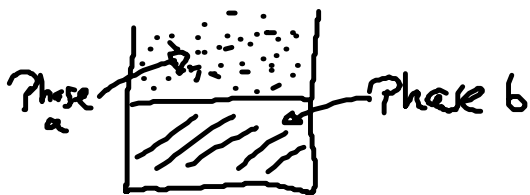


19. Koexistenzgleichung von 2 Phasen und einem gelösten Stoff (Wasser, Eis, Salz-Problem)

Problem: Lösungsmittel (z.B. Wasser) liegt in zwei Phasen vor (flüssiges Wasser und Eis) (vorbereitende Betrachtung in 18) zur Koexistenz zweier Phasen)

neu: mit einem gelösten Stoff (bspw. Salz)



setzen gelösten Stoff zu mit Konzentration c_a & c_b

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

und N ist die Gesamteilchenzahl

Bedingung für Gleichgewicht (siehe 17): $\mu_a = \mu_b$
suchen wieder eine Lösung für

$$\frac{dP}{dT} = f(q_{ab}, T, P, \underbrace{c_a, c_b})$$

$$\text{neu: } \mu_a(P, T, c_a) = \mu_b(P, T, c_b)$$

chemisches Potential in Abhängigkeit von P, T, c_i

d.h. $d\mu_a = d\mu_b$ um hieraus eine neue Koexistenzkurve zu bekommen mit Fall, dass wir eine nur gewisse Menge von einem Stoff beifügen

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial p} \Big|_{T, c_a} dp + \frac{\partial \mu_a}{\partial T} \Big|_{p, c_a} dT + \frac{\partial \mu_a}{\partial c_a} \Big|_{p, T} dc_a$$

$$= \frac{\partial \mu_b}{\partial p} \Big|_{T, c_b} dp + \frac{\partial \mu_b}{\partial T} \Big|_{p, c_b} dT + \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} \Big|_{p, T} dc_b$$

verwenden: $\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \Big|_{p, N_i} = -\rho_i = -\frac{S}{N_i}$ Entropie pro Teilchen

$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \Big|_{T, N_i} = v_i = \frac{V}{N_i}$ Volumen pro Teilchen

$$0 = (v_a - v_b) dp - (\rho_a - \rho_b) dT + \underbrace{\frac{\partial \mu_a}{\partial c_a} dc_a - \frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} dc_b}_{\text{noch unklar!}}$$

(freie Enthalpie $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$)

$\rho_a - \rho_b = -\frac{q_{ab}}{T}$ "latente Wärme"

warum hat q_{ab} diese Interpretation?

- nach dem 2. HS ist klar, dass q_{ab} die Dimension einer Wärme

$$\Delta S = \sum_{\text{alle Teilchen}} \Delta S = \frac{Q}{T}$$

↗
Änderung der Entropie

$$\sum_{\text{alle Teilchen}} \Delta S = N (D_b - D_a) \Rightarrow D_b - D_a = \frac{Q}{NT} = \frac{q_{ab}}{T}$$

$$\boxed{\frac{Q}{N} = q_{ab}}$$

wobei N die Gesamtteilchenzahl

Wir brauchen $\frac{\partial \mu_a}{\partial c_a}$, $\frac{\partial \mu_b}{\partial c_b} \Rightarrow$ berechnen zuerst $\mu_a(c_a)$

Jede Phase a, b wird als 2 Komponenten System betrachtet
 "0" Lösungsmittel N_0

"1" gelöster Stoff N_1

$$\boxed{N_0 \quad N_1}$$

grandkanonisches Ensemble: $N_{0/1} = - \frac{\partial J}{\partial \mu_{0/1}} \Big|_{T, V}$

$$\left(N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \Big|_{\beta} \right)$$

$$J = -kT \ln Z_{gr}$$

Z_{gr} : grandkanonische Zustandssumme

$$[J = E - TS - \sum_i \mu_i N_i]$$

neu: 2 Teilchenarten

$$Z_{gr} = \sum_{\text{alle Zustände}} e^{-\beta (E(V, \{N_0\}, \{N_1\}) - \mu_0 N_0 - \mu_1 N_1)}$$



Energie des Zustände

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

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

$\{N_0\}, \{N_1\} \hat{=} \text{Art und Weise}$
 der Verteilung
 auf die Zustände
 mit Kosten V

$$Z_{gr} = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{\{N_1\}} \underbrace{Z(V, T, N_0, N_1)}_{\text{Zustandssumme des Lösungsmittels bei Anwesenheit des gelösten Teilchens } N_1} e^{\beta \mu_1 N_1}$$

- betrachten jetzt gemixte Beimischungen

- betrachten das System klassisch

→ Summe N_1 bricht ab wegen der Kleinheit
 $e^{\beta \mu_1 N_1}$ denn $\mu_1 \rightarrow -\infty$ für klassische Systeme

⇒ wir nehmen nur die erste Korrektur mit

$$Z_{gr} = \underbrace{Z(T, V, \mu_0, N_1=0)}_{\text{Zustandssumme des freien Lösungsmittels } \equiv Z_0} + e^{\mu_1 \beta} \underbrace{Z(T, V, \mu_0, 1)}_{\text{1 Teilchen Zustand - Summe } Z_1, \text{ d.h. Lösungsmittel + gelöster Stoff}}$$

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

Potential : $J = -kT \ln Z_{gr}$
 $= -kT \left[\ln Z_0 + \ln \left(1 + \frac{Z_1}{Z_0} e^{\mu_1 \beta} \right) \right]$

$$\ln(AB) = \ln A + \ln B$$

$$J = \underbrace{-RT \ln z_0}_{\text{freie Lösungsmittel}} - \underbrace{RT \frac{z_1}{z_0} e^{\mu_1 \beta}}_{\text{Korrektur durch den gelösten Stoff}}$$

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

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

jetzt μ_1, μ_0 berechnen
(i) (ii)

(i) chemisches Potential des gelösten Stoffes

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

$$\mu_1 = RT \ln \left(\frac{N_1}{z_1} z_0 \right) = RT \ln \left[\frac{N_1}{z_1} \frac{N_0}{N_0} z_0 \right]$$

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

$$\mu_1 = RT \ln(c) + RT f(T, V) \quad c := \frac{N_1}{N_0}$$

μ_1 ist das chemische Potential des gelösten Stoffes

$c \hat{=}$ Konzentration des " "

$c \rightarrow 0$, Hoffnung, dass $f(T, V)$ keine Rolle spielt und vernachlässigt werden kann

$$\mu_1 = \mu_1(T, c) \text{ ist gegeben}$$

(ii) chemisches Potential des Lösungsmittels $\mu_0 = ?$

Maxwell-Relationen zu J $dJ = -pdV - SdT - \sum_i \mu_i dn_i$

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

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_0} = \frac{\partial}{\partial \mu_0} (\lambda T \ln c) = \lambda T \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial \mu_0} \left[\frac{\mu_1}{\mu_0} \right]$$

$$= -\lambda T \frac{\mu_0 \mu_1}{\mu_1 \mu_0^2} = -\frac{\lambda T}{\mu_0}$$

$$(*) \frac{\partial \mu_0}{\partial \mu_1} \Big|_{T, V, \mu_1} = -\frac{\lambda T}{\mu_0}$$

Integrieren: $\mu_0 = \text{Konstante} - \lambda T \frac{\mu_1}{\mu_0}$
 ist nicht von μ_1 abhängig

$$\mu_0 = \underbrace{\mu_0(c=0)}_{\substack{\text{Potential des} \\ \text{freien Lösungsmittel}}} - \lambda T c$$

(I)

chemische des Lösungsmittel mit dem 2. Term als Korrektur durch den gelösten Stoff

Jetzt zurück zur Koexistenz der zwei Phasen

c_a	a
c_b	b

in jeder Phase gibt es Lösungsmittel + Stoff

$$(I) \mu_a^0 = \mu_a^0(c_a=0) - \lambda T c_a$$

$$\mu_b^0 = \mu_b^0(c_b=0) - \lambda T c_b$$

einsetzen in die DGL vom Beginn der VL

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

diese DGL liefert nun das gewünschte $\frac{dp}{dT}$ in Abhängigkeit von $\frac{dc}{dT}$

- das kann man prinzipiell betrachten, besser aber: Spezialfälle diskutieren, indem man die Differential als kleine Änderung am Punkt (p_0, T_0, c_0) interpretiert:

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

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

$$dc_a \rightarrow c_a - 0 = c_a$$

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

$\hat{=}$ modifizierte Phasen GG-Kurve bei vorliegender Stoffen c_a, c_b , $\Delta T \hat{=}$ Temperaturänderung bei Zufügen von kleinen Stoffmengen

(II) Raoult'sche Gleichung aus der das Raoult'sche Gesetz folgt

einige Bsp:

1. Beispiel: (a) Wasser mit Salz $c_a \neq 0$ (b) Eis $c_b = 0$



Studieren der GG-Bedingungen mit (II)

Umgebungsdruck bleibt konstant $dp = 0 = \Delta p$

$$\rightarrow \Delta T = \frac{\kappa T^2}{\rho_{ab}} c_a$$

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

Frage: $\Delta T \geq 0$? für das Vorzeichen ist
 ρ_{ab} entscheidend

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

↑ ↑
Eis Wasser, flüssig
höhere geringere
Ordnung Ordnung

$\Rightarrow \Delta T < 0$ Siedepunktniedrigung bei
Zugabe von gelöstem Stoff c_a

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

↑
Salz

\Rightarrow Umgekehrt gibt es eine Siedepunkterhöhung
im Vergleich zum reinen Lösemedium,
wenn gelöster Stoff zugegeben wird

("T höher beim Kochen von Salzlösungen")