

Vorlesung PC I Thermodynamik
Teil B: Thermodynamische Funktionen,
Berechnungen und mathematische Methoden

© Martin Quack, Jürgen Stohner

Sommer 2006

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorbemerkung	3
B.1. Thermodynamik und Funktionen von mehreren Variablen	4
B.2. Funktion von zwei Variablen, partielle Ableitungen und totale Differentiale	5
B.3. Grundgleichungen für extensive Zustandsfunktionen der Thermodynamik	7
B.4. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen	11
B.5. Das Chemische Potential	12
B.6. Phasengleichgewicht	14
B.7. Chemisches Gleichgewicht und "Reaktionsgrößen"	16
B.8. Reale Gase	22
B.9. Mischungen und Lösungen	33

Teil B: Thermodynamische Funktionen, Berechnungen und mathematische Methoden

Vorbemerkung

In Teil A (Kap. 1 bis 10) wurden die empirischen, physikalisch-chemischen Grundlagen und Grundgesetze erlernt und mit einfachsten mathematischen Methoden bearbeitet. Dies genügt für viele einfache, wichtige Anwendungen der Thermodynamik. Zur Herleitung exakter mathematischer Beziehungen zwischen den verschiedenen thermodynamischen Grössen benötigt man weitergehende Methoden. Hiermit kann man dann auch komplexere thermodynamische Probleme behandeln. Das ist das Ziel des folgenden Teils B der Vorlesung. Die praktische Bedeutung solcher weitergehender Rechnungen besteht darin, dass man oft aus bekannten gemessenen Grössen thermodynamischer Systeme neue, benötigte Grössen berechnen kann, ohne neue Experimente durchzuführen, oder dass man Experimente so planen kann, dass sehr einfache Messungen für die Ermittlung von komplexen Grössen genügen, deren direkte Messung sehr schwierig oder praktisch unmöglich wäre. Die folgenden Stichworte sollen als kompakte Sammlung wesentlicher Beziehungen und Formeln dienen. Sie sind kein Skript und kein Lehrbuch. Für ausführliche Darstellungen sei auf die im Verzeichnis zitierte Lehrbuchliteratur hingewiesen (z.B. Margenau Murphy Bd. 1 und Perrin für die Mathematik, Denbigh für die Thermodynamik).

B.1. Thermodynamik und Funktionen von mehreren Variablen

Die Zustände von thermodynamischen Systemen können in einem Zustandsraum betrachtet werden, der durch eine abhängige Variable (Funktion) als Funktion von F unabhängigen Variablen dargestellt wird, wobei F die Zahl der Freiheitsgrade ist. Die frei wählbaren Punkte im Raum der Dimension F legen den Zustand fest. Alle anderen Eigenschaften ergeben sich dann aus der Natur des thermodynamischen Systems. Als einfachstes Beispiel können wir die Darstellung des Volumens $V = f(p, T)$ eines reinen Gases mit den unabhängigen Variablen p, T wählen. Die Festlegung von p und T legt unter den betrachteten Bedingungen auch V fest. Man kann aber auch $p(V, T)$ oder $T(p, V)$ oder $U(V, T)$, $H(p, T)$, $G(p, T)$ oder $S(p, T)$ darstellen. Weiterhin könnte man auch $U(S, V)$, oder $S(U, V)$ oder $S(V, T)$ betrachten. Die Verwendung diverser mathematischer Beziehungen in der Thermodynamik (auch wesentlich komplexerer Systeme mit mehr Freiheitsgraden) läuft im Wesentlichen auf die Umrechnung zwischen diesen Darstellungen hinaus. Was man berechnet, hängt dann von der physikalisch-chemischen Problemstellung ab. Es sei hier bemerkt, dass prinzipiell Zustände in einem größeren "Raum" mit mehr als F Variablen betrachtet werden könnten, wenn mehrere Phasen ohne Gleichgewicht vorliegen. Wenn Gleichgewicht zwischen mehreren Phasen vorliegen soll, beschränkt die Gibbssche Phasenregel jedoch die möglichen Gleichgewichtszustände auf den erwähnten Unterraum. Die anderen Zustände sind nicht möglich (oder keine Gleichgewichtszustände). Eine wichtige Eigenschaft von Gleichgewichtszuständen besteht darin, dass sie nur durch Angabe der Werte der unabhängigen Variablen festgelegt sind, die Vorgeschichte oder der "Weg" dahin ist unwesentlich. Es geht also zunächst um die mathematischen Eigenschaften von solchen Funktionen mehrerer Variablen.

B.2. Funktion von zwei Variablen, partielle Ableitungen und totale Differentiale

Wir betrachten eine Funktion

$$z = F(x, y)$$

Gemäss der Graphik ist das eine Fläche in einem dreidimensionalen Raum.

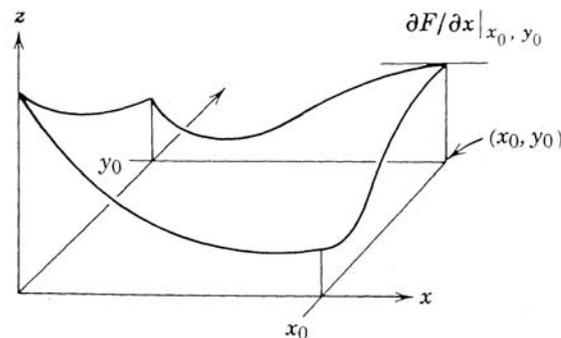


Bild B1: Eine Funktion von 2 Variablen.

Das betrifft zum Beispiel reine Phasen eines Stoffes. Wir definieren die partiellen Ableitungen nach x bei konstantem y

$$\left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad (1)$$

und nach y bei konstantem x

$$\left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (2)$$

In der Graphik ist $(\partial z / \partial x)_y$ beispielhaft als Steigung der Funktion $F(x, y_0)$ an der Stelle x_0, y_0 dargestellt. Nicht immer ist die Reihenfolge der Differentiationen unwesentlich (es gilt also mathematisch nicht immer)

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial y} \right) \right) = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F(x, y)}{\partial x} \right) \right) \quad (3)$$

Wenn jedoch die Funktionen und ihre Ableitungen stetig sind, gilt

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad (4)$$

Das gilt praktisch stets für die Funktionen der Thermodynamik und wird auch als Satz von Schwarz bezeichnet. Betrachtet man eine differentielle Änderung dz , so lässt diese sich nach der Taylorschen Entwicklung aus den unabhängigen Beiträgen der Änderungen dx und dy zusammensetzen, man nennt dies ein totales Differential.

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (5a)$$

$$= A(x, y) dx + B(x, y) dy \quad (5b)$$

mit den Funktionen

$$A(x, y) \stackrel{\text{def.}}{=} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad (6a)$$

$$B(x, y) \stackrel{\text{def.}}{=} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad (6b)$$

Gemäss Gl. (4) gilt

$$\left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial x} \right)_y \quad (7)$$

Diese allgemeine Beziehung findet in der Thermodynamik vielfältige Anwendung. Man spricht hier auch von einer Pfaffschen Form oder einem exakten Differential (mit Bezug zur Pfaffschen Differentialgleichung und dem Prinzip von Carathéodory, welches wir hier nicht weiter behandeln, siehe Literatur, z.B. Münster). Die Gültigkeit von Gl. (7) ist im übrigen eine notwendige und hinreichende Bedingung, dass Gl. (5) ein exaktes Differential ist. Wir werden weitere Beziehungen später angeben. Die Beziehungen lassen sich in offensichtlicher Weise auf Funktionen mehrerer Variablen verallgemeinern.

B.3. Grundgleichungen für extensive Zustandsfunktionen der Thermodynamik

Enthalpie:

$$H = U + pV \quad (8)$$

Helmholtzenergie (auch freie Energie):

$$A = U - TS \quad (9)$$

Gibbsenergie (auch freie Enthalpie, oder auch freie Energie, nach Gibbs)

$$G = U + pV - TS \quad (10a)$$

$$= H - TS \quad (10b)$$

$$= A + pV \quad (10c)$$

Totale Differentiale:

$$dU = T dS - p dV \quad (11)$$

Anmerkung: Nach dem ersten Hauptsatz ist auch $dU = \delta Q_{rev} + \delta W$, woraus sich (11) ergibt, unter den entsprechenden Voraussetzungen. Aus Gl. (8) erhält man mit der Produktregel:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (12a)$$

$$= TdS + Vdp \quad (12b)$$

((12b) ergibt sich mit Gl. (11)). Analog erhält man aus Gl. (9)

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (13a)$$

$$= TdS - pdV - TdS - SdT \quad (13b)$$

$$\text{Also: } dA = -SdT - pdV \quad (13c)$$

(für (13b) verwendet man Gl. (11)). Ebenfalls erhält man aus Gl. (10)

$$dG = dA + pdV + Vdp \quad (14a)$$

$$= -SdT + Vdp \quad (14b)$$

Aus Gl. (11) kann man eine Gleichung für dS erhalten

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV \quad (15a)$$

$$= \frac{1}{T}dH - \frac{V}{T}dp \quad (15b)$$

Betrachtet man die allgemeine Schreibweise der Differentiale, z.B.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (16)$$

so ergibt sich durch Koeffizientenvergleich

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (18)$$

Analog ergibt sich aus den Gleichungen für dH , dA , dG , dS :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (23)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T} \quad (27)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} \quad (28)$$

Man kann diese Gleichungen allgemein benutzen, um die Zustandsfunktionen durch Integration explizit zu erhalten (auch aus entsprechenden experimentellen Daten). Ein Beispiel, das wir schon im Kapitel 1 behandelt haben, ist

die Entropie

$$S(U) = S(U_0) + \int_{U_0}^U \frac{1}{T} dU \quad \text{bei } V = \text{const.} \quad (29)$$

Bei Kenntnis der Funktion $U(T)$ oder $T^{-1}(U)$ ergibt sich auch $S(T)$, soweit eindeutig definiert (ohne Phasenumwandlung). Anwendung des Schwarzschen Satzes (Gl. (4) und (7)) auf Gl. (13) und (14) ergibt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (31)$$

Die praktische Bedeutung von Gl. (31) liegt darin, dass man die Druckabhängigkeit der Entropie bei konstanter Temperatur durch Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\propto (\partial V/\partial T)_p$) eines Stoffes bei konstantem Druck erhalten kann. Das ist eine einfache "thermomechanische" Grösse. Überzeugen Sie sich, dass Sie durch Integration bei $T = \text{const.}$ aus Gl. (30) mit Hilfe der Idealgasgleichung die schon aus Teil A bekannte Volumenabhängigkeit der Entropie erhalten, sowie analog aus Gl. (31) die Druckabhängigkeit. Wärmekapazitäten sind weitere einfach messbare Grössen

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (32)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (33)$$

Setzt man in Gl. (15b) $p = \text{const.}$, ($dp = 0$), so ergibt sich durch Einsetzen

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (34)$$

ebenso mit (15a) und $V = \text{const}$

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (35)$$

Diese 35 Gleichungen bilden die Grundlage vieler nützlicher Rechnungen, wobei man sich Gl. (1-15) und (32-35) besonders einprägen sollte. Alle anderen und zahlreiche weitere lassen sich in sehr einfacher Weise hieraus erzeugen. Die hier angegebenen Grundgleichungen genügen, um praktisch alle

thermodynamischen Funktionen reiner Stoffe auf die Messung sehr einfacher Grössen zurückzuführen. Weitere Überlegungen sind bei der Betrachtung von Mischungen und chemischen Reaktionen notwendig, wie im folgenden Abschnitt zu zeigen ist. Als Ergänzung zu Gleichung (30-35) hätte man noch gerne die Volumen- und Druckabhängigkeit der inneren Energie und der Enthalpie. Hierzu gehen wir wie folgt vor. Wir schreiben zunächst das totale Differential dS als Funktion von dV und dT .

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT \quad (36a)$$

$$= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT \quad (36b)$$

wobei wir Gl. (30) und (35) verwendet haben, um (36b) zu erhalten. Nun setzen wir dS in Gl. (11) ein

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT \right] - p dV \quad (37a)$$

$$= \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV + C_V dT \quad (37b)$$

Also ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (38a)$$

$$= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (38b)$$

Gl (38a) gibt die Volumenabhängigkeit von U in Form einfach messbarer Grössen. Analog gehen wir für dH vor, mit

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \quad (39a)$$

$$= - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT \quad (39b)$$

Wir setzen dS in Gl. (12) ein

$$dH = T \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right] + V dp \quad (40a)$$

$$= \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp + C_p dT \quad (40b)$$

Also ist

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (41a)$$

$$= V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (41b)$$

Gl. (41a) gibt uns die Druckabhängigkeit der Enthalpie in Form einfach messbarer Größen. Durch Einsetzen der Idealgasgleichung kann man sich davon überzeugen, dass für ideale Gase U nicht von V , und H nicht von p abhängt. Allgemein erhalten wir aus den Gleichungen (30) - (41) die Temperatur-, Volumen- und Druckabhängigkeit der Grundfunktionen U , H , S in Form leicht experimentell bestimmbarer Größen für reine Stoffe und Einphasensysteme, woraus man dann die Funktionen A und G erzeugen kann. Die Gleichungen werden gelegentlich auch als Zusammenfassung der “thermodynamischen Zustandsgleichung” reiner Stoffe bezeichnet.

B.4. Allgemeine Gleichgewichtsbedingungen

Aus den Gleichungen für die Differentiale und dem 2. Hauptsatz ergeben sich nach dem in Teil A (Kap. 1 bis 10) für G ausführlich diskutierten Verfahren die Gleichgewichtsbedingungen thermodynamischer Systeme, mit den Randbedingungen verschiedener festgehaltener unabhängiger Variablen als Maximal- oder Minimalprinzip, sowie analog die Klassifizierung reversibler, irreversibler natürlicher, und unnatürlicher (unmöglicher) Prozesse. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

1. Die abhängige Variable nimmt im Gleichgewicht einen Maximalwert an.	
Abhängige Variable	Festgehaltene unabhängige Variablen "x,y=const"
S	U, V (oder H, P)
P	G, T (oder H, S)
2. Die abhängige Variable nimmt im Gleichgewicht einen Minimalwert an.	
Abhängige Variable	Festgehaltene unabhängige Variablen
G	P, T
A	V, T
H	P, S
U	V, S
V	U, S oder A, T
T	A, V oder G, P

B.5. Das Chemische Potential

Wir betrachten eine homogene Phase mit k verschiedenen Substanzen. Die innere Energie U wird nun zusätzlich zu S und V noch von den Stoffmengen n_i der Stoffe B_i abhängen. Wir können schreiben

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (42)$$

wobei in dieser Gleichung n_i kollektiv für alle Stoffe B_i konstant genommen wird, wenn an der partiellen Ableitung n_i steht, ausser wo explizit ein n_i durch $n_{j \neq i}$ ausgeschlossen wird. Für konstante Werte n_i gelten offenbar die

früheren Gleichungen, also

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T \quad (43)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} = -p \quad (44)$$

Wir definieren das chemische Potential μ_i nach Gl. (45)

$$\mu_i \stackrel{def.}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (45)$$

womit aus Gl. (44) Gl. (46) erhalten wird

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (46)$$

Diese Gleichung wird auch als Gibbssche Fundamentalgleichung bezeichnet. Wir addieren auf beiden Seiten $d(pV - TS)$, um einen analogen Ausdruck für dG zu erhalten, da wir normalerweise als Randbedingungen in der chemischen Thermodynamik $(p, T) = const$ bevorzugen, da

$$G = U + pV - TS \quad (\text{Gl.}(10))$$

wird gemäss der Produktregel der Differentialrechnung

$$dG = dU + d(pV - TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (47a)$$

$$= TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (47b)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (47c)$$

Allgemein gilt natürlich:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} dn_i \quad (47d)$$

Durch Koeffizientenvergleich in Gl. (41c) und Gl. (41d) folgt also insbesondere

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} \quad (48)$$

neben den schon in Gl. (23) und (24) gegebenen Ableitungen. Deshalb wird das chemische Potential μ_i auch häufig als partielle molare Gibbsenergie

bezeichnet. μ_i ist eine intensive Grösse wie p und T und ebenso wie eine Temperaturdifferenz ΔT als "Potential" für einen Wärmefluss zum Temperaturengleich betrachtet werden kann, wirkt das "chemische Potential" als Grundlage für einen Substanztransfer zum Konzentrationsausgleich bei Diffusion oder zur Gleichgewichtseinstellung bei einer chemischen Reaktion. Hierin liegt die grosse Bedeutung des chemischen Potentials für die Chemie. Völlig analog zur obigen Herleitung für dG lässt sich zeigen (Aufgabe!)

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (49)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (50)$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_{i=1}^k \frac{\mu_i}{T}dn_i \quad (51)$$

mit

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (52)$$

und

$$\frac{\mu_i}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_{j \neq i}} \quad (53)$$

Gl. (51) wird als Entropiedarstellung der Gibbsschen Fundamentalgleichung bezeichnet.

B.6. Phasengleichgewicht

Wir betrachten ein System mit einer Komponente aus zwei Phasen α und β bei der Randbedingung $p = const.$, $T = const.$ Die Gleichgewichtsbedingung ist, dass G ein Minimum hat, also

$$dG = 0 = dG^{(\alpha)} + dG^{(\beta)} \quad (54)$$

wobei

$$G = G^{(\alpha)} + G^{(\beta)} \quad (55)$$

Das Gesamtsystem sei geschlossen (ohne Stofftransfer nach aussen), aber jede Phase für sich sei ein offenes System, es ist also Stofftransfer zwischen den Phasen zur Gleichgewichtseinstellung möglich. Wegen $dp = 0$, $dT = 0$ gilt offenbar

$$dG = \mu^{(\alpha)} dn^{(\alpha)} + \mu^{(\beta)} dn^{(\beta)} = 0 \quad (56)$$

mit

$$dn^{(\alpha)} = -dn^{(\beta)} \quad (57)$$

da $dn^{(\alpha)} + dn^{(\beta)} = 0$ nach unserer Voraussetzung. Also ist

$$\mu^{(\alpha)} dn^{(\alpha)} - \mu^{(\beta)} dn^{(\alpha)} = 0 \quad (58)$$

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \quad (59)$$

Die Gleichgewichtsbedingung ist also, dass das chemische Potential des Stoffes in beiden Phasen gleich ist. Dies lässt sich offenbar auf k Stoffe erweitern, wobei für jeden Stoff B_i gilt

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (60)$$

Wenn mehr als zwei Phasen im Gleichgewicht vorliegen, muss offenbar ebenfalls gelten

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\gamma)} = \dots \quad (61)$$

Die Gleichgewichtsbedingung Gl. (61) erlaubt uns ein einfaches Verständnis der Phasenregel. Die Zahl unabhängiger intensiver Variablen ohne irgendwelche zusätzlichen Bedingungen wäre für K Komponenten (unabhängige Stoffe oder Molekülarten) durch $2 = (p, T)$ plus die Anzahl von Molenbrüchen x_i (Konzentrationen) der Stoffe in jeder Phase gegeben, also $P(K - 1)$ für p Phasen, da nur $K - 1$ Molenbrüche x_i frei wählbar sind und ein Molenbruch durch die Bedingung $\sum x_i = 1$ festgelegt wird. Die Totalzahl Z der Variablen wäre also

$$Z = P(K - 1) + 2 \quad (62)$$

Diese sind jedoch nicht alle unabhängig, frei wählbar, da es insgesamt $K(P - 1)$ algebraische Gleichungen vom Typ der Gl. (60) gibt, die es uns erlauben, einen Teil der Variablen aus den anderen zu berechnen. Die verbleibende Zahl der frei wählbaren Variablen ist dann

$$F = Z - K(P - 1) \quad (63a)$$

$$= P(K - 1) + 2 - K(P - 1) \quad (63b)$$

$$= K + 2 - P \quad (63c)$$

oder

$$F + P = K + 2 \quad (63d)$$

Sofern alle Stoffmengen unabhängig variabel sind, sind die hier einzusetzenden Zahlen der Komponenten K gerade die Zahlen der Molekülarten. Sofern jedoch Gleichgewichte zwischen diesen Stoffen die relativen Konzentrationen festlegen, würde für jede linear unabhängige Gleichgewichtsreaktion die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante die Zahl der Freiheitsgrade um 1

erniedrigen. Man müsste also die Zahl R solcher Gleichgewichte auf der rechten Seite abziehen. Es hat sich aber eingebürgert, die *Zahl der Komponenten* K so zu definieren, dass diese Bedingung berücksichtigt wird, also

$$K = N - R \quad (64)$$

wobei N die Gesamtzahl der Stoffe oder Molekülarten ist. Hierbei kommt es allerdings darauf an, dass sich ein Gleichgewicht zwischen mehreren Stoffen wirklich einstellt. Wenn man also das System $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ betrachtet, so besteht dies aus drei Komponenten, wenn sich in der Gasmischung das Gleichgewicht zwischen H_2 , O_2 und H_2O *nicht* einstellt, aber nur aus zwei Komponenten, wenn man mit einem Katalysator (z.B. Pt) für Gleichgewichtseinstellung gemäss



sorgt. Umgekehrt ist für reines flüssiges Wasser die Zahl der Komponenten stets eins, unabhängig davon, wie viele verschiedene Teilchen man hier annimmt (z.B. H^+ , H_3O^+ , OH^- , H_5O_2^+ , $(\text{H}_2\text{O})_2$, ...), sofern nur alle diese Teilchen im Gleichgewicht stehen, da man für jedes zusätzlich eingeführte Teilchen (Molekül, Ion, ...) eine zusätzliche Reaktionsgleichung erhält. **Anwendungsbeispiele** für die Herleitung thermodynamischer Beziehungen bei Phasengleichgewichten reiner Stoffe: Clausius-Clapeyron-Gleichung, Plancksche Gleichung (Denbigh Kap. 6.2 – 6.4)

B.7. Chemisches Gleichgewicht und “Reaktionsgrössen”

Wir betrachten gemäss Kap. 0 eine chemische Reaktion der allgemeinen Form

$$0 = \sum \nu_i B_i \quad (66a)$$

oder

$$-\nu_1 B_1 - \nu_2 B_2 - \nu_3 B_3 \dots = \nu_n B_n + \nu_{n+1} B_{n+1} \dots \quad (66b)$$

oder

$$|\nu_1| B_1 + |\nu_2| B_2 + |\nu_3| B_3 \dots = \nu_n B_n + \nu_{n+1} B_{n+1} + \dots \quad (66c)$$

Hierbei werden die Reaktanden auf die linke, die Produkte auf die rechte Gleichungsseite geschrieben. Die ν_i sind positiv für Produkte, negativ für Reaktanden. Die Reaktionslaufzahl ξ nach de Donder erlaubt es uns, den

Reaktionsfortschritt unabhängig vom betrachteten Stoff zu formulieren (siehe Kap. 0):

$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i} \quad (67)$$

mit n_i als Stoffmenge für B_i und n_{i0} als Stoffmenge von B_i zu Beginn der Reaktion (mit $\xi = 0$). Es gilt offenbar

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (68)$$

wobei ξ und $d\xi$ nicht mehr vom betrachteten Stoff B_i abhängen. Hiermit erhalten wir aus Gl. (47):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi \quad (69a)$$

$$= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi \quad (69b)$$

Koeffizientenvergleich in Gl. (69) ergibt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^{i=k} \nu_i \mu_i \quad (70)$$

Diese Grösse hat noch eine naheliegende Interpretation: Es ist die Differenz der chemischen Potentiale μ_i oder der partiellen molaren Gibbsenergien der Produkte minus der entsprechenden Grössen der Reaktanden für einen Formelumsatz. Man schreibt auch

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^{i=k} \nu_i \mu_i \quad (71)$$

Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei um eine intensive Grösse handelt (die μ_i sind ebenfalls intensive Grössen). Anschaulich entspricht $\Delta_r G$ der Änderung der Gibbsenergie des Systems, wenn die Reaktion bei hypothetisch konstant gehaltener Zusammensetzung um einen Formelumsatz fortschreitet ($\Delta\xi = 1$ mol). Man kann Δ_r als Abkürzung der Schreibweise eines Differentialoperators auffassen

$$\Delta_r \equiv \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \right)_{p,T} \quad (72)$$

Nach de Donder nennt man das negative ($-\Delta_r G$) auch Affinität der Reaktion. Gemäss den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen läuft bei $(p, T) = \text{const.}$ eine Reaktion spontan für negatives

$$\Delta_r G < 0$$

(positive Affinität) ab und Gleichgewicht herrscht, wenn

$$\Delta_r G = 0$$

($\Delta_r G > 0$ entspricht einem unnatürlichen Prozess). Aus den gemischten Ableitungen in Gl. (69) erhalten wir folgende Beziehungen für die partielle molare Reaktionsentropie $\Delta_r S$ und das partielle molare Reaktionsvolumen $\Delta_r V$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \xi} = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi \partial T} \quad (73)$$

also

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_{p, \xi} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{p, T} \equiv -\Delta_r S \quad (74)$$

ebenso

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial p} \right)_{T, \xi} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_r V \quad (75)$$

Allgemein definiert man beliebige Reaktionsgrößen $\Delta_r X$ ($X = U, H, A$ etc.)

$$\left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \Delta_r X \quad (76)$$

Weitere nützliche Beziehungen ergeben sich für $\Delta_r H$ und $\Delta_r U$ aus den Grundgleichungen. Wir schreiben zunächst

$$A = U - TS = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (77)$$

und analog

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} \quad (78)$$

$$\frac{A}{T} = \frac{U}{T} + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (79)$$

$$\frac{\partial(A/T)}{\partial p} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) + A \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial T} \quad (80a)$$

$$= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} - \frac{A}{T^2} \quad (80b)$$

Dividiert man Gl. (79) durch T und setzt A/T^2 in Gl. (80b) ein, so erhält man

$$\frac{\partial(A/T)}{\partial T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} - \frac{U}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial(A)}{\partial T} \right)_{V, n_i} \quad (81a)$$

$$= -\frac{U}{T^2} \quad (81b)$$

Völlig analog erhält man aus Gl. (78)

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -\frac{H}{T^2} \quad (82)$$

Gl. (81) und (82) werden auch als Gibbs-Helmholtz-Gleichungen bezeichnet. Differenziert man partiell nach $\partial\xi$, so erhält man nach Vertauschen der Reihenfolge der Differentiation

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right)_{p, \xi} = -\frac{\Delta_r H}{T^2} \quad (83)$$

Verwendet man weiterhin

$$\frac{d\frac{1}{T}}{dT} = -\frac{1}{T^2} \quad (84)$$

so findet man

$$\left(\frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial(1/T)} \right)_{p, \xi} = \Delta_r H \quad (85)$$

Alle Gleichungen können völlig analog auch für die chemischen Potentiale der betreffenden Stoffe im Standardzustand eingesetzt werden, wobei dies dann den molaren Gibbsenergien der betreffenden Stoffe in ihrem jeweiligen Standardzustand entspricht. Schreibt man $K \equiv K_a \equiv K_p \equiv K_f$ unter den jeweils zutreffenden Randbedingungen für die Gleichgewichtskonstanten K (Kap. 6), so findet man

$$\Delta_r G^\ominus = \sum \nu_i \mu_i^\ominus$$

wobei z.B. für ideale Gase gilt

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(p_i/p^\ominus) \quad (86)$$

mit den Partialdrücken p_i und dem Standarddruck p^\ominus oder allgemeiner

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i \quad (87)$$

mit den Aktivitäten a_i , oder schliesslich für reale Gase mit den Fugazitäten f_i

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln f_i \quad (88)$$

Es gilt also wiederum

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K \quad (89)$$

mit der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (90)$$

Aus Gl. (85) folgt hiermit die van't Hoff-Gleichung

$$\frac{\partial \ln K(T)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\ominus(T)}{R} \quad (91)$$

wobei wir explizit zum Ausdruck gebracht haben, dass diese Gleichung thermodynamisch exakt mit temperaturabhängigem $\Delta_r H^\ominus(T)$ gilt. Man kann die van't Hoff-Gleichung auch durch explizite Ableitung des Ausdruckes für $\ln K$ herleiten

$$\ln K = -\Delta_r G^\ominus / RT = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R} \quad (92)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R} \right) \quad (93a)$$

$$= -\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta_r H^\ominus}{\partial T} + \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \Delta_r S^\ominus}{\partial T} \quad (93b)$$

Schreibt man nun $\Delta_r = \partial/\partial\xi$ und vertauscht die Reihenfolge der partiellen Ableitungen, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln K}{\partial T} &= -\frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial H^\ominus}{\partial T} \right) + \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial S^\ominus}{\partial T} \right) \\ &= -\frac{1}{RT} \Delta_r C_p^\ominus + \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} + \frac{1}{RT} \Delta_r C_p^\ominus \\ &= \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2} \end{aligned} \quad (94)$$

Substitution von dT durch $d(1/T)$ ergibt Gl. (91). Man sieht in Gl. (94), dass sich die Beiträge der Temperaturabhängigkeiten der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie gerade kompensieren, so das es den Anschein hat, als

könnte man Gl. (92) mit konstantem $\Delta_r H^\ominus$ und $\Delta_r S^\ominus$ nach T differenzieren und das richtige Ergebnis erhalten, was aber nur durch die Kompensation zustande kommt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie wird auch als Kirchhoffsche Gleichung bezeichnet (Gl. (95))

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H^\ominus}{\partial T}\right)_{p,\xi} = \left(\frac{\partial C_p^\ominus}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \Delta_r C_p^\ominus = \sum_i \nu_i C_{p,i}^\ominus \quad (95)$$

mit den Molwärmern $C_{p,i}^\ominus$ der Stoffe in ihrem Standardzustand. Ebenso hat man für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsentropie explizit

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta_r S^\ominus}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial S^\ominus}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{C_p^\ominus}{T}\right)\right)_{p,T} \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p^\ominus}{\partial \xi}\right) = \frac{1}{T} \Delta_r C_p^\ominus \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial_r \Delta H^\ominus}{\partial T}\right)_{p,\xi} \end{aligned} \quad (96)$$

wobei wir diese Beziehung schon in Gl. (94) verwendet haben. Eine völlig analoge Vorgehensweise kann man verwenden, um die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bei konstanter Temperatur zu ermitteln, sowie die Druckabhängigkeit weiterer Reaktionsgrößen (man gehe von der allgemeinen Gleichung (69) aus und führe dies als Übung durch).

B.8. Reale Gase

Ein ideales Gas ist dadurch gekennzeichnet, dass es keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen gibt. Es gilt die Zustandsgleichung für ein ideales Gas

$$pV = nRT \quad (97a)$$

$$pV_m = RT \quad (97b)$$

die den Druck p , das Molvolumen $V_m = V/n$ und die Temperatur T miteinander verknüpft. Für reale Gase ist dagegen die Näherung, dass keine Wechselwirkungen zwischen Molekülen wirksam sind, oft nicht sehr brauchbar. Wenn die Moleküle nahe beisammen sind, werden anziehende und abstoßende Kräfte wirksam. Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind daher besonders bedeutsam bei hohen Drücken bzw. kleinen Molvolumina, denn dann sind ja die Moleküle besonders nahe beisammen. Ein Maß für das Abweichen vom Idealgasverhalten ist der **Kompressibilitätsfaktor** Z

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (98)$$

der für ein ideales Gas genau 1 beträgt.

8.1. Zustandsgleichungen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, ausgehend von der Zustandsgleichung eines idealen Gases ein reales Gas durch Korrekturterme zu beschreiben. Eine besonders einfache Formel ist

$$p(V_m - B) = RT \quad (99)$$

wobei das B im Allgemeinen noch von der Temperatur abhängt. Die **Van-der-Waals-Gleichung**, die schon früher behandelt wurde, benutzt 2 Korrekturkonstanten a und b :

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (100)$$

Die **Virialgleichungen** stellen die Korrektur zum Idealgasverhalten als eine Reihenentwicklung in p oder V_m dar:

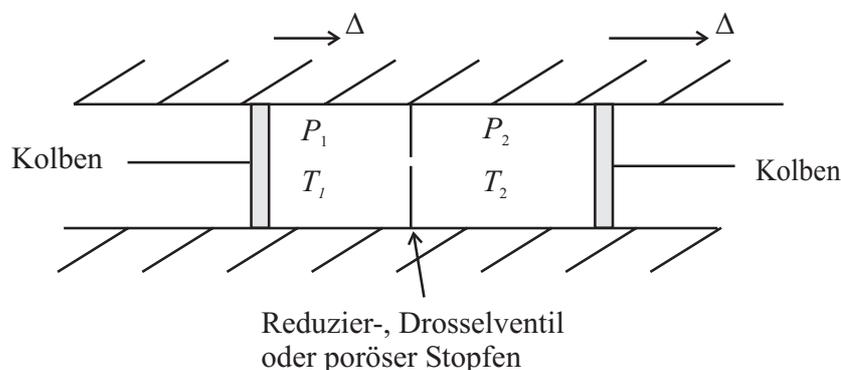
$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad \text{oder} \quad (101a)$$

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right) \quad (101b)$$

Dabei ist der erste Summand in der Klammer "1" der sogenannte 1. Virialkoeffizient, B der 2. Virialkoeffizient, C der 3. Virialkoeffizient usw. B , C , und die höheren Virialkoeffizienten hängen von der Temperatur T ab. Sie sind für verschiedene Gase in Tabellenwerken aufgeführt (z.B. "Handbook of Chemistry and Physics", siehe Literaturverzeichnis).

8.2. Der Joule-Thomson-Effekt

Im Joule-Thomson-Experiment wird ein Gas in einem Reservoir unter hohem Druck p_1 und Temperatur T_1 über ein Druckreduzierventil oder einfach durch eine porösen Stopfen adiabatisch in ein zweites Reservoir mit reduziertem Druck p_2 und Temperatur T_2 expandiert. Das Experiment ist in folgender Skizze angedeutet



Die Expansion im Joule-Thomson-Experiment erfolgt isenthalpisch, also unter der Bedingung konstanter Enthalpie, wie folgende Überlegung zeigt: Während eines Kolbenhubs Δ (siehe Skizze) verringert sich in der linken Abteilung das Volumen von V_1 auf 0. Dabei wird die Arbeit $W' = +p_1V_1$ am System verrichtet (Druck-Volumenarbeit). In der rechten Abteilung nimmt das Volumen von 0 auf V_2 zu, wobei die Arbeit $W'' = -p_2V_2$ frei wird. Insgesamt ist also die verrichtete Arbeit $W = p_1V_1 - p_2V_2$. Da die Expansion adiabatisch sein soll, ist $Q = 0$ und die Änderung der inneren Energie ist nach dem 1. Hauptsatz durch $\Delta U = W$ gegeben. Es gilt also

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2 \quad (102a)$$

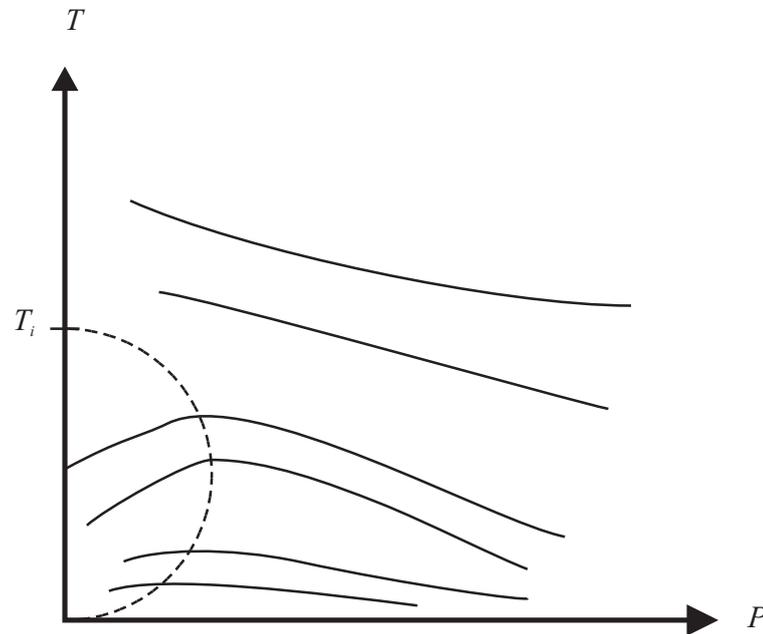
$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \quad (102b)$$

$$H_1 = H_2 \quad (\text{denn } H = U + pV) \quad (102c)$$

Diese adiabatische Expansion ist also isenthalpisch. Für reale Gase findet man oft, dass $T_2 \neq T_1$ ist, oft, aber nicht immer ist $T_2 < T_1$. Wie sehr sich die Temperatur bei der Druckänderung unter isenthalpen Bedingungen ändert, wird durch den **Joule-Thomson-Koeffizient** μ_{JT} beschrieben (zur Unterscheidung vom chemischen Potential mit dem dem Index JT versehen):

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (103)$$

Wenn $\mu_{JT} > 0$ ist, hat man eine Abkühlung bei der isenthalpen, adiabatischen Expansion. Typische "Isenthalpen" (Kurven im T, p Zustandsdiagramm gleicher Enthalpie) sind in folgender Skizze angedeutet. Links im

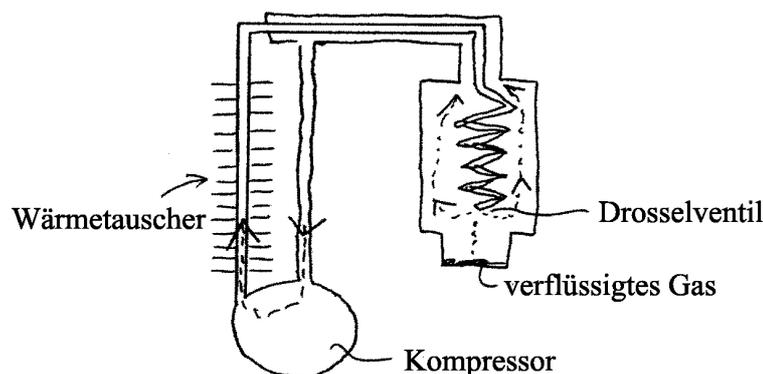


gestrichelten Bereich ist die Steigung μ_{JT} der Isenthalpen positiv, hier findet also eine Abkühlung statt. Man kann die Expansion als Kühlvorrichtung nutzen. Ausserhalb des gestrichelten Bereiches ist keine Abkühlung möglich, anstelle eines Kühlaggregates hätte man nur eine (teure) Heizung vorliegen! Oberhalb T_i , der oberen Inversionstemperatur, ist prinzipiell in keinem Druckbereich eine Kühlung möglich. Für Stickstoff ist T_i z.B. 350°C , und für Wasserstoff H_2 -78°C . Statt $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$ ist in der Regel $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$ einfacher und genauer messbar. Im Experiment baut man dazu eine Heizung in die

rechte Seite des Aufbaus ein (siehe Skizze), so dass T konstant bleibt, $T_2 = T_1$. ΔH ist dabei die dazu nötige elektrische Heizleistung, und Δp ist der ebenfalls leicht messbare Druckunterschied zwischen der linken und der rechten Seite. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \simeq \Delta H/\Delta p$ nennt man den **“isothermen Joule-Thomson-Koeffizient”**. Aus einer Anwendung der mathematischen Zyklenregel (siehe unten) findet man den Zusammenhang

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (104)$$

Für ein ideales Gas ist $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \equiv 0$, da $H = U + pV_m = U + RT$ gilt und die innere Energie U eines idealen Gases nicht vom Druck abhängt. Für ein ideales Gas beobachtet man daher **keine** Temperaturveränderung bei dem Joule-Thomson-Experiment. Achtung: Der Joule-Thomson-Effekt ist nicht mit der gewöhnlichen, einfachen adiabatischen Expansion zu verwechseln! Bei einer solchen Expansion kühlen sich auch ideale Gase ab, denn das System verrichtet dann Volumenarbeit an der Umgebung, wobei die innere Energie U verringert wird. Selbstverständlich kann man auch eine solche Anordnung als Kühlvorrichtung benutzen. Eine weitverbreitete Anwendung des Joule-Thomson-Effektes ist die Gasverflüssigung in einem Linde-Kühlaggregat. Durch schrittweise Abkühlung mit Hilfe des Joule-Thomson-Effektes wird das Gas schliesslich zum Taupunkt abgekühlt und verflüssigt. Der Aufbau ist in der folgenden Skizze angedeutet:



Luft oder Stickstoff kann man auf diese Weise ausgehend von Zimmertemperatur abkühlen und schliesslich verflüssigen. Will man dagegen Wasserstoff verflüssigen, so muss man bei Anwendung dieses Verfahrens zuerst unter die Inversionstemperatur $T_i = -78^\circ\text{C}$ abkühlen, was mit flüssigem Stickstoff

geschehen kann. Sodann kann man H_2 alleine mit Hilfe des Joule-Thomson-Effektes kühlen. Alternativ kann man ein System bauen, bei welchem die Expansion unter Verrichtung von Arbeit erfolgt.

8.3. Einige Rechenrezepte zum Variablenwechsel

Oft ist eine gewünschte Variable nicht oder nur schlecht zugänglich und man möchte deshalb eine thermodynamische Größe mit einer leichter messbaren Variablen ausdrücken. Dafür sind folgende 2 Regeln zum Variablenwechsel nützlich: **Regel 1** Regel 1 soll gleich an einem Beispiel erläutert werden. Gegeben sei z.B. die innere Energie als Funktion von Temperatur und Volumen, $U = U(T, V)$. Das totale Differential ist dann

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (105)$$

Nun sind $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ und $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ leicht messbar, gesucht sei aber $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$. Den Zusammenhang zwischen den beiden Ableitungen findet man, indem man Gl. (105) formal mit $\left(\frac{1}{\partial T}\right)_p$ auf beiden Seiten multipliziert. Aus Gl. (105) wird somit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (106)$$

womit der gesuchte Zusammenhang hergeleitet wurde. **Regel 2 “Zyklusregel”**: Gegeben sei $z(x, y)$. Das totale Differential dieser Funktion ist dann

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \quad (107)$$

Wird diese Gleichung mit $\frac{1}{\partial x}$ bei konstantem z formal multipliziert, also $\times \left(\frac{1}{\partial x}\right)_z$, erhält man

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (108a)$$

Die 0 rührt daher, dass ja z konstant sein soll ($dz = 0$). Dieses Ergebnis kann man noch umformen zu

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \quad (108b)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (108c)$$

Man beachte die zyklische Anordnung der Variablen x , y und z , woher dann auch der Name ‘‘Zyklusregel’’ rührt. Eine Anwendung der Zyklusregel hatten wir beim Joule-Thomson-Effekt kennengelernt: $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ ist gesucht, aber $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ ist besser messbar. Die Zyklusregel gibt den Zusammenhang zwischen den beiden Ableitungen:

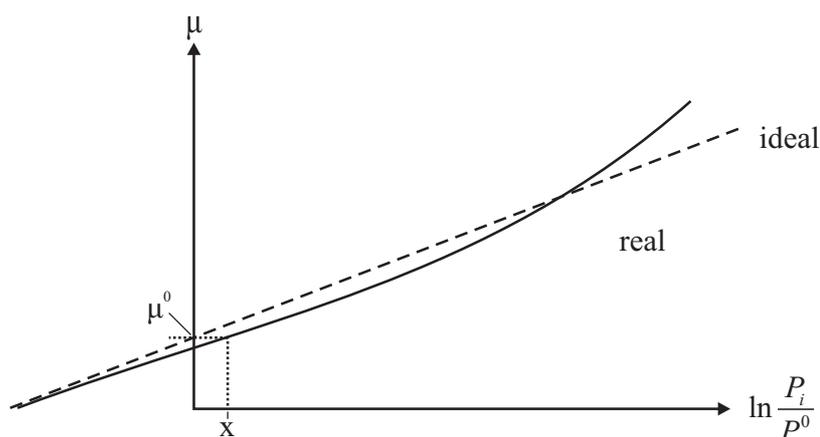
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (109)$$

$$\text{bzw. } \mu_{JT} = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (110)$$

mit $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

8.4. Chemisches Potential und Fugazität realer Gase

Ein typischer Verlauf des chemischen Potentials μ eines idealen Gases (gestrichelte Gerade) und eines realen Gases (durchgezogene Linie) ist im folgenden Bild skizziert:



Für ein ideales Gas gilt:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right) \quad (111a)$$

Dabei bezeichnet das hochgestellte Zeichen “ \ominus ” den Standarddruck, gewöhnlich 1 bar. Bei konstanter Temperatur ist das chemische Potential μ eines idealen Gases also proportional zum Logarithmus des dimensionslosen Druckes p_i/p^\ominus (siehe gestrichelte Gerade in der Skizze). Man kann Gl. (111a) als Definition für die thermodynamische Zustandsgleichung eines reinen, idealen Gases i nehmen und dann zeigen, dass die gewöhnliche Zustandsgleichung des idealen Gases folgt. Es gilt nämlich

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = v_i \quad (111b)$$

wobei v_i das Molvolumen des reinen Gases ist, was hier identisch mit dem partiellen Molvolumen ist. Weiterhin gilt nach Gl. (111a)

$$\frac{\partial \mu_i(p, T)}{\partial p_i} = RT \frac{\partial \ln p_i}{\partial p_i} = RT/p_i \quad (111c)$$

Also ist

$$v_i = RT/p_i \quad (111d)$$

oder nach Multiplikation mit der Stoffmenge n_i des Gases i

$$V = n_i v_i = nRT/p_i \quad (111e)$$

was der gewöhnlichen Zustandsgleichung des idealen Gases entspricht. Bei realen Gasen findet man dagegen Abweichungen von dieser idealen Geraden: Bei tiefen Drücken p_i hat man nahezu ideales Verhalten, bei höheren Drücken machen sich aber molekulare Wechselwirkungen bemerkbar, die zu Abweichungen führen (siehe durchgezogene Linie in der Skizze). Das chemische Potential eines realen Gases wird durch Gl. (112) beschrieben,

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln \frac{\gamma_i p_i}{p^\ominus} \quad (112)$$

wobei γ_i der “Fugazitätskoeffizient” ist, er ist abhängig von der Temperatur, vom Druck und der Zusammensetzung, also $\gamma_i(T, p_1, p_2, \dots)$. Man führt nun die Grösse

$$f_i = \gamma_i \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (113)$$

ein. f_i ist die Fugazität, sie ist gewissermassen der effektive, reduzierte, wirk-same Druck des realen Gases. Wenn f_i wie hier in Gl. (113) gegeben ist, hat die Fugazität keine Einheit. Oft wird sie aber über $f'_i = \gamma_i p_i$ definiert, wobei sie dann eine Einheit mit der Dimension des Druckes p hat. Damit ist also:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\ominus(T) + RT \ln f_i \quad (114a)$$

$$\lim_{p_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \text{ bzw. } \lim_{p_i \rightarrow 0} f_i = \frac{p_i}{p^\ominus} \quad (114b)$$

Die Gleichung (114a) kann man auch als Definition der Fugazität auf der Grundlage des chemischen Potentials auffassen. Wenn man μ_i gegen $\ln f_i$ aufträgt, erhält man nach Gl. (114a) eine Gerade für ein reales Gas, ähnlich wie bei der Auftragung von μ_i gegen $\ln \frac{p_i}{p^\ominus}$ für ein ideales Gas. Anders ausgedrückt ist der Standardzustand eines Gases zu μ_i^\ominus ein hypothetischer Zustand, wo $p = p^\ominus$ und $\gamma = 1$ gilt, also der hypothetische Zustand, wo das Gas bei 1 bar Druck vorliegt und gleichzeitig ideales Verhalten zeigt (mit $\gamma = 1$). **Achtung:** μ_i^\ominus in Gl. (114a) ist das Standardpotential für den wirksamen Druck entsprechend der Fugazität $f = 1$ (oder $f' = 1$ bar): Das ist **nicht** der tatsächliche Druck $p^\ominus = 1$ bar, sondern in der Regel etwas höher (Punkt x in der Skizze).

Beispiel für die Fugazität eines realen Gases: Stickstoff N_2 , bei 273 K ($p^\ominus = 1$ bar)

p/p^\ominus	f	γ
1	0.999	0.999
100	96.8	0.968
400	405	1.012
1000	2092	2.092

Man erkennt, dass für kleine Drücke (≤ 1 bar) die Fugazität praktisch mit dem Druck p übereinstimmt. Bei mittleren Drücken ist $p/p^\ominus > f$, denn der effektiv wirksame Druck ist kleiner als beim idealen Gas, da hier anziehende intermolekulare Kräfte überwiegen. Bei sehr hohen Drücken ist schliesslich $p/p^\ominus < f$, denn da hier abstossende intermolekulare Kräfte überwiegen, ist der wirksame Druck grösser. Die Erfahrung zeigt, dass die Fugazitäten reiner Gase (nicht Mischungen) als Funktion der reduzierten Temperatur

$$T_{red} = \frac{T}{T_{kritisch}}$$

und des reduzierten Druckes

$$p_{red} = \frac{p}{p_{kritisch}}$$

für die meisten realen Gase näherungsweise gleich sind. Wenn man in der Thermodynamik eine Beziehung für ein ideales Gas hergeleitet hat, kann man in der Regel diese Beziehung auch für reale Gase verwenden, wenn man die entsprechenden Partialdrücke p_i in dieser Beziehung durch die Fugazitäten f_i ersetzt. Die Gleichgewichtskonstante K_p ist z.B. für ideale Gase

$$K_p = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} \quad (115a)$$

und entsprechend für reale Gase

$$K = \prod_i f_i^{\nu_i} \quad (115b)$$

wobei die ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten sind.

8.5. Zusammenhang zwischen f_i und p_i

Die Fugazitäten f_i kann man gut experimentell oder theoretisch mit Hilfe der Messung des Molvolumens V_m als Funktion des Druckes bestimmen, was hier hergeleitet werden soll: Für ein reines Gas (keine Mischung) gilt,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m$$

denn

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

und

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

Diese Beziehungen wurden schon früher hergeleitet; der Index m bezeichnet molare Größen. Also gilt für eine konstante Temperatur

$$d\mu = V_m dp \quad (T = \text{const.}) \quad (116a)$$

Es gilt aber auch (siehe oben, Gl. (114a))

$$d\mu = RT d \ln f \quad (T = \text{const.}) \quad (116b)$$

Gleichsetzen gibt

$$V_m dp = RT d \ln f \quad (116c)$$

$-RTd \ln(p/p^\ominus)$ auf beiden Seiten abgezogen gibt dann

$$V_m dp - RT d \ln(p/p^\ominus) = RT d \ln\left(\frac{f}{p/p^\ominus}\right) \quad (116d)$$

unter Berücksichtigung von $\ln\left(\frac{f}{p/p^\ominus}\right) = \ln f - \ln(p/p^\ominus)$. Mit $d \ln(p/p^\ominus) = \frac{dp}{p}$ erhalten wir

$$\left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp = d \ln\left(\frac{f}{p/p^\ominus}\right) \quad (116e)$$

Gl. (116e) von 0 bis p' integriert, gibt uns nun schliesslich die gewünschte Fugazität f und den Fugazitätskoeffizienten γ bei dem Druck p'

$$\ln \gamma = \ln\left(\frac{f}{p'/p^\ominus}\right) = \int_0^{p'} \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p}\right) dp = \int_0^{p'} \frac{Z-1}{p} dp \quad (117)$$

mit dem Kompressibilitätsfaktor Z aus Gl. (98). Hierbei wird verwendet, dass $\gamma_i \rightarrow 1$, wenn $p \rightarrow 0$ geht, so dass die untere Grenze des Integrals auf der linken Seite von Gl. (117) mit $\lim_{p \rightarrow 0} [f / (p'/p^\ominus)] = 1$ zu $\ln(1) = 0$ wird und verschwindet. Man muss also experimentell das Molvolumen V_m als Funktion des Druckes von $p = 0$ bis $p = p'$ bestimmen, das Integral in Gl. (117) ermitteln und erhält somit f bei p' . Alternativ kann man für V_m auch einen theoretischen Ausdruck einsetzen wie er sich z.B. aus der Van-der-Waals-Gleichung für reale Gase ergibt. Diese Herleitung war für ein reines Gas. Für eine Mischung realer Gase kann man eine analoge Herleitung durchführen, die aber viel umfangreicher ist, denn $\gamma = \gamma(T, p_1, p_2, \dots)$ hängt ja noch von der Zusammensetzung ab (siehe Denbigh, Literaturverzeichnis).

Führen Sie als Übung die Integration in Gl. (117) für ein van-der-Waals-Gas aus (z.B. mit van-der-Waals-Konstanten für Stickstoff, die Sie aus V_K und T_K in Tabelle 4.1, Teil A, berechnen). Berechnen Sie f und γ für diverse Drucke und vergleichen Sie mit den Werten der Tabelle in Kap. B.8.5. Tragen Sie auch den Integranden graphisch auf und diskutieren Sie den Funktionsverlauf. Führen sie dieselben Rechnungen auch für die Gleichung nach Clausius mit den Konstanten a , b , c , die Sie für Stickstoff aus p_K , T_K , V_K berechnen können (siehe Aufgabe 4 am Ende von Kap. 4, Teil A). Wir haben in Teil A auch schon eine weitere Möglichkeit kennen gelernt, die Fugazitäten experimentell zu bestimmen, nämlich durch Messung der Spannung einer geeigneten elektrochemischen Zelle.

8.6. Temperatur- und Druckabhängigkeit der Fugazität und des chemischen Standardpotentials

Bei einem sehr hohen Druck, bei dem das reale Gas durch die Fugazität f_i beschrieben wird, gilt, wenn man die Definitionsgleichung für μ_i etwas anders aufschreibt

$$\frac{\mu_i^\ominus}{T} = \frac{\mu_i}{T} - R \ln f_i \quad (118)$$

Dieser Ausdruck auf beiden Seiten nach $\frac{\partial}{\partial T}$ mit $p = \text{const.}$ partiell abgeleitet ergibt

$$\frac{d\left(\frac{\mu_i^\ominus}{T}\right)}{dT} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{p,n_i} - R \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \quad (119)$$

Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung folgt, dass der erste Term auf der rechten Seite $-\frac{H_{i,m}}{T^2}$ entspricht, wobei $H_{i,m}$ die partielle molare Enthalpie der Substanz i in einer Gasmischung ist, die durch f_i beschrieben wird. Man erhält schliesslich

$$\frac{d\left(\frac{\mu_i^\ominus}{T}\right)}{dT} = -\frac{H_{i,m}}{T^2} - R \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \quad (120)$$

Eine entsprechende Überlegung stellt man für einen tiefen Druck p_i'' an, wo Idealgasverhalten vorliege ($p_i''/p^\ominus = f_i''$). Aus der Definitionsgleichung für μ_i hat man jetzt

$$\frac{\mu_i^\ominus}{T} = \frac{\mu_i''}{T} - R \ln(p_i''/p^\ominus) \quad (121)$$

Dieser Ausdruck auf beiden Seiten partiell nach T abgeleitet ergibt

$$\frac{d\left(\frac{\mu_i^\ominus}{T}\right)}{dT} = \left(\frac{\partial\left(\frac{\mu_i}{T}\right)}{\partial T}\right)_{p,n_i} - R \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \quad (122)$$

Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und dem Satz von Schwarz folgt, dass der erste Term auf der rechten Seite $-\frac{H_{i,m}''}{T^2}$ entspricht, wobei $H_{i,m}''$ die partielle molare Enthalpie der Substanz i in einer Gasmischung ist, die durch Idealgasverhalten beschrieben wird; für ein ideales Gas ist $H_{i,m}''$ nicht vom

Druck abhängig (siehe Diskussion des Joule-Thomson-Effektes). Der zweite Term auf der rechten Seite ist 0 für ein ideales Gas, denn bei konstantem Druck p und konstanter Zusammensetzung n_i ist der Partialdruck p_i ja nicht abhängig von der Temperatur. Man erhält schliesslich

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^\ominus}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -\frac{H_{i,m}''}{T^2} = -\frac{H_{i,m}^\ominus}{T^2} \quad (123)$$

wobei H_i'' allgemein die Enthalpie des idealen Gases bei der Temperatur T ist, was H_i^\ominus entspricht. Gl. (120) und (123) haben die selbe linke Seite und können somit gleichgesetzt werden. Wenn man dann noch nach $\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}$ auflöst, erhält man die gesuchte Temperaturabhängigkeit der Fugazität

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} = \frac{H_{i,m}^\ominus - H_{i,m}}{RT^2} \quad (124)$$

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Fugazität ist also auf eine Enthalpiemessung zurückgeführt. Ganz ähnlich kann man auch die Druckabhängigkeit der Fugazität herleiten (Details siehe Denbigh, Literaturverzeichnis), wobei man

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p} \right)_{T, n_i} = \frac{V_{i,m}}{RT} \quad (125)$$

erhält. $V_{i,m}$ ist hier das partielle Molvolumen der Substanz i bei der Temperatur T .

B.9. Mischungen und Lösungen

9.1 Integration der Grundgleichungen

Ausgehend von einer der thermodynamischen Grundgleichungen kann man durch Integration auf eine neue Darstellung für thermodynamische Grössen gelangen. Die Grundgleichung für U lautet z.B.

$$dU = TdS - pdV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (126)$$

Daraus folgt offensichtlich durch Integration, dass

$$U = TS - pV - \sum_i \mu_i n_i \quad (127)$$

Veranschaulichung: Man habe ein System mit U , S , V , n_i , p und T . Jetzt



verdopple man das System Gemäss der Gl. (126) ist dabei die Änderung der



inneren Energie

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V - \sum \mu_i \Delta n_i \quad (128)$$

T , p und die μ_i sind intensive Grössen, die sich bei der Verdoppelung nicht ändern. U , S und n_i dagegen sind extensive Grössen, die sich genau verdoppeln. Also ist $\Delta U = U$, $\Delta S = S$, $\Delta n_i = n_i$ die Änderung bei der Verdoppelung. Dieses Ergebnis in Gl. (128) eingesetzt ergibt

$$\Delta U = U = TS - pV - \sum \mu_i n_i \quad (129)$$

Dies ist identisch mit Gl. (127). Analoge Herleitungen lassen sich auch auf die anderen thermodynamischen Grundgleichungen anwenden. Aus

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (130)$$

folgt mit einer ähnlichen Herleitung

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (131)$$

und aus

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (132)$$

folgt

$$H = TS + \sum \mu_i n_i \quad (133)$$

und aus

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (134)$$

folgt schliesslich

$$A = -pV + \sum \mu_i n_i \quad (135)$$

Durch Einsetzen sieht man leicht, dass diese integrierten Grundgleichungen mit den schon früher gegebenen Beziehungen

$$G = U + pV - TS$$

oder

$$H = G + TS$$

etc. kompatibel sind. Damit kann man jetzt die Gibbs-Duhem-Gleichung herleiten.

9.2. Gibbs-Duhem-Gleichung

Aus Gl. (131) folgt unter Anwendung der Produktregel

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (136)$$

Wenn man diese Gleichung mit der thermodynamischen Grundgleichung (130) vergleicht, folgt direkt

$$\sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = -SdT + Vdp \quad (137)$$

Dies ist die **Gibbs-Duhem-Gleichung**. Bei k Komponenten einer Mischung gibt es $k + 2$ intensive Variablen, aber wegen der Gibbs-Duhem-Gleichung, die die Variablen miteinander verknüpft, nur $k + 1$ **unabhängige** intensive Variablen bei einer Änderung; die letzte Variable ergibt sich dann notwendigerweise aus der Gibbs-Duhem-Gleichung. Anwendungsbeispiel: Gegeben sei eine Mischung zweier Komponenten, A und B. p und T seien konstant. Dann folgt aus der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0 \quad (138)$$

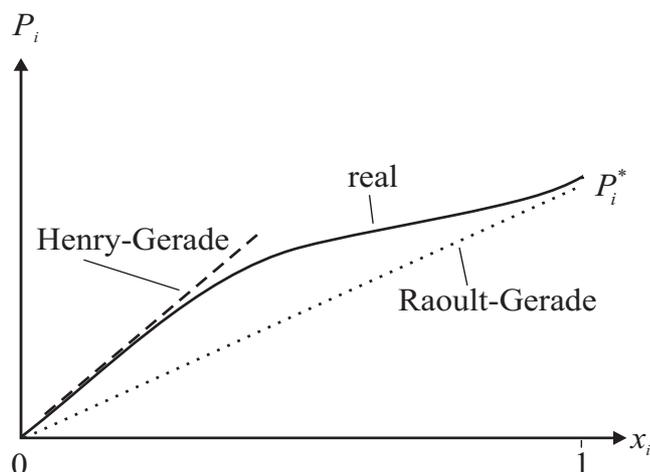
d.h. wenn sich μ_A ändert, muss sich μ_B entsprechend in die andere Richtung ändern.

9.3 Partialdruck binärer Mischungen

Wir betrachten im Folgenden binäre flüssige Mischungen im Gleichgewicht mit der Gasphase und wollen die Partialdrücke p_i der Gasphase in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x_i der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur T untersuchen. Dabei beschränken wir uns auf 2 Stoffe, die sich nur mischen und keine chemischen Reaktionen eingehen; die Stoffe sind also z.B. keine Elektrolyte. Manchmal findet man einen sehr einfachen Zusammenhang zwischen p_i , dem Partialdruck einer Komponente i in der Gasphase, mit x_i dem Molenbruch in der Flüssigkeit:

$$p_i = x_i p_i^* \quad (139)$$

Für $x_i = 1$ liegt ein reiner Stoff vor, und entsprechend ist p_i^* der Gleichgewichtsdampfdruck des reinen Stoffes. Im Folgenden deutet ein hochgestellter Stern immer die entsprechende Eigenschaft des reinen Stoffes an. Dieses Verhalten (Gl. (139)) nennt man das **Raoult'sche Gesetz für eine sogenannte ideale Mischung**. Es ist oft besonders gut erfüllt, wenn sich zwei chemisch ähnliche Flüssigkeiten mischen, wie Benzol und Toluol oder Benzol (C_6H_6) und Perdeuterobenzol (C_6D_6). In Wirklichkeit (reale Mischungen) findet man dagegen oft Abweichungen von der Raoult'schen Geraden:



Meist nähert sich die experimentelle Kurve für den Partialdruck p_i nur für $x_i \rightarrow 1$ der Raoult'schen Gerade an, also $p_i = x_i p_i^*$. Für den andern Grenzfall $x_i \rightarrow 0$, also bei hoher Verdünnung, hat man oft näherungsweise auch ein lineares Verhalten, aber mit einer anderen Steigung:

$$p_i = x_i K_i \quad (140)$$

Dies ist das **Henry-Gesetz** für eine sogenannte ideale, verdünnte Mischung. K_i ist die Henry-Konstante der Komponente i in der gegebenen Mischung. Sie hat die Einheit eines Druckes. Die physikalische Grundlage für das Verhalten nach Raoult oder Henry wird im Folgenden beschrieben: Im Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeit hat man gleiche Geschwindigkeiten für die Kondensation des Dampfes (proportional zum Partialdruck p_i) und Verdampfung der Flüssigkeit (proportional zum Molenbruch x_i in der Flüssigkeit). Also gilt

$$k' p_i = k'' x_i \quad (141a)$$

oder

$$p_i = \frac{k''}{k'} x_i \quad (141b)$$

Da für $x_i = 1$ der Dampfdruck p_i^* vorliegt, ist $\frac{k''}{k'} = p_i^*$ und Gl. (141b) geht somit in das Raoult'sche Gesetz für eine ideale Lösung (Gl. (142)) über

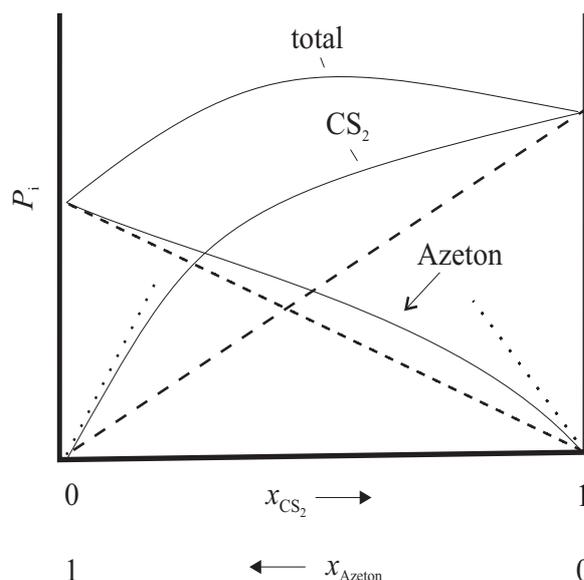
$$p_i = p_i^* x_i \quad (142)$$

Dieses Verhalten gilt exakt im Grenzfall $x_i \rightarrow 1$. Für $x_i \rightarrow 0$ dagegen sind die Moleküle des Stoffs i so hochverdünnt, dass diese nur von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind. Der Stoff i verhält dann wie eine andere, modifizierte Flüssigkeit

mit einem hypothetischen reinen Dampfdruck $p_{i,\text{mod}}^*$. Wenn man $p_{i,\text{mod}}^*$ mit der Henry-Konstante K_i identifiziert, erhält man statt Gl. (142)

$$p_i = K_i x_i \quad (143)$$

das Henry-Gesetz für eine ideale, verdünnte Lösung. Für eine binäre Mischung aus den Stoffen A und B kann man die entsprechenden Partialdrücke (p_A und p_B) und den Totaldruck bei einer gegebenen Temperatur in einem Diagramm darstellen, wie hier für CS_2 und Azeton gezeigt:



Dabei sind die durchgezogenen Kurven die realen Drücke. Die gestrichelten Geraden entsprechen dem Raoult'schen Gesetz; sie sind die Asymptoten für $x_i \rightarrow 1$. Die gepunkteten Geraden entsprechen dem Henryschen Gesetz; sie sind die Asymptoten für $x_i \rightarrow 0$.

B.9.4 Chemisches Potential μ_i von idealen und realen Mischungen

Für ein ideales Gas ist das chemische Potential in der Gasphase als Funktion des Druckes

$$\mu_i^{\text{Gas}} = \mu_i^{\ominus, \text{Gas}} + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right) \quad (144)$$

Wenn der Stoff i rein vorliegt, gilt somit im Gleichgewicht zwischen Gas und flüssiger Phase

$$\mu_i^{*, \text{fl}} = \mu_i^{\ominus, \text{Gas}} + RT \ln \left(\frac{p_i^*}{p^\ominus} \right) \quad (145)$$

Der Stern als Index kennzeichnet hier wie üblich den reinen Stoff. Falls der Stoff i in einer Mischung vorliegt, gilt entsprechend für den Stoff i in der flüssigen Phase

$$\mu_i^{fl} = \mu_i^{\ominus, Gas} + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^{\ominus}} \right) \quad (146)$$

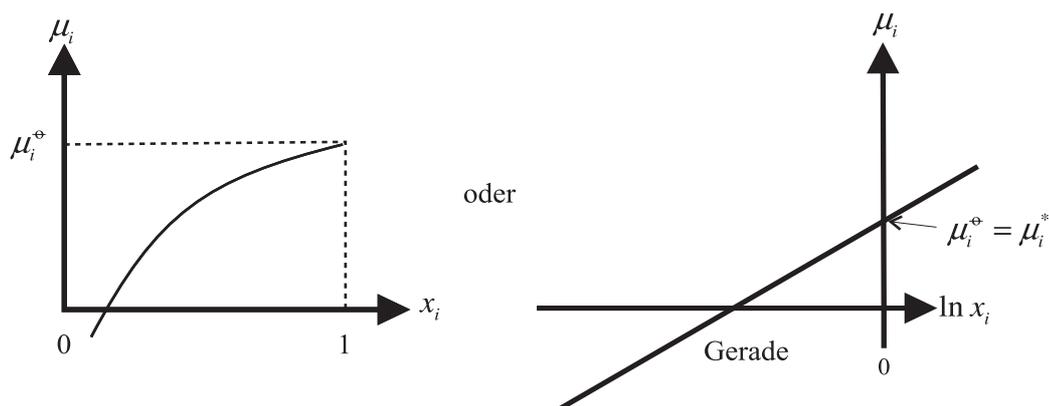
Beide Gleichungen kombiniert, wobei das $\mu_i^{\ominus, Gas}$ eliminiert wird, ergibt dann schliesslich

$$\mu_i^{fl} = \mu_i^{*, fl} + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) \quad (147)$$

Das chemische Potential eines Stoffes i in der flüssigen Mischung, μ_i^{fl} , lässt sich also durch Messungen des Dampfdruckes, p_i , bestimmen! Für ideale Mischungen lässt sich somit μ_i auf folgende Arten berechnen:

- a) Ideale Mischung nach Raoult: Es gilt $p_i = x_i p_i^*$. Dies in Gl. (147) eingesetzt ergibt

$$\mu_i^{fl} = \mu_i^{*, fl} + RT \ln x_i \quad (148)$$



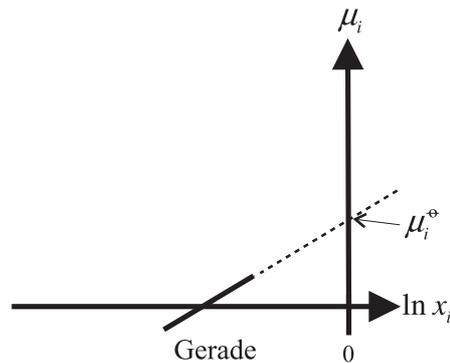
Hierbei ist $\mu_i^{\ominus, fl} = \mu_i^{*, fl}$ das chemische Potential des reinen Stoffes, d.h. für $x_i \rightarrow 1$. Dieser Standardzustand muss nicht real existieren. In einer Zucker-/Wasserlösung z.B. kann $x_i \rightarrow 1$ für Zucker prinzipiell nicht erreicht werden, da reiner Zucker ja ein Festkörper ist, in der Flüssigkeit aber gelöst vorliegt.

- b) Ideal verdünnte Mischung nach Henry: Aus $p_i = x_i K_i$ folgt mit Gl. (147)

$$\mu_i^{fl} = \mu_i^{*, fl} + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) = \underbrace{\mu_i^{*, fl} + RT \ln \frac{K_i}{p_i^*}}_{\mu_i^{\ominus, fl}} + RT \ln x_i \quad (149)$$

Hier werden die zwei ersten Terme auf der rechten Seite zu $\mu_i^{\ominus,fl}$ zusammengefasst. μ_i^{\ominus} ist hier ein etwas seltsamer Standardzustand: Er beschreibt den Fall $x_i \rightarrow 1$, aber dennoch soll der Stoff i dabei nach Henry ideal verdünnt bleiben (also $x_i \rightarrow 0$); $\mu_i^{\ominus,fl}$ ist also ein hypothetischer Zustand, der real nicht eintritt.

Im folgenden Text wird der Index fl für das chemische Potential weggelassen.



Für eine ideale Mischung nach Raoult oder Henry ist also μ_i gegen $\ln x_i$ aufgetragen eine Gerade. Das kann man auch direkt als eine Definition für eine ideale Mischung auffassen. Für eine reale Mischung dagegen wird es Abweichungen von einer Geradenform geben. Wie bei einem realen Gas, bei dem man das Realgasverhalten mit der Fugazität beschreibt, führt man daher für eine reale Mischung einen Korrekturfaktor ein

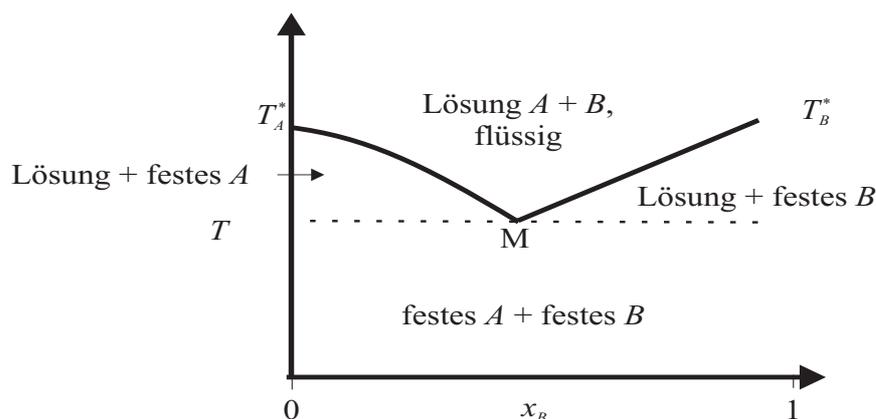
$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (150)$$

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i$$

wobei $\gamma_i = \gamma_i(p, T, x_i \dots)$ der Aktivitätskoeffizient des Stoffes i ist und

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (151)$$

die Aktivität (die effektive oder wirksame Konzentration) des Stoffes i . μ_i gegen die $\ln(a_i)$ aufgetragen gibt also nach Gl. (150) ebenfalls eine Gerade. Es gibt jetzt prinzipiell zwei Möglichkeiten, a_i zu definieren: Man korrigiert das reale x_i auf die Raoult-Gerade hin (I) oder auf die Henry-Gerade hin (II). Die entsprechenden a_i sind unterschiedlich. Für Konvention (I) soll $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ sein, das reale μ_i nähert sich asymptotisch dem Verhalten gemäss der Raoult-Geraden für $x_i \rightarrow 1$. Konvention (II) wird meist für einen gelösten Stoff i in grosser Verdünnung gewählt. Hier ist $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1$, d.h. das reale μ_i nähert sich asymptotisch dem Verhalten gemäss der Henry-Geraden für $x_i \rightarrow 0$. Wie oben diskutiert, ist μ_i^{\ominus} in Konvention (II) ein hypothetischer Standardzustand für $x_i = 1$.



9.5. Gleichgewicht zwischen einer idealen Mischung ($A + B$) und einem reinen Festkörper (A oder B , keine Mischkristalle AB): Löslichkeit, Gefrierpunktserniedrigung

Wir betrachten die Mischung von zwei Stoffen im Fest-/Flüssig-Gleichgewicht. Nach der Gibbsschen Phasenregel haben wir dann zwei Freiheitsgrade, nämlich den Druck p und die Temperatur T . Für einen gegebenen Druck kann man also die Gleichgewichtskurve zwischen fester und flüssiger Phase als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur in einem 2-dimensionalen Diagramm darstellen. Ein solches Phasendiagramm ist oben skizziert. Dabei sei A das Lösungsmittel (z.B. H_2O), und B der gelöste Stoff (z.B. Kochsalz NaCl). T_A^* ist dann die Schmelztemperatur (Gefrierpunkt) des reinen A (H_2O) und T_B^* die Schmelztemperatur des reinen B (NaCl). Die Kurve von T_A^* bis M zeigt eine Gefrierpunktserniedrigung der Lösung bei Zugabe von B (im Beispiel H_2O mit NaCl bei Atmosphärendruck bis ca. -22°C). Die Kurve von M bis T_B^* ist die Löslichkeitskurve von B in dem Lösungsmittel A : bei einer gegebenen Temperatur kann maximal x_B gelöst sein, wenn man x_B grösser machen will, kommt man in den Bereich Lösung + festes B , d.h. nicht alles B kann mehr gelöst werden. Diese Gleichgewichtskurve im Phasendiagramm soll nun thermodynamisch genauer beschrieben werden. Im Folgenden bezeichne ein $*$ einen reinen Stoff, der Index s den Festkörper, fl die Flüssigkeit und i den Stoff A oder B . Das chemische Potential des reinen Festkörpers ist μ_i^{*s} , das der als ideal angenommenen flüssigen Mischphase ist

$$\mu_i^{fl} = \mu_i^{*fl} + RT \ln x_i$$

Im Gleichgewicht sind beide Potentiale gleich

$$\mu_i^{*s} = \mu_i^{fl}$$

μ_i^{fl} eingesetzt, nach $\ln x_i$ auflöst und nach T bei konstantem Druck p abgeleitet, gibt

$$\left(\frac{\partial \ln x_i}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{*fl}}{T} \right) - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^{*s}}{T} \right) \right] \quad (152)$$

$$= -\frac{1}{R} \left[-\frac{H_{i,m}^{*fl}}{T^2} - \frac{H_{i,m}^{*s}}{T^2} \right] \quad (153)$$

$$= \frac{\Delta_{Schm} H_i^*}{RT^2} \quad (154)$$

wobei in Gl. (152) die Gibbs-Helmholtz-Beziehungen eingesetzt werden. $H_{i,m}^{*fl}$ ist die molare Enthalpie des reinen, flüssigen Stoffes i bei der Temperatur T , und entsprechend ist $H_{i,m}^{*s}$ die molare Enthalpie des reinen, festen Stoffes i . Die Differenz $\Delta_{Schm} H_i^*$ ist dann die molare Schmelzenthalpie bei der Temperatur T und dem Druck p . Gl. (154) beschreibt die Gleichgewichtskurve des Phasendiagramms (ideale Lösung $A + B$ im Gleichgewicht mit einem reinen Festkörper A oder B , bei einem gegebenen Druck). Wenn man $i = B$ setzt und den rechten Teil des Diagramms betrachtet, gibt Gl. (154) die Temperaturabhängigkeit der **Löslichkeit** von B . Wenn man $i = A$ setzt und den linken Teil des Diagramms betrachtet, gibt Gl. (154) nach einer Integration die **Gefrierpunktserniedrigung** von A wieder.

9.6 Gefrierpunktserniedrigung der Lösung $A + B$ relativ zum reinen Lösungsmittel A

Mit der Näherung, dass $\Delta_{Schm} H_A^*$ in einem kleinen Temperaturbereich von T_A^* , dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittel A , bis T , dem erniedrigten Gefrierpunkt der Mischung, nicht von der Temperatur abhängt, lässt sich Gl. (154) einfach integrieren: Integration von x_A, T bis $x_A = 1$ bzw. T_A^* gibt

$$\ln \frac{1}{x_A} = \frac{1}{R} \int_T^{T_A^*} \frac{\Delta_{Schm} H_A^*}{T^2} dT \quad (155)$$

$$= \frac{\Delta_{Schm} H_A^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^*} \right) \quad (156)$$

$$\approx \frac{\Delta_{Schm} H_A^*}{RT_A^{*2}} \Delta T \quad (157)$$

Dabei wurde in Gl. (157) die Näherung

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^*} = \frac{T_A^* - T}{TT_A^*} \approx \frac{T_A^* - T}{T_A^{*2}}$$

verwendet. $\Delta T = T_A^* - T$ ist die Gefrierpunktserniedrigung. Gl. (157) lässt sich nach ΔT auflösen.

$$\Delta T = \frac{RT_A^{*2}}{\Delta_{Schm}H_A^*} \ln\left(\frac{1}{x_A}\right) \quad (158)$$

$$\Delta T \approx \frac{RT_A^{*2}}{\Delta_{Schm}H_A^*} x_B \quad (159)$$

In Gl. (159) verwendet man die Näherung

$$\ln\left(\frac{1}{x_A}\right) = -\ln x_A = -\ln(1 - x_B) \approx x_B$$

für kleine x_B . Nach Gl. (159) ist die Gefrierpunktserniedrigung der Mischung durch Zugabe von B (näherungsweise) nicht von den Stoffeigenschaften von B , sondern allein vom Molenbruch x_B abhängig. Man spricht dabei von einer sogenannten **“kolligativen Eigenschaft”**. Mögliche Anwendungen dieses Effektes sind die Herstellung von Kältemischungen, wie z.B. Wasser/Kochsalzlösungen bis ca. $-22\text{ }^\circ\text{C}$, oder die Molekulargewichtsbestimmung des gelösten B (Kryoskopie): Nach Gl. (160) gilt

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A + m_B/M_B} \quad (160a)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B/M_B}{m_A/M_A} \quad (160b)$$

Wenn man also die Gefrierpunktserniedrigung ΔT misst, und T_A^* , $\Delta_{Schm}H_A^*$, m_A und M_A des Lösungsmittels bekannt sind, und m_B , die Masse des Gelösten durch Einwaage bestimmt wurde, dann kann man das Molekulargewicht M_B aus Gl. (159) und Gl. (160b) bestimmen (Kryoskopie). Diese Methode ist aber heute eigentlich nur noch von historischem Interesse und von genaueren Methoden verdrängt worden (z.B. Osmometrie, siehe unten).

9.7 Siedepunktserhöhung der Lösung $A + B$ relativ zum reinen Lösungsmittel A

Mit derselben Vorgehensweise kann man die Siedepunktserhöhung der Mischung $A + B$ thermodynamisch behandeln. Dabei gehen wir von einem

Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeit aus. In der Gasphase sei nur das reine Lösungsmittel A . Das chemische Potential des Gases ist dann einfach μ_A^{*Gas} . Für die Flüssigkeit nehmen wir wieder eine ideale Mischphase an mit $\mu_A^{fl} = \mu_A^{*fl} + RT \ln x_A$. Im Gleichgewicht ist $\mu_A^{fl} = \mu_A^{*Gas}$, und eine ähnliche Rechnung wie in Kapitel B9.5 führt schliesslich auf Gl. (161)

$$\left(\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_{vap} H_A^*}{RT^2} \quad (161)$$

die die Siedekurve im Phasendiagramm beschreibt. Wenn man weiter vereinfachend annimmt, dass die Siedeenthalpie $\Delta_{vap} H_A^*$ im kleinen Temperaturbereich von T_A^* , der Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels A , bis T , der erhöhten Siedetemperatur der Mischung $A + B$, konstant sei, lässt sich Gl. (161) einfach integrieren. Analoge Vorgehensweise wie in Kapitel B9.6. führt dann mit den Näherungen

$$\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \approx \frac{T - T_A^*}{T_A^* T}$$

und

$$\ln \left(\frac{1}{x_A} \right) \approx x_B$$

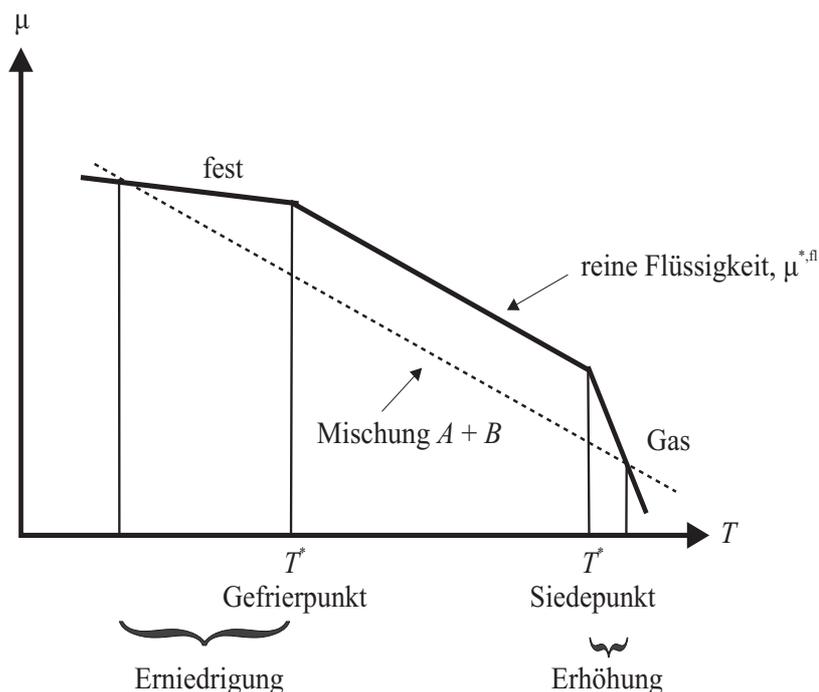
zum folgenden Ausdruck für die Siedepunktserhöhung $\Delta T = T - T_A^*$

$$\Delta T \approx \frac{RT_A^{*2}}{\Delta_{vap} H_A^*} x_B \quad (162)$$

Die Siedepunktserhöhung ist näherungsweise wieder unabhängig von den Stoffeigenschaften von B , sie ist nur abhängig vom Molenbruch x_B . Dies ist also ein weiteres Beispiel für eine **kolligative Eigenschaft**. Eine mögliche Anwendung ist wieder die Bestimmung des Molekulargewichts M_B des gelösten Stoffes B mit Hilfe von Gl. (160b) und Gl. (162) (Ebullioskopie). Diese Methode findet aber heute kaum mehr Anwendung.

9.8 Anschauliche Begründung für Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung einer Mischung $A + B$

Das folgende Diagramm beschreibt schematisch die chemischen Potentiale in der festen, flüssigen und Gasphase als Funktion der Temperatur. Bei der Temperatur, wo die chemischen Potentiale der festen und flüssigen Phase



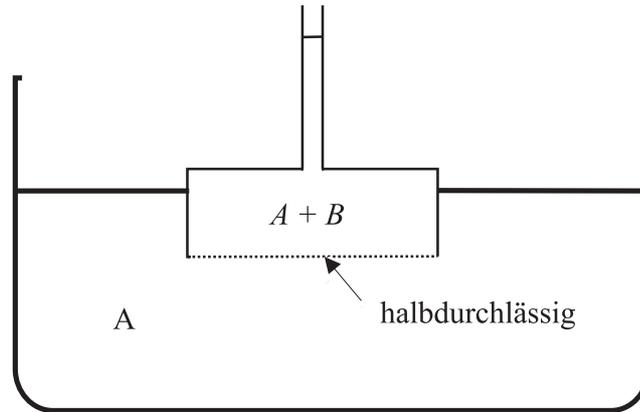
gleich sind, ist der Gefrierpunkt, und bei der Temperatur, wo die chemischen Potentiale der flüssigen und der Gasphase gleich sind, der Siedepunkt. Unter der Voraussetzung, dass das gelöste B keine Mischung im Festkörper eingeht, ändert sich μ der festen Phase bei einer Mischung nicht. Unter der Voraussetzung, dass das B nicht in die Gasphase übertritt, ändert sich auch μ der Gasphase nicht. Das gelöste B erniedrigt aber das chemische Potential der Flüssigkeit (gestrichelte Linie), denn

$$\mu_A^{fl} = \mu_A^{*fl} + RT \ln x_A.$$

Der letzte Term auf der rechten Seite ist negativ, denn in der Mischung ist ja $x_A < 1$. Damit ist aber $\mu_A^{fl} < \mu_A^{*fl}$. Aus dem Diagramm ist offensichtlich, dass das zu einer Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung der Mischung führt.

9.9 Osmotischer Druck

Wenn man eine Lösung $A + B$ hat, die durch eine nur für A durchlässige Membran vom reinen Lösungsmittel A getrennt ist, dann kann sich A zwischen beiden Zellenhälften frei bewegen, B aber nicht. Bei gleichem Druck p und Temperatur T hat man daher in der Zellenhälfte, wo nur A ist, $\mu_A = \mu_A^*$,



dagegen in der Zellenhälfte, wo $A + B$ sein können, $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$. Da hier der zweite Term der rechten Seite wegen $x_A < 1$ negativ ist, ist das chemische Potential μ_A in der Zellenhälfte mit $A + B$ **kleiner** als mit nur A . Es herrscht also kein Gleichgewicht. Ein Potentialunterschied bewirkt immer einen Stofffluss, hier muss also Stoff A in den Bereich $A + B$, wo ein tieferes Potential herrscht, hineinfließen. Dabei erhöht sich der Druck in der Zellenhälfte von $A + B$ solange, bis sich eine Druckdifferenz Π aufbaut (siehe Skizze Experiment), so dass die chemischen Potentiale gleich werden. Π nennt man den osmotischen Druck. Wegen der Druckdifferenz baut sich in dem abgebildeten Experiment eine Flüssigkeitssäule der Höhe h auf (hydrostatischer Druck). Aus einer Messung der Höhe h der Flüssigkeitssäule kann man dann den entsprechenden osmotischen Druck Π bestimmen. Für eine quantitative thermodynamische Berechnung muss man zunächst wissen, wie μ vom Druck abhängt. Mit Hilfe einer geeigneten Maxwellschen Beziehung finden wir

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} = V_{m,i} \quad (163)$$

Damit ist also in der Zellenhälfte von $A + B$, wo im Gleichgewicht der Druck $p + \Pi$ herrscht

$$\mu_{A, p+\Pi} = \mu_{A, p+\Pi}^* + RT \ln x_A \quad (164a)$$

In der Zellenhälfte nur mit A dagegen ist bei dem Druck p

$$\mu_{A, p} = \mu_{A, p}^* \quad (164b)$$

Im Gleichgewicht sind beide Potentiale gleich. Die Ausdrücke gleichgesetzt gibt

$$\mu_{A, p}^* = \mu_{A, p+\Pi}^* + RT \ln x_A \quad (165)$$

Gl. (165) nach $RT \ln x_A$ aufgelöst gibt

$$RT \ln x_A = \mu_{A,p}^* - \mu_{A,p+\Pi}^* \quad (166a)$$

$$= \int_{p+\Pi}^p V_{m,A} dp \quad (166b)$$

$$\approx V_{m,A} \int_{p+\Pi}^p dp = -V_{m,A} \Pi \quad (166c)$$

In Gl. (166b) hat man Gl. (163) integriert eingesetzt. In Gl. (166c) hat man des weiteren verwendet, dass in der Flüssigkeit das Molvolumen $V_{m,A}$ näherungsweise gar nicht vom Druck abhängt. Verwendet man im Weiteren die übliche Näherung $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$ für kleine x_B , so erhält man aus Gl. (166c)

$$\Pi = \frac{RT}{V_{m,A}} x_B \quad (167)$$

Der osmotische Druck Π ist also in diesen Näherungen von den Stoffeigenschaften des gelösten Stoffes B unabhängig und hängt nur vom Molenbruch x_B ab. Dies ist also ein drittes Beispiel für eine **kolligative Eigenschaft**. Wichtige Anwendungen sind z.B. der Transport von Flüssigkeiten durch Zellmembrane, oder die genaue Bestimmung der Molmassen M_B von gelösten Stoffen (Osmometrie), wobei man Gl. (160b) und Gl. (167) verwendet. Da die thermodynamische Herleitung von Gl. (167) eine ideale Mischung voraussetzt, sieht man oft in der Realität Abweichungen, insbesondere wenn x_B gross ist. Für genaue osmometrische Messungen kann man diese Abweichungen berücksichtigen, indem man Π für verschiedene m_B bzw. x_B misst und grafisch auf $m_B \rightarrow 0$ bzw. $x_B \rightarrow 0$ extrapoliert, wo ja im Allgemeinen ideales Verhalten vorliegt (siehe Übungsaufgabe zur Osmometrie).