

Maxwell-Relationen

cool, weil: verbinden Ableitungen von thermodynamischen Größen

Prinzip: • $d\psi = \phi dH + \mu dG$
 $= \left(\frac{\partial \psi}{\partial H}\right)_G dH + \left(\frac{\partial \psi}{\partial G}\right)_H dG$

• Satz von Schwarz

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial H \partial G} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial G \partial H}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial H}\right)_G = \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial \psi}{\partial G}\right)_H\right)_G = \left(\frac{\partial}{\partial G} \left(\frac{\partial \psi}{\partial H}\right)_G\right)_H = \left(\frac{\partial \phi}{\partial G}\right)_H$$

Rezept: $d\psi = \phi dH + \mu dG$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \phi}{\partial G}\right)_H = \left(\frac{\partial \mu}{\partial H}\right)_G$$

Maxwell-
Relation
von ψ

1. Man nehme eine fundamentale Relation

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

für offene Systeme

2. Leite Maxwell-Relation für fundamentale Relation wie oben her

z.B. für U : $dU = TdS - pdV$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial S}\right)_V$$

$$\text{für } A: \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Thermodynamik mit Teilchenflüssen

Bisher: $(dS)_{u,v} > 0$
↳ isolierte Systeme

Jetzt: $(dG)_{\text{Laborbedingungen, aka } p, T = \text{const}} < 0$
 $(dA)_{v,T} < 0$

Bisher: $dn = 0$

- z.B. • Erwärmen von Gas
- Ausdehnung gegen p_{ext}

$$GGW$$

$$T_A = T_B$$

$$p_A = p_B$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Jetzt: Teilchenflüsse, $dn \neq 0$

• Reaktionen $A + B = C$

$$\mu_A + \mu_B = \mu_C$$

• Phasenübergänge

Phase, z.B. (l), (g), (s), ...

• einer Komponente $A^{(\alpha)} = A^{(\beta)}$

$$\mu_{A^{(\alpha)}} = \mu_{A^{(\beta)}}$$

• zwei Komponenten $A^{(\alpha)} + B^{(\alpha)} = A^{(\beta)} + B^{(\beta)}$

$$\begin{cases} \mu_{A^{(\alpha)}} = \mu_{A^{(\beta)}} \\ \mu_{B^{(\alpha)}} = \mu_{B^{(\beta)}} \end{cases}$$

Chemisches Potentzial

unterscheiden nach:

- Bedingung: Standardbed oder nicht
- Mischung / Reinstoff

[• Gas / Flüssigkeit]

Standardbedingung: Konvention von Bedingungen, z.B. zu Temperatur, Druck, pH, ...

$\mu_A \equiv$ chem. Potentzial von Stoff A

Gas

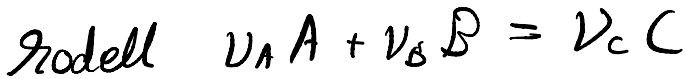
Flüssigkeit

	Gas	Flüssigkeit
Reinstoff	<p>Standardbed</p> $\mu_A^\ominus(T)$ <p>↳ Tabellen</p>	$\mu_A^\ominus(T)$
Reinstoff	<p>Andere Bedingung</p> $\mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}$ <p>wie stark unterscheidet sich p von p^\ominus</p>	
Mischung	<p>Andere Bedingung</p> <p>Mischung</p> $\mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln x_A$ <p>wie viel von A gibt es in der Mischung</p>	$\mu_A(T, p) = \mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{c_A}{c_A^\ominus}$

Partialdruck: Gas mit mehreren Komponenten A, B, C, ... Druck setzt sich zusammen aus Partialdrücken: $p_A = p \cdot x_A$

Reaktionen

dn entspricht Teilchenzerstörung der Reaktanden und
-produktion der Produkte



$$\text{Interessiert: } K_x = \frac{x_C^{\nu_C}}{x_A^{\nu_A} \cdot x_B^{\nu_B}}$$

$$\text{GGW: } \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B = \nu_C \mu_C$$

$$\begin{aligned} \text{Gas: } \nu_A \left(\mu_A^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \right) + \nu_B \left(\mu_B^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} \right) \\ = \nu_C \left(\mu_C^\ominus(T) + RT \ln \frac{p_C}{p^\ominus} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\Leftrightarrow) 0 &= \underbrace{-\nu_A \mu_A^\ominus - \nu_B \mu_B^\ominus + \nu_C \mu_C^\ominus}_{\Delta_{\text{rxn}} G^\ominus} + RT \ln \underbrace{\frac{(p_C/p^\ominus)^{\nu_C}}{(p_A/p^\ominus)^{\nu_A} (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}}}_{K_p} \\ &= \Delta_{\text{rxn}} G^\ominus + RT \ln K_p \end{aligned}$$

$$\frac{(p_C/p^\ominus)^{\nu_C}}{(p_A/p^\ominus)^{\nu_A} (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}} \stackrel{\text{Definition}}{=} K_p \stackrel{\text{cool}}{=} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{rxn}} G^\ominus}{RT}\right)$$

Flüssig: $v_A \mu_{A(l)} + v_B \mu_{B(l)} = v_C \mu_{C(l)}$

$$\frac{\left(\frac{c_C}{c_C^0}\right)^{v_C}}{\left(\frac{c_A}{c_A^0}\right)^{v_A} \left(\frac{c_B}{c_B^0}\right)^{v_B}} = K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_{rxn} G^0}{RT}\right)$$

Wollen: $K_x \rightarrow p_A = x_A \cdot p$

$$\Delta v = \sum_i \nu_i$$

Le Chatelier

→ Druckabhängigkeit

$$K_x = \left(\frac{p}{p^0}\right)^{-\Delta v} K_p$$

→ Für $\Delta v > 0, p_2 > p_1$
 → $K_x(p_2) < K_x(p_1)$

wollen → $\frac{K_x(p_2)}{K_x(p_1)} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-\Delta v}$

haben →

(Gleichung verschiebt sich auf Seite der Reaktanten, wenn Druck erhöht wird und mehr Produkte entstehen als Reaktanten verbraucht werden)

→ Temperaturabhängigkeit: Van't Hoff

↑
 exo/endothem

$$\log \frac{K_x(T_2)}{K_x(T_1)} = -\frac{\Delta H_{rxn}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

↳ endotherm ($\Delta H_{rxn}^0 > 0$), $T_2 > T_1$

→ $K_x(T_2) > K_x(T_1)$

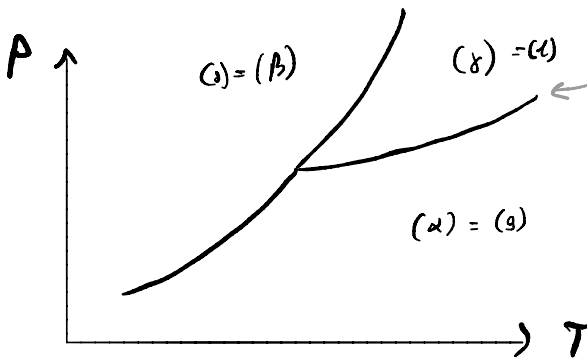
Phasengleichgewicht, 1-Stoff-Systeme

Sind Reaktoren $A(\alpha) = A(\beta)$

- intensive Variablen: $p^{(\alpha)}, p^{(\beta)}$
 $T^{(\alpha)}, T^{(\beta)}$
 $\mu^{(\alpha)}, \mu^{(\beta)}$

- GGW $\left\{ \begin{array}{l} \mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \\ p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} \\ T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} \end{array} \right.$

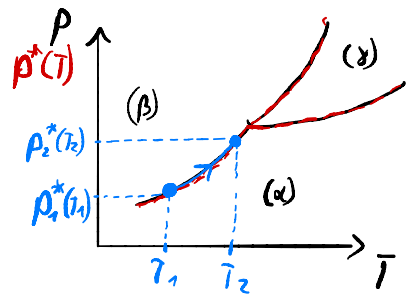
- Phasendiagramme, zB CO_2



alle folgenden Konzepte beziehen sich nur auf Zustände auf den Linien des Phasengleichgewichte

- Anzahl frei wählbarer Variablen auf Linien reduziert
zB wähle $T \rightarrow p$ fixiert

- Dampfdruck: Druck als Funktion von T , $p^* = p^*(T)$, an dem ein Stoff im Phasengleichgewicht steht



- Clausius-Clapeyron: Verschieben Dampfdrücke

$$\left(\frac{dp^*}{dT} = \frac{p^*}{RT^2} \Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} \right)$$

↓ Vereinfachungen (ideales Gas, ...)

$$\log \frac{p_2^*(T_2)}{p_1^*(T_1)} = \frac{-\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

- Entropieänderung bei Phasenübergängen:

$$\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{q_{\alpha \rightarrow \beta}}{T} = \frac{\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}}{T}$$

Phasengleichgewichte, N-Stoff-Systeme

- intensive Variablen: $T^{(\alpha)}, T^{(\beta)}, T^{(\gamma)}, \dots$
 $p^{(\alpha)}, p^{(\beta)}, p^{(\gamma)}, \dots$
 $x_1^{(\alpha)}, x_1^{(\beta)}, \dots$
 $x_2^{(\alpha)}, x_2^{(\beta)}, \dots$
 \vdots
 $x_N^{(\alpha)}, x_N^{(\beta)}, \dots$

- GGW $\left\{ \begin{array}{l} p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} = p^{(\gamma)} = \dots \\ T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} = \dots \\ \mu_1^{(\alpha)} = \mu_1^{(\beta)} = \dots \\ \mu_2^{(\alpha)} = \mu_2^{(\beta)} = \dots \\ \vdots \\ \mu_N^{(\alpha)} = \mu_N^{(\beta)} = \dots \end{array} \right.$

- Phasenregel: $F = N - p + 2$

Anzahl Frei wählbarer Größen = Anzahl Komponenten
- Anzahl Phasen + 2

Phasengleichgewichte, 2-Stoff-Systeme

Stoffe A, B

• intensive Variablen: $T^{(a)}$, $T^{(B)}$

$p^{(a)}$, $p^{(B)}$

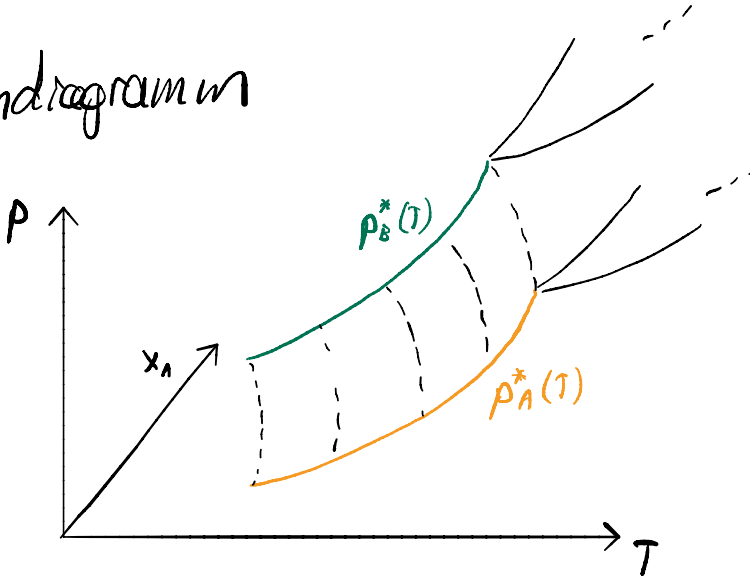
$x_A^{(a)}$, $x_A^{(B)}$

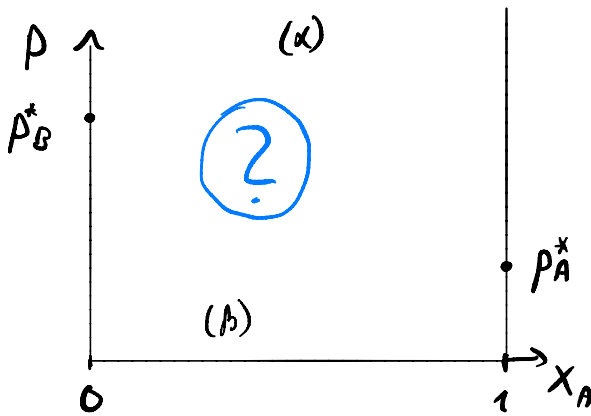
$x_B^{(a)}$, $x_B^{(B)}$

$$\hookrightarrow x_A^{(B)} = 1 - x_B^{(B)}$$

$$\hookrightarrow x_A^{(a)} = 1 - x_B^{(a)}$$

• Phasendiagramm





- bei euch $(\alpha) = (l)$, $(\beta) = (g)$

$$x_A^{(l)} = x_A, \quad x_A^{(g)} = y_A$$

$$x_B^{(l)} = x_B, \quad x_B^{(g)} = y_B$$

- Partialdrücke & "Partialdampfdrücke" im GGW

(g)

(l)

$$p_A = y_A \cdot p = x_A \cdot p_A^*$$

$$p_B = y_B \cdot p = x_B \cdot p_B^*$$

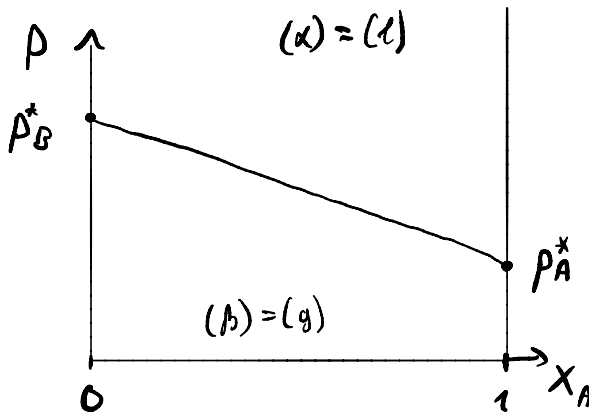
- Interpolation zwischen Dampfdrücken p_A^* , p_B^* (Dalle's law)

$$p = p_A + p_B$$

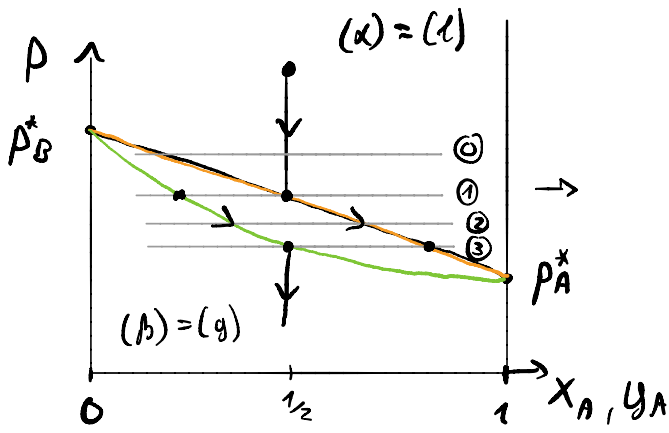
$$\stackrel{\text{oben}}{=} x_A \cdot p_A^* + x_B \cdot p_B^*$$

$$= p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*)$$

Lineare Funktion " t " x · m "



	Frei gewählt	dadurch fixiert	p
x_A		$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*)}$	$p = p_B^* + x_A (p_A^* - p_B^*)$ (gerade, obere)
y_A		$x_A = \frac{y_A p_B^*}{p_A^* - y_A (p_A^* - p_B^*)}$	$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - y_A (p_A^* - p_B^*)}$ (kurven)



- ⑥ $x_A = 1/2, y_A \text{ /}$
- ① $x_A \approx 1/2, y_A \approx 1/4$
- ② $x_A \approx 3/5, y_A \approx 2/5$
- ③ $x_A \approx 4/5, y_A \approx 1/2$