

5.5.3. Koexistenzgleichung von 2 Phasen und einem gelösten Stoff (Wasser, Eis, Salz-Problem)

Problem: Lösungsmittel (z.B. Wasser) liegt in 2 Phasen vor (flüssiges Wasser, Eis) (siehe 5.5.1) mit gelöstem Stoff (jedes)



setzen gelösten Stoff zu mit Konzentration c_a, c_b

$$c_a = \frac{N_a}{N}$$

Bedingung für Gleichgewicht $\mu_a = \mu_b$

suchen wieder eine Dgl: $\frac{dp}{dT} = f(p, T, c_a, c_b)$

chemisches Potenzial abhängig von p, T, c_i

$$\mu_a(p, T, c_a) = \mu_b(p, T, c_b)$$

Vorgehen wie 5.5.1

$d\mu_a = d\mu_b$, um neue Koexistenzkurve zu bekommen

$$\left. \frac{\partial \mu_a}{\partial p} \right|_{T, c_a} + \left. \frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right|_{p, c_a} + \left. \frac{\partial \mu_a}{\partial c_a} \right|_{p, T} = \left. \frac{\partial \mu_b}{\partial p} \right|_{T, c_b} + \left. \frac{\partial \mu_b}{\partial T} \right|_{p, c_b} + \left. \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} \right|_{p, T}$$

Verwenden $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right|_{p, N_i} = -s_i = -\frac{S}{N_i}$ Entropie pro Teilchen

$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right|_{T, N_i} = v_i = \frac{V}{N_i}$ Volumen pro Teilchen
(siehe S.5.1)

Bemerkung:

freie Enthalpie G

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$0 = \underbrace{(v_a - v_b) dp - (s_a - s_b) dT}_{\text{schon gemacht!}} + \underbrace{\left(\left. \frac{\partial \mu_a}{\partial c_a} \right|_{p, T} dc_a - \left. \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} \right|_{p, T} dc_b \right)}_{\text{nach unten}}$$

$s_a - s_b = -\frac{q_{ab}}{T}$ "latente Wärme"

Warum hat q_{ab} diese Interpretation:

- nach Z.H.S ist klar, dass q_{ab} die Dimension einer Wärme hat

$$\Delta S = \sum_{\text{alle Teilchen}} \Delta s = \frac{Q}{T} \rightarrow q_{ab} = \frac{Q}{N}$$

↑
Änderung der gesamten Entropie

Wir brauchen: $\frac{\partial \mu_a}{\partial c_a}, \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} \rightarrow$ berechnen zunächst $\mu_a(c_a)$
 $\mu_b(c_b)$

↑
 gesamte Teilchenzahl

Jede Phase a, b wird als 2 Komponenten System betrachtet
 "0" Lösungsmittel N_0
 "1" gelöster Stoff N_1

Phase a:



großkanonisch: $N_{q1} = - \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial \mu_{q1}} \Big|_{T, V} \quad \left(N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu} \Big|_T \right)$

$\mathcal{I} = -kT \ln \mathcal{Z}_{gr}$ \mathcal{Z}_{gr} großkanonische Zustandssumme

$(\mathcal{I} = E - TS - \sum_i \mu_i N_i)$

neu: 2 Teilchenarten

$\mathcal{Z}_{gk} = \sum_{\text{alle Zustände}} e^{-\beta (\underbrace{E(V, \{N_0\}, \{N_1\})}_{\text{Energie der Zustände}} - \underbrace{\mu_0 N_0 - \mu_1 N_1}_{\text{chemisches Potenzial}})}$

$\beta = \frac{1}{kT}$

$\sum_{\substack{N_0=0 \\ \dots}}^{\infty} \sum_{\substack{N_1=0 \\ \dots}}^{\infty} \sum_{\{N_0\}, \{N_1\}}$

Energie der Zustände

$\{N_0\}, \{N_1\} \hat{=}$ Art und Weise der Verteilung auf die Zustände im Volumen V

$$= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{\{N_i\}} \underbrace{Z(V, T, \mu_0, N_1)} e^{\beta \mu_1 N_1}$$

Zustandssumme des Lösungsmittels bei Anwesenheit der gelösten Teilchen N_1

betrachten klassisches System mit geringen Beimischungen

→ Summe N_1 bricht ab wegen Kleinheit $e^{\beta \mu_1 N_1}$

→ nehmen nur 1. Korrektur mit

da $\mu_1 \rightarrow -\infty$ für klas. System

$$Z_{GK} = \underbrace{Z(T, V, \mu_0, N_1=0)} + e^{\mu_1 \beta} \underbrace{Z(T, V, \mu_0, 1)}$$

Zustandssumme des freien Lösungsmittels Z_0

1-Teilchen Zustandssumme Z_1 Lösungsmittel + gelöster Stoff

$$= Z_0 \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta} \right)$$

Potenzial:

$$\mathcal{J} = -kT \ln Z_{GK}$$

$$= -kT \left(\ln Z_0 + \ln \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta} \right) \right)$$

$$\boxed{J = -kT \ln Z_0 - kT \frac{z_1}{z_0} e^{\mu_1/\beta}} \quad (3)$$

freie Lösungs-
mittel

Korrektur durch
gelösten Stoff
(nach Taylor entwickelt)

$$\frac{z_1}{z_0} \ll 1$$

$$\ln(1+x) \approx x$$

jetzt μ_1, μ_0 berechnen

(i) (ii)

(i) chemisches Potenzial des gelösten Stoffes

$$\left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T,V} = -N_1 = -\frac{z_1}{z_0} e^{\mu_1/\beta}$$

$$\mu_1 = kT \ln \left(\frac{N_1}{z_1} z_0 \right)$$

(Bem.: $\beta \mu$ kann nur von μ
abhängen)

$$= kT \ln \left(\frac{N_1}{N_0} N_0 \frac{z_0}{z_1} \right)$$

$$= kT \ln \left(\frac{N_1}{N_0} \right) + kT \ln \left(N_0 \frac{z_0}{z_1} \right)$$

$$\boxed{\mu_1 = kT \ln(c)} + \underbrace{kT f(T,V)}_{(1)}$$

$$c = \frac{N_1}{N_0}$$

μ_1 chemische Potenzial des gelösten Stoffes

$c \hat{=}$ Konzentration "

$c \rightarrow 0$ soll klein sein

\rightarrow in diesem Grenzfalle
wird (1) vernachlässigt

→ $\mu_1 = \mu_1(T, c)$ ist gegeben

(ii) chemisches Potenzial des Lösungsmittels

$$\mu_0 = ?$$

Maxwell-Relation zu \int verwenden

$$d\gamma = -pdV - SdT - \sum_i \mu_i dn_i \\ = \dots - N_1 d\mu_1 - N_0 d\mu_0$$

$$(*) \left(\frac{\partial N_1}{\partial \mu_0} \right)_{T, V, \mu_1} = \left(\frac{\partial N_0}{\partial \mu_1} \right)_{T, V, \mu_0}$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_0} = \frac{\partial}{\partial N_0} (kT \ln c) = kT \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial N_0} \left(\frac{N_1}{N_0} \right)$$

$$= -kT \frac{N_0}{N_1} \frac{N_1}{N_0^2} = -\frac{kT}{N_0}$$

$$\rightarrow (*) \frac{\partial \mu_0}{\partial N_1} \Big|_c = -\frac{kT}{N_0}$$

Integrieren:

$$\mu_0 = \text{Konstante} - kT \frac{N_1}{N_0}$$

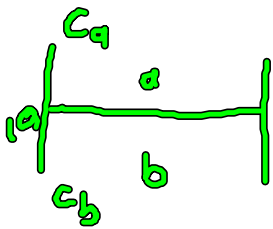
(nicht von N_1 abhängig)

$$\mu_0 = \underbrace{\mu_0(c=0)}_{\substack{\text{Potenzial des} \\ \text{freien Lösungsmittels}}} - kTc \quad \text{(I)}$$

chem. Potenzial d. Lösungsmittel
mit dem 2. Term als Korrektur
durch gelöster Stoff

→ μ_0 & μ_+ bekannt!

Jetzt zurück zur Koexistenz der Phasen a, b



in jeder Phase Lösungsmittel + Stoff

$$\text{(II)} \quad \mu_a^0 = \mu_a^0(c_a=0) - kTc_a$$

$$\mu_b^0 = \mu_b^0(c_b=0) - kTc_b$$

einsetzen in die OGL vom Beginn der VL : $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$

$$(v_a - v_b) dp - (n_a - n_b) dT = kT [dc_a - dc_b] = kT d(c_a - c_b)$$

die OGL liefert $\frac{dp}{dT}$ in Abhängigkeit mit $\frac{dc}{dT}$

Kann man im Prinzip betrachten, besser: Spezialfälle diskutieren

indem man die Differenziale als kleine Änderungen am Punkt $(p_0, T_0, c=0)$ interpretiert:

$$dp \rightarrow p - p_0 = \Delta p$$

$$dT \rightarrow T - T_0 = \Delta T$$

$$dc_a \rightarrow c_a - 0$$

$$(II) \quad q_{ab} \frac{\Delta T}{T} + (v_a - v_b) \Delta p = (c_a - c_b) kT$$

= modifizierte Phasen-GG-Kurve bei Vorliegen von Stoffen c_a, c_b

ΔT : Temp. Änderung bei Zufügen von Stoffen mit Konz. c_a, c_b

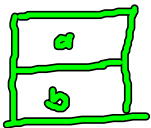
(II) = Raoult'sche Gleichung aus der die Raoult'schen Gesetze folgen:

einige Bsp.:

1. Beispiel:

a) Wasser mit Salz
 $c_a \neq 0$

b) Eis
 $c_b = 0$



+ studieren dieses Gleichgewichtes mit (II)

Umgebungsdruck $\Delta p = 0$ (ist konstant)

$$\rightarrow \Delta T = \frac{kT^2}{q_{ab}} c_a$$

↑
Temperaturänderung wenn Salz zugeführt wird also $c_a \neq 0$
 $c_b = 0$

Frage $\Delta T \leq 0$? \rightarrow Vorzeichen von q_{ab} entscheidend

$$q_{ab} = T(\rho_b - \rho_a) \rightarrow < 0$$

↑ ↑
Eis flüssig
"höhere Ordnung" "ungeordnet"

\rightarrow Abkühlung beim
Phasenübergang $a \rightarrow b$

$$\Rightarrow \Delta T < 0$$

Gefrierpunktniedrigung bei Zugabe von
gelöstem Stoff c_a

$$\Delta T = - \frac{k(273 \text{ K})^2}{6000 \text{ J/mol}} \cdot 10\% = -10 \text{ K}$$

↑
Salz

\rightarrow Umgekehrt gibt's eine Siedepunkterhöhung im Vergleich
zu reinem Lösungsmittel, wenn gelöster Stoff zugegeben wird

"T führt beim Kochen
von Salzkartoffeln"