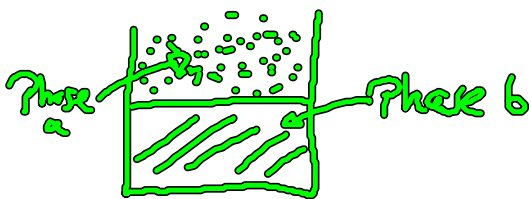


# 19. Koexistenzgleichung von 2 Phasen und einem gelösten Stoff (Wasser, Eis, Salz-Probleme)

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

nun: mit einem gelösten Stoff (bzw. Salz)



sehen gelösten Stoff zu mit Konzentration  $c_a$  &  $c_b$

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

und  $N$  ist die Gesamtmolzahl

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

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

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

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  $T, P$ , dass wir eine nur gewisse Menge von einem Stoff beifügen

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

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

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

$$\sum_{\text{alle Teilchen}} \Delta s = N (n_b - n_a) \Rightarrow n_b - n_a = \frac{Q}{NT} = \frac{q_{ab}}{T}$$

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

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

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

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

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

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

Zustandssumme des Lösungsmittels bei Anwesenheit des gelösten Teilchens  $N_1$

- betrachten jetzt gemigte Beimischungen

- betrachten das System elastisch

$\rightarrow$  Summe  $N_1$  bricht ab wegen der Kleinheit

$e^{\beta \mu_1 N_1}$  denn  $\mu_1 \rightarrow -\infty$  für elastische Systeme

$\Rightarrow$  wir nehmen nur die erste Korrektur mit

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

Zustandssumme des freien Lösungsmittels  $\equiv Z_0$

1 Teilchen Zustand - Summe  $Z_1$ , d.h. Lösungsmittel + gelöster Stoff

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

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

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

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

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

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

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

gibt  $\mu_1, \mu_0$  berechnen  
(i) (ii)

(i) chemisches Potential des gelösten Stoffes

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

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

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

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

$\mu_1$  ist das chemische Potential des gelösten Stoffes

$c$  = 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  $J$

$$dJ = -p dV - S dT - \sum_i \mu_i dn_i$$

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

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

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

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

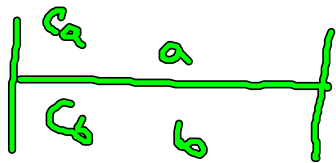
Integrieren:  $\mu_0 = \text{Konstante} - \lambda T \frac{\mu_1}{\mu_0}$   
 ist nicht von  $\mu_1$  abhängig

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

(I)

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

Jetzt zurück zur Koexistenz der zwei Phasen



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 der kleinen 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 Vorhandensein 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)

