V. Einkomponentensysteme und Phasen

V.1 Ideales Gas

- Zustandsgleichungen

$$pV = Nk_BT \quad (92)$$

$$U = C_vT \quad (93)$$

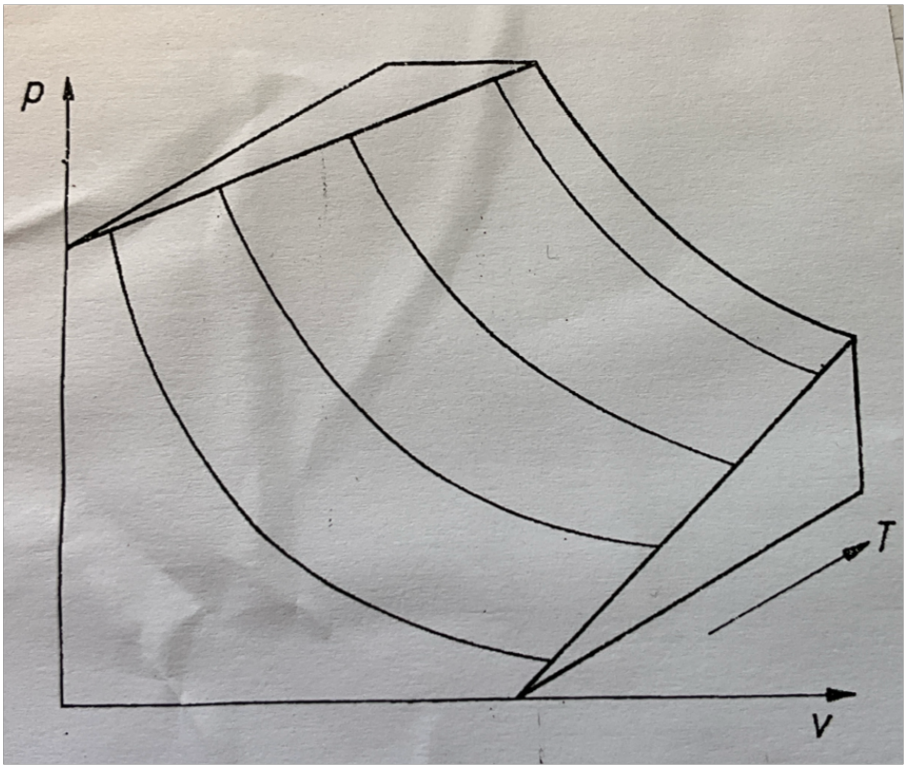
$$C_v = \frac{S}{2}Nk_B$$

S - Anzahl der Freiheitsgrade

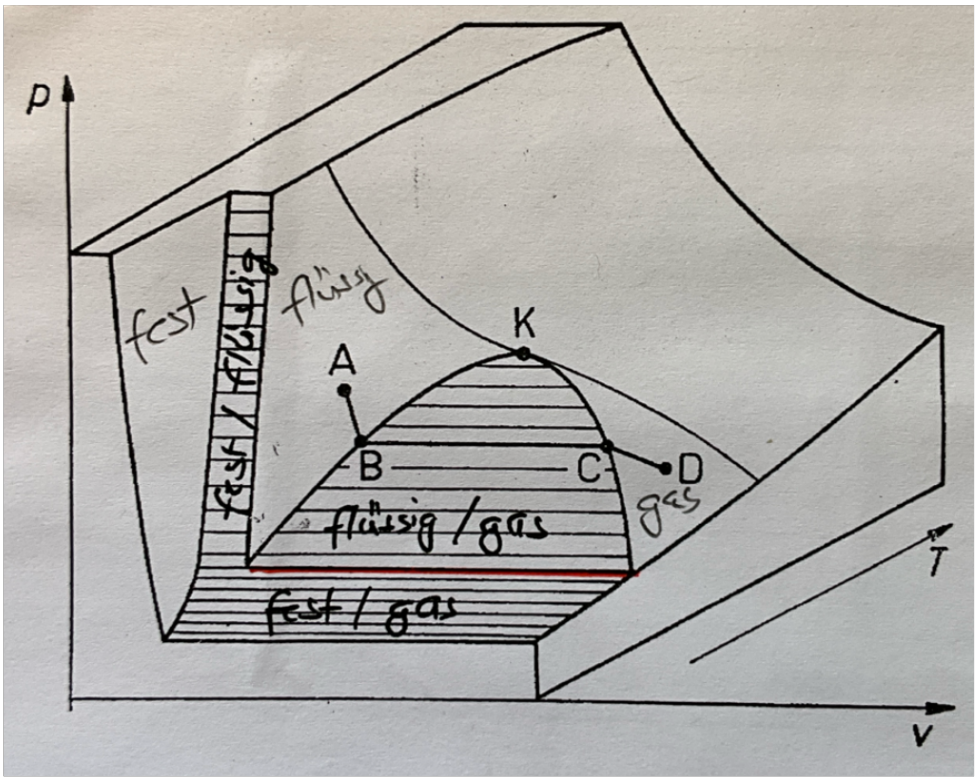
S = 3 Atome

S = 5 starre 2atomige Moleküle

S = 6 starre mehratomige Mol.



V.2 reale Stoffe, van-der Waals Gas



A flüssig
B-C flüssig + gasförmig
D gasförmig

Jede (reale) Substanz kann in verschiedenen Phasen fest, flüssig, gasförmig, ... vorliegen die von den Zustandsgrößen festgelegt sind. Am Übergang der ein Punkt aber auch ein Bereich (Linie, Hyperfläche) im Parameterraum der Zustandsgrößen sein kann, gibt es Koexistenz der Phasen

▶ Für die Koexistenz zweier Phasen muss gelten:

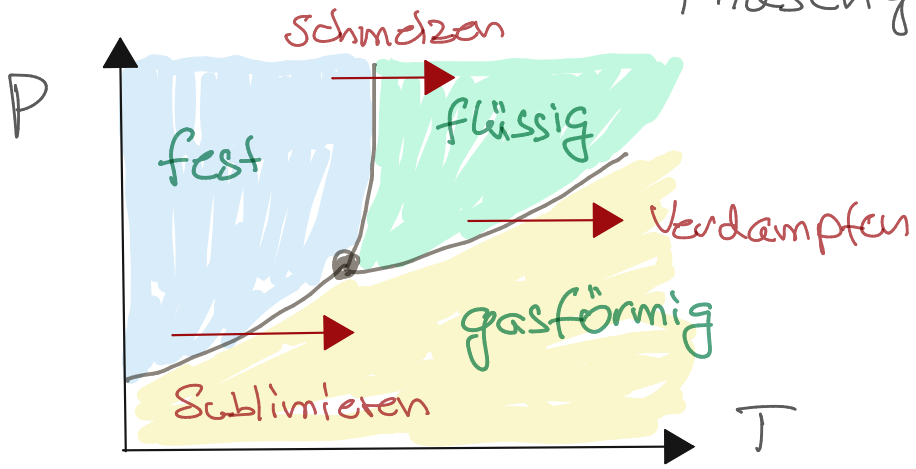
$$p = p_1 = p_2 \qquad T = T_1 = T_2 \qquad \mu = \mu_1 = \mu_2$$

Da $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{p,T} = \mu(p,T)$

folgt aus

$$\mu_1(p,T) = \mu_2(p,T) \Rightarrow \boxed{p = p_0(T)} \quad (94)$$

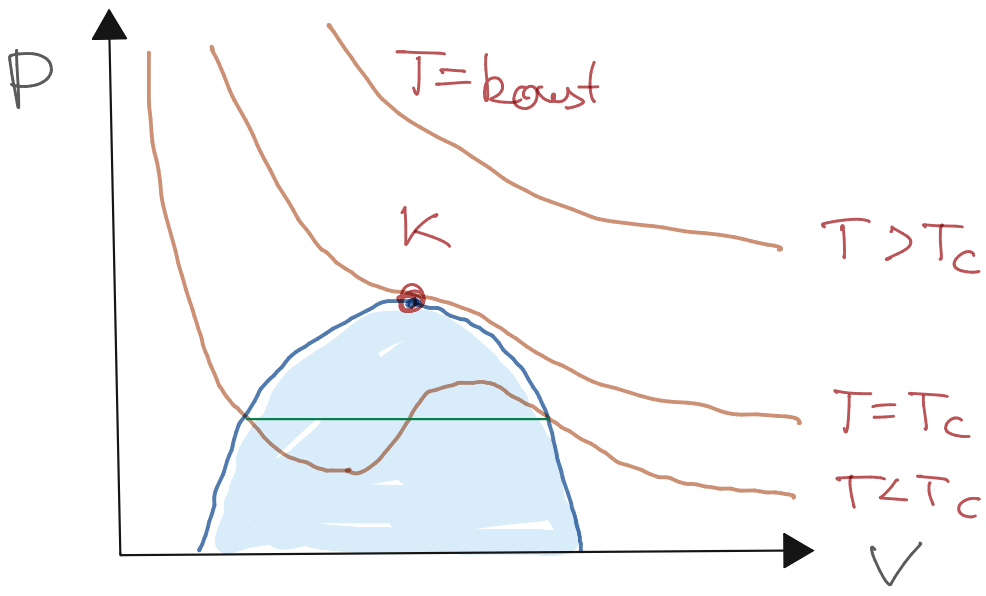
Phasengrenzkurve



van-der Waals Gas

thermische Zstgl. (Ableitung in statistischen Rechnung)

(95) $$\boxed{\left(p + \frac{N^2}{V} a\right)(V - Nb) = N k_B T}$$



- Isotherme für $T > T_c$ ähnlich zu idealem Gas

- Isotherme mit $T = T_c$ Wendepunkt mit horizontaler Tangente

Mit $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0$ $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$ folgt aus Gl. (95)

$$v_c = \left(\frac{V}{N}\right)_c = 3b$$

$$k_B T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$$

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

(96)

kritischer Punkt

$$\Rightarrow \quad \frac{8}{3}\frac{p_c v_c}{T_c} = k_B \qquad (97)$$

Aus Meßwerten $k_{exp} \equiv \frac{8}{3}\frac{p_c^{exp} v_c^{exp}}{T_c^{exp}}$

	He	H_2	O_2	CO_2	H_2O
$\frac{k_{exp}}{k_B}$	0.82	0.81	0.77	0.73	0.6

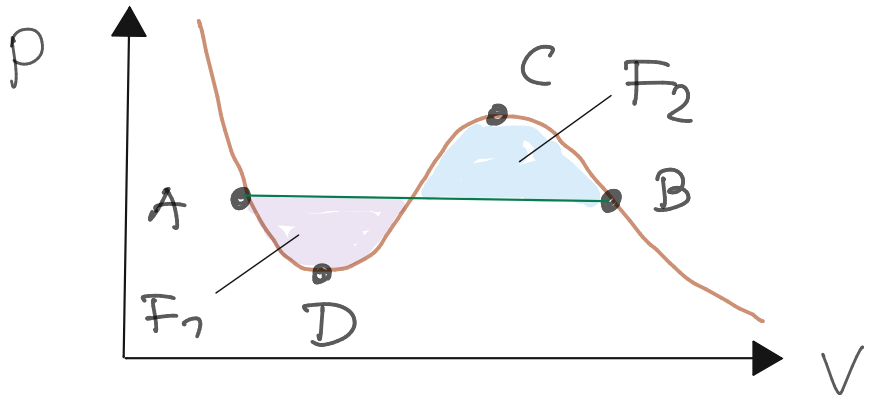
Im blau schraffierten Bereich gibt es Abschnitte mit $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ↯ zu Stabilitätsbedingung

Interpretation: Koexistenzbereich flüssiger und gasförmiger Phase. Das kann nicht durch vdW Gleichung (nimmt homogenes System an) beschrieben werden

Im Koexistenzbereich muß $p = p_0(T)$ d.h. unabhängig von V sein, siehe Gl. (94):

Maxwell Konstruktion

$p = f(T) \overset{!}{=} \text{konst}_V$ wo liegt Gerade?

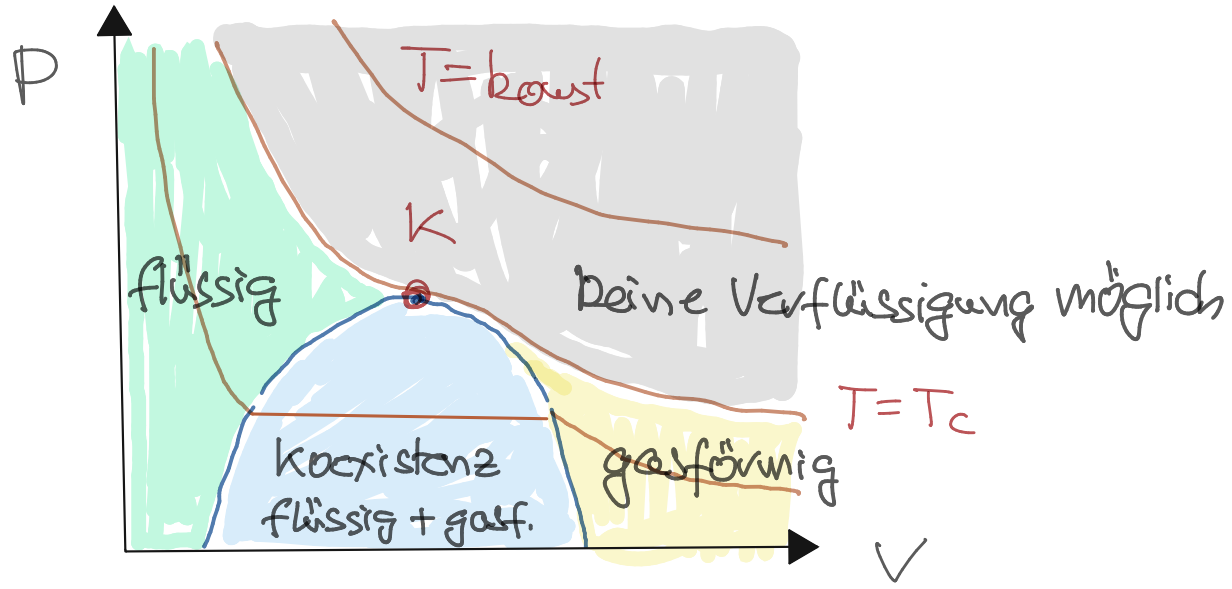


Es muß gelten, daß die Flächen F_1 und F_2 gleich sind. Sonst kann man einen isothermen Kreisprozeß konstruieren, der Arbeit leistet mit nur einem Wärmereservoir ↯ zu 2. HS

$A \to B \to C \to D$ oder $B \to A \to D \to C$

$$\Delta A = |F_1 - F_2| \overset{!}{=} 0$$

Interpretation des Phasendiagramms des vdW Gases:



Wie kann der Koexistenzbereich beschrieben werden?

V.3 Koexistenzbereich flüssig-gasförmig, Clausius Clayperon Gleichung

Im Koexistenzbereich Gas – Flüssigkeit

$$p = p_0(T) \qquad p_0 = ?$$

es gilt

$$\mu_{Fl}(T, p_0(T)) = \mu_G(T, p_0(T))$$

$$\Rightarrow$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{Fl}}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_{Fl}}{\partial p}\right)_T \frac{dp_0}{dT} = \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial p}\right)_T \frac{dp_0}{dT} \tag{98}$$

nun gilt

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

und Gibbs-Duhem $\quad G = \mu N$, damit

$$S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} \qquad V = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}$$

aus Gl. [98] $\Rightarrow$

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

latente Wärme — Wärme die entsteht / benötigt wird um Flüssigkeit vollständig in Gas zu überführen bzw. umgekehrt bei festem T

(100) $$Q_L = \Delta S \cdot T$$

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

Clausius Clayperon

oft gilt in guter Näherung $V_{Fl} \ll V_{Gas}$
d.h. $\Delta V \cong V_{Gas}$

(102) $$\frac{dp_0}{dT} = \frac{Q_L}{T V_{Gas}}$$

bestimmt Druck als Funktion von T im Koexistenzbereich

Weitere Eigenschaften des Systems im Koexistenzbereich

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

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

Im Koexistenzbereich divergiert die isotherme Kompressibilität

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$$ keine Krümmung im Übergangsbereich

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \infty$$ Knick bei $p = p_0(T)$

Koexistenzpunkt von Gas, Flüssigkeit und Festkörper: Tripelpunkt

(nicht durch vdW Gleichung darstellbar)

Hier 2 zusätzliche Gleichungen:

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

(103) Festlegung von p_{Trip} und T_{Trip}

VI. Mehrkomponentensysteme

VI.1 Verallgemeinerung der thdyn. Potentiale

Wir betrachten homogene Gemische aus n Stoffen ohne chemischen Reaktionen

Teilchenzahlen $N_1, N_2, \dots, N_n$

Damit

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

D.h. aus $\mu, N \longrightarrow \mu_j, N_j$

Def.:

$$\boxed{\mu_j \equiv -T\left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U,V,N_{e\neq j}}}$$

Fundamentalgleichung:

(105) $$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{1}{T}\sum_{j=1}^{n}\mu_j dN_j$$

Gibbs-Duham

$$G = \frac{\partial G}{\partial N}N = \mu N \Rightarrow \text{jetzt}$$

$$\boxed{G = \sum_{j=1}^{n}\mu_j N_j} \quad (106)$$

bzw. $G = U - TS + pV = \sum_{j=1}^{n} \mu_j N_j$

oder $U = TS - pV + \sum_{j=1}^{n} \mu_j N_j$

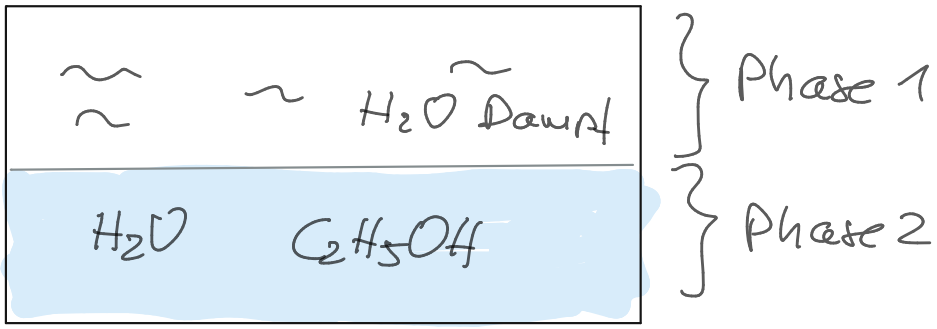
VI.2 Gibb'sche Phasenregel

Betrachten nun n Substanzen in r Phasen

Beispl:

S_1, V_1, U_1

S_2, V_2, U_2



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

$S = S_1 + S_2$

$U = U_1 + U_2$

$V = V_1 + V_2$

$N_j = N_{j1} + N_{j2}$

$j \hat{=}$ Index für Substanzen

Gleichgewichtsbedingung $\delta S = 0$

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

(107) $\quad \delta U_2 = \delta U - \delta U_1 = -\delta U_1$ etc

$$+ \sum_j \left(\frac{\partial S}{\partial N_{j1}} - \frac{\partial S}{\partial N_{j2}}\right)\delta N_{j1}$$

Da $\delta U_1, \delta V_1, \delta N_{j1}$ unabhängige Variationen sind folgt aus $\delta S = 0$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S}{\partial U_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2}$$

$$\boxed{T_1 \stackrel{!}{=} T_2} \quad (108)$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{\partial S}{\partial V_1} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S}{\partial V_2} = \frac{p_2}{T_2}$$

$$\boxed{p_1 \stackrel{!}{=} p_2} \quad (109)$$

$$-\frac{\mu_{j1}}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_{j1}} \stackrel{!}{=} \frac{\partial S_2}{\partial N_{j2}} = -\frac{\mu_{j2}}{T_2}$$

$$\boxed{\mu_{j1} \stackrel{!}{=} \mu_{j2}} \quad (110)$$

D.h. bei r Phasen und n Stoffen ist (110)

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \cdots = \mu_1^{(r)} \\ \mu_2^{(1)} &= \cdots = \mu_2^{(r)} \\ &\vdots \\ \mu_n^{(1)} &= \cdots = \mu_n^{(r)} \end{aligned}\right\} \; n(r-1) \text{ Bedingungen}$$

- Zahl der Freiheitsgrade (keine chem. Reaktionen!)

Konzentrationen

$$c_j^{(\varphi)} = \frac{N_j^{(\varphi)}}{N_j} \qquad (111)$$

φ - Phase
j - Substanz

N_j: Gesamtteilchenzahl in einer Phase

$$c_1^{(\varphi)}, c_2^{(\varphi)}, \dots c_{n-1}^{(\varphi)} \Rightarrow c_n^{(\varphi)} = 1 - c_1^{(\varphi)} - c_2^{(\varphi)} - \dots - c_{n-1}^{(\varphi)}$$

Freiheitsgrade:

$$p, T, \underbrace{c_1^{(1)} \dots c_{n-1}^{(1)}}_{\text{Phase 1}}, \underbrace{c_1^{(2)} \dots c_{n-1}^{(2)}}_{\text{Phase 2}}, \dots, \underbrace{c_1^{(r)} \dots c_{n-1}^{(r)}}_{\text{Phase } r}$$

$2 + (n-1)r$ Parameter

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

$$f = 2 + n - r \qquad (112)$$

Gibb'sche Phasenregel für Anzahl d. Freiheitsgrade

Beispiele • einkomponentige Systeme $n = 1$

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

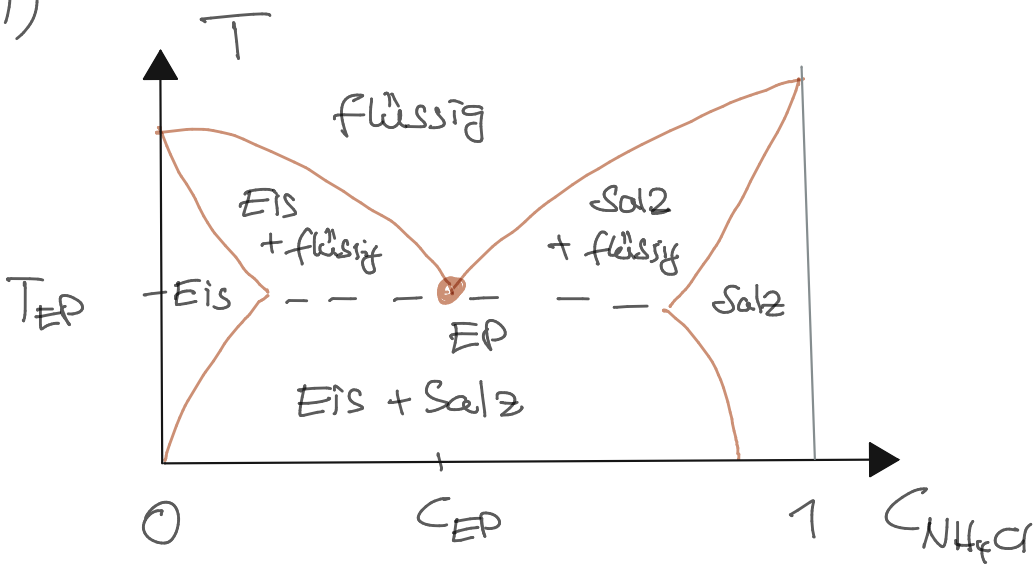
- Zweikomponentige Systeme $n=2$
  NH_4Cl , H_2O

- flüssige Phase $r=1$ $f=3$ p, T, c_{NH_4Cl}

- flüssige Phase $r=2$ $f=2$ p, T
  + Wasserdampf
  $c_{NH_4Cl} = f(p,T)$

- flüssige Phase $r=4$ $f=0$
  + Dampf
  + Eis (H_2O)
  + Salz (NH_4Cl)

"eutektischer Punkt" EP



VI.3 Chemische Reaktionen und Massenwirkungsgesetz *

Betrachten chemische Reaktionsgleichgewichte, z.B.

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

ν_j - stöchometrische Koeffizienten
(links positiv $\nu_j > 0$
rechts negativ $\nu_j < 0$)

A_j - Teilchenzahlen (H_2, O_2, H_2O)

es gilt
(113) $$\sum_{j=1}^{n} \nu_j A_j = 0$$

Fragen: (i) In welche Richtung verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht bei Änderung von Parametern ($p, T, c_j, \dots$)?

(ii) In welcher Konzentration liegen die Stoffe im Gleichgewicht vor?

- typische Bedingungen: p, T vorgegeben
- zur Vereinfachung: nur einphasige Systeme (Verallgemeinerung leicht möglich)

▶ wählen freie Enthalpie da $dp = dT = 0$

(114) $$dG = \sum_{j=1}^{n} \mu_j \, dN_j$$

Gleichgewicht $dG = 0$

(115) $$\sum_{j=1}^{n} \mu_j \, dN_j = 0$$

Nun gilt für Reaktion $dN_j = \nu_j \, dM$
dM Umsatz, d.h.

$$\left(\sum_{j=1}^{n} \mu_j \nu_j \right) dM = 0 \qquad \text{d.h.} \qquad \boxed{\sum_{j=1}^{n} \mu_j \nu_j = 0}$$

(116)

Da die chemischen Potentiale

$$\mu_j = \mu_j (p, T, c_k)$$

folgen Bedingungen an die c_k
$\Rightarrow$ Frage (ii)

▶ thermisches GG aber kein chemisches GG

$$\delta G \leq 0 \qquad (\text{im GG } \delta G = 0)$$

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

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

chemische Reaktion idealer Gase (verdünnter Lösungen)

(117) $$\mu_j = f_j (T) + k_B T \ln (c_j p)$$

$\Rightarrow$ mit Gl. (116)

$$\sum_{j=1}^{n} \nu_j \left[f_j(T) + k_B T \ln(c_j p) \right] = 0$$

bzw.

$$\sum_{j=1}^{n} \nu_j \ln c_j = -\frac{1}{k_B T} \sum_j \nu_j f_j(T) - \ln p \sum_j \nu_j$$

(118)

$$\stackrel{!}{=} \ln K(p,T)$$

Dies ist das sog. Massenwirkungsgesetz für die Konzentrationen im Gleichgewicht

(119)

$$\boxed{\prod_{j=1}^{n} c_j^{\nu_j} = K(p,T)}$$

Wir können darüberhinaus einige Aussagen über die Abhängigkeit der Reaktionskonstante $K(p,T)$ treffen.

Es gilt mit Gl. (118)

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

Mit $\quad pV = k_B T \sum_j N_j \quad$ und p, T fest

$$p \Delta V = k_B T \sum_j \Delta N_j \qquad \Delta N_j = \nu_j \Delta M$$

d.h.

$$-\frac{1}{p}\sum_j \nu_j = -\frac{\Delta V}{k_B T \Delta M}$$

Wählen

$\Delta M = L$ Loschmidtzahl

d.h. betrachten 1 Mol Stoffumsatz

(120)
$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = \frac{-\Delta V_0}{RT}}$$

ΔV_0: Volumenänderung bei 1 Mol Stoffumsatz

Dies erlaubt die Berechnung der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts bei Druckänderung

Analog kann man zeigen ...

(121)
$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_0}{RT^2}}$$

ΔH_0 Enthalpieänderung bei 1 Mol Stoffumsatz

Dies erlaubt die Berechnung der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts bei Temperaturänderung