N} N = \mu N \rightarrow G = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$$

bzw.

$$G = U - TS + pV = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$$

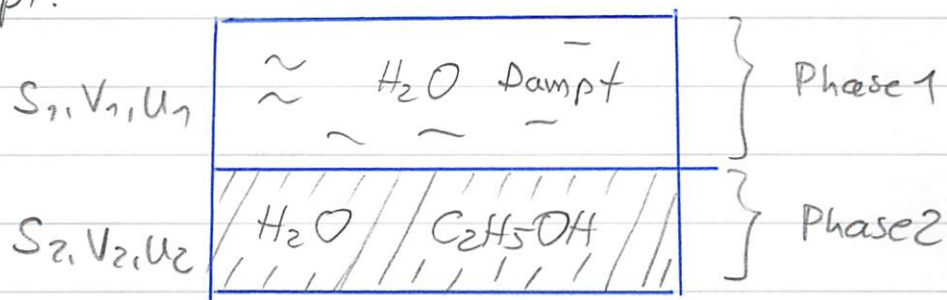
oder

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$$

7.2 Gibbs'sche Phasenregel

Betrachten nun n Substanzen in r Phasen

Bspl:



$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_n)$$

Aufteilung des Systems in zwei als homogen angenommene Phasen, (Die Annahme der Homogenität der Phasen kann sich ggf. als nicht haltbar herausstellen)

$$S = S_1 + S_2$$

$$U = U_1 + U_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$N_i = N_{i1} + N_{i2}$$

$i = 1, \dots, n$ Substanzen

Gleichgewichtsbedingung

$$\delta S = 0$$

$$\delta S = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) \delta V_1$$

$$\uparrow$$

$$\delta U_2 = \delta U - \delta U_1 = -\delta U_1 \quad \text{etc.}$$

$$+ \sum_i \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{i,1}} - \frac{\partial S_2}{\partial N_{i,2}} \right) \delta N_{i,1}$$

unabhängige Variablen $\Rightarrow$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2} \quad T_1 = T_2$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = \frac{p_2}{T_2} \quad p_1 = p_2$$

$$-\frac{\mu_{i,1}}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_{i,1}} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S_2}{\partial N_{i,2}} = -\frac{\mu_{i,2}}{T_2} \quad \mu_{i,1} = \mu_{i,2}$$

d.h. bei r Phasen und n Stoffen

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \dots = \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_2^{(r)} \\ \vdots \\ \mu_n^{(1)} = \dots = \mu_n^{(r)} \end{array} \right\} \underline{\underline{n(r-1) \text{ Bedingungen}}}$$

► Zahl der Freiheitsgrade keine chem. Reaktion!

Konzentrationen

$$C_i \equiv \frac{N_i}{N}$$

N Teilchenzahl in einer Substanz (fest!)

$$C_1, C_2, \dots, C_{n-1} \rightarrow C_n = 1 - C_1 - C_2 - \dots - C_{n-1}$$

$$p, T, \underbrace{C_1^{(1)} \dots C_{n-1}^{(1)}}_{\text{Phase 1}}, \underbrace{C_1^{(2)} \dots C_{n-1}^{(2)}}_{\text{Phase 2}}, \dots, \underbrace{C_1^{(r)} \dots C_{n-1}^{(r)}}_{\text{Phase } r}$$

$$\underline{\underline{2 + (n-1)r \quad \text{Parameter}}}$$

⇒ Freiheitsgrade $f = 2 + (n-1)r - n(r-1)$

$$f = 2 + n - r$$

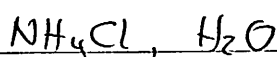
Gibbsche Phasenregel
(Anzahl der Freiheitsgrade)

● Bsp!:

● Einkomponentige Systeme $n=1$

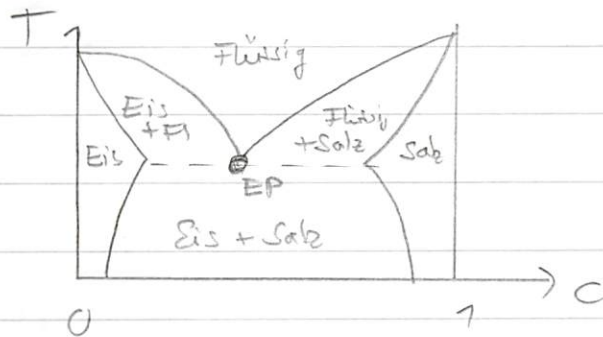
- $r=1$ $f=2$ p, T frei
- $r=2$ $f=1$ $p = p_0(T)$ Phasenübergang
- $r=3$ $f=0$ Tripelpunkt

● zweikomponentige Systeme $n=2$



- eine flüssige Phase $r=1$ $f=3$ $p, T, C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$

- flüssige Phase + Wasserdampf $r=2 \Rightarrow f=2$
 $p, T \leadsto C_{\text{Mittel}} = C(p, T)$
- flüssige Phase + Dampf + Eis + Salz $r=4 \Rightarrow f=0$
 "eutektischer Punkt" EP



7.3* Chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetz

Reaktionsgleichungen



$$\sum_{j=1}^n \nu_j A_j = 0$$

$$A_j = \begin{cases} \text{H}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

ν_j stöchiometrische Koeffizienten

links $\nu_j > 0$

rechts $\nu_j < 0$

Fragen: (i) in welche Richtung geht chem. Reaktion?
 (ii) in welcher Konzentration liegen Stoffe im GG vor?

typische Bedingungen: p, T vorgegeben

zur Vereinfachung: einphasige Systeme (Verallg. leicht möglich)

zu (i)
$$dG = \sum_{j=1}^n \mu_j dN_j \quad dp = dT = 0$$

Gleichgewicht $dG = 0$

$$\sum_{j=1}^n \mu_j dN_j = 0$$

um gilt für Reaktion

$$dN_j = \nu_j dM \quad dM \text{ Umsatz}$$

$$\boxed{\sum_{j=1}^n \mu_j \nu_j = 0}$$

da $\mu_j = \mu_j(p, T, C_k) \Rightarrow$ Bedingung an C_k
im Gleichgewicht

zu (i) thermisches GG aber kein chemisches GG

$$\delta G \leq 0 \quad \text{im GG} \quad \delta G = 0$$

$$\delta G = \delta \left[\sum_j \mu_j(p, T) \nu_j M \right] = \sum_j \mu_j \nu_j \delta M$$

Reaktion läuft in Richtung ($\delta M \geq 0$)
kleineren $\sum_j \mu_j \nu_j$

chemische Reaktionen idealer Gase (verdünnte Lösungen)

$$\mu_j = f_j(T) + kT \ln(C_j p)$$

- mol. frakt.

$$\Rightarrow \sum_{j=1}^n \nu_j [f_j(T) + kT \ln(C_j p)] = 0$$

Bew

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \nu_j \ln C_j &= - \frac{1}{kT} \sum_j \nu_j f_j(T) - \ln p \sum_j \nu_j \\ &= \ln K(p, T) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\prod_{j=1}^n C_j^{\nu_j} = K(p, T)} \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

ergibt

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{p} \sum \nu_j$$

mit $pV = kT \sum_i N_i$ bei p, T fest:

$$p \Delta V = kT \sum_i \Delta N_i; \quad \Delta N_i = \nu_i \Delta M$$

$$- \frac{1}{p} \sum \nu_j = - \frac{\Delta V}{kT \Delta M}$$

wählen

$$\Delta M = L \quad \text{Loschmidt Zahl} \quad \hat{=} \quad 1 \text{ Mol Stoffumsatz}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V_0}{RT}$$

Druck

ΔV_0 Volumenänderung bei 1 Mol Stoffumsatz

Berechnung der Verschiebung des Gleichgewichts bei
Druckänderung

analog

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_0}{RT^2}$$

ΔH_0 Enthalpieänderung bei 1 Mol Stoffumsatz
(Reaktionswärme)

= Ende Thermodynamik =