

3.4 Chemisches Potential und Phasenübergänge

Bislang haben wir uns auf Änderungen der inneren Energie konzentriert, die mit Änderungen der Wärme oder der mechanischen Arbeit zusammenhängen. Dabei haben wir bislang die Teilchenzahl N festgehalten. Es ist allerdings einsichtig, dass sich die innere Energie ebenso ändern kann, wenn Teilchen aus dem System genommen oder hineingegeben werden. Diese Änderung wird durch die "chemische Arbeit" beschrieben

$$dU = -\delta W_{\text{chem}} = +\mu \delta N \quad (3.66)$$

mit δN der Teilchenzahländerung. Die hier auftretende verallgemeinerte Kraft μ heißt "chemisches Potential" (vgl. $\delta W_{\text{mech}} = p dV$). Diese gibt an, wieviel Arbeit aufgewendet werden muss, um ein Teilchen ins System hinzuzugeben. Bei verschiedenen Teilchensorten hat i.d.R. jede Sorte ein eigenes chemisches Potential

$$\delta W_{\text{chem}} = -\sum_{i=1}^s \mu_i \delta N_i \quad (3.67)$$

Zusätzlich zu Entropie und Volumen ist also die Teilchenzahl N eine natürliche Variable der inneren Energie: $U = U(S, V, N)$ und es gilt

$$\mu := \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T, S} \quad (3.68)$$

(wobei wir rein formal "infinitesimale" Änderungen der Teilchenzahl zulassen wollen, um die Methoden der Analysis nutzen zu können.)

Das vollständige Differenzial der inneren Energie lautet also

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} dN \\ &= T dS - p dV + \mu dN \end{aligned} \quad (3.69)$$

Das vollständige Differenzial der Entropie ist entsprechend

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} - \frac{\mu dN}{T} \quad (3.70)$$

Auch die weiteren thermodynamischen Potentiale erhalten entsprechende Zusatzterme $\sim dN$ und es können weitere Potentiale durch Legendre-Transformation mit $N \rightarrow \mu$ definiert werden.

Im Folgenden spielt der Begriff Phase eine wichtige Rolle: als Phase wird ein chemisch und physikalisch homogener Bereich bezeichnet.

So sind z.B. Wasser und Wasserdampf chemisch gleich und chemisch homogen, jedoch sind beide nur für sich genommen physikalisch homogen.

Gegeben sei nun ein isoliertes System mit zwei Phasen, die jeweils durch die Zustandsgrößen (U_1, V_1, N_1) und (U_2, V_2, N_2) gekennzeichnet sind. Die Gesamtgrößen (U, V, N) werden konstant gehalten, so dass

$$U_2 = U - U_1, \quad V_2 = V - V_1, \quad N_2 = N - N_1. \quad (3.71)$$

Das Gesamtsystem ist dann im Gleichgewicht, wenn die Gesamtentropie ein Maximum annimmt:

$$0 = dS = dS_1 + dS_2$$

$$= \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_1} \right)}_{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} dU_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_1} \right)}_{\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}} dV_1 + \underbrace{\left(\frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_1} \right)}_{\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}} dN_1$$

Da du_1 , dV_1 , dN_1 beliebig sind, folgen die Gleichgewichtsbedingungen

$$T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \underline{\underline{\mu_1 = \mu_2}}. \quad (3.72)$$

Die dritte Bedingung ist $\mu_1 = \mu_2$ und beschreibt das Phasengleichgewicht.

Neben dem Begriff der Phase ist der Begriff der Komponenten wichtig: als Komponenten bezeichnet man die verschiedenen chemischen Stoffe aus denen eine Phase zusammengesetzt ist.

Zur besseren Unterscheidung bezeichnen wir im Folgenden das chemische Potential einer Komponente i in einer Phase j mit $\mu_j^{(i)}$.

Für das vollständige Differenzial der inneren Energie gilt:

$$du = T ds - p dV + \sum_{ij} \mu_j^{(i)} dN_j^{(i)}. \quad (3.73)$$

Für ein System mit mehreren Phasen und ggf. mehreren Komponenten muss im Gleichgewicht die Bedingung (3.72) für jede Komponente in allen

Phasen gelten:

$$\mu_j^{(i)} = \mu_k^{(i)} \quad (3.74)$$

Existieren gleichzeitig mehr als zwei Phasen im Gleichgewicht, muss (3.74) paarweise gelten

$$\mu_1^{(i)} = \mu_2^{(i)} = \dots = \mu_{m_p}^{(i)} \quad (3.75)$$

mit der Anzahl m_p der gleichzeitig existierenden Phasen.

Da dies für jede Komponente $i=1, \dots, m_k$ gelten muss, entsteht ein System aus $(m_p-1) \cdot m_k$

Gleichungen:

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_2^{(1)} = \dots = \mu_{m_p}^{(1)} \\ \mu_1^{(2)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_{m_p}^{(2)} \\ &\vdots \\ \mu_1^{(m_k)} &= \mu_2^{(m_k)} = \dots = \mu_{m_p}^{(m_k)} \end{aligned} \quad (3.76)$$

Die zunächst freien Variablen sind Temperatur T und Druck p und die Teilchenzahlen N_1, \dots, N_{m_k} aller Komponenten. Von letzteren sind aber wegen der fixierten Gesamtteilchenzahl N nur (m_k-1) unabhängig.

Daraus ergibt sich die Gibbs'sche Phasenregel

Zur Bestimmung der $2 + m_p(m_k - 1)$ Zustandsvariablen

(z.B. $p, T, \underbrace{N_1, \dots, N_{m_k-1}}_{\text{in allen Phasen}}$) stehen die

$(m_p - 1)m_k$ Gleichungen (3.76) zur Verfügung. Es

bleiben also

$$m_F = 2 + m_p(m_k - 1) - (m_p - 1)m_k = 2 - m_p + m_k \quad (3.77)$$

Freiheitsgrade unbestimmt.

Als direktes Anwendungsbeispiel betrachten wir reines Wasser ($m_k = 1$), das in drei Phasen vorliegen kann, fest, gasförmig oder flüssig. Wenn gleichzeitig zwei Phasen vorliegen sollen $m_p = 2$, folgt für die Zahl der verbleibenden Freiheitsgrade: $m_F = 1$. Die Forderung nach einem Gleichgewicht zwischen beiden Phasen legt also nicht alle Variablen eindeutig fest. In einem p, T -Diagramm kann also die Gleichgewichtsbedingung entlang einer Linie erfüllt

werden. (\Rightarrow Dampfdruckkurve des Wassers)

Sollen jedoch alle drei Phasen im Gleichgewicht stehen, $m_P=3$, folgt $m_F=0$. Alle Zustandsgrößen sind damit eindeutig bestimmt. Der Koexistenzpunkt aller drei Phasen ist also ein Punkt im Zustandsraum (Tripelpunkt des Wassers, vgl. Temperaturdefinition).

Kehren wir zurück zur inneren Energie als Funktion von Entropie, Volumen und Teilchenzahl $U(S, V, N)$. Alle hier auftretenden Größen sind extensiv, d.h. eine Ver- λ -fachung der Argumente führt zur Ver- λ -fachung der inneren Energie

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N). \quad (3.78)$$

Es gilt also für U der in den Übungen diskutierte Eulersche Satz für homogene Funktionen vom Grad k :

$$\vec{x} \cdot \vec{\nabla} f(\vec{x}) = k f(\vec{x})$$

$$\stackrel{k=1}{\Rightarrow} U(S, V, N^{(i)}) = \underbrace{S}_{=T} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N^{(i)}} + \underbrace{V}_{=P} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N^{(i)}} + \sum_i N^{(i)} \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial N^{(i)}} \right)_{S, V}}_{=\mu^{(i)}} \quad (3.79)$$

Es folgt daraus unmittelbar die Gibbs-Duhem-Beziehung

$$\| U = TS - pV + \sum_i \mu^{(i)} N^{(i)} \quad (3.80)$$

Mit der Definition der freien Enthalpie (vgl. (3.20))

$$G = U - TS + pV \quad \text{ergibt sich}$$

$$\| G = \sum_i \mu^{(i)} N^{(i)} \quad (3.81)$$

Mit nur einer Komponente erhalten wir

$$G = \mu N \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{G}{N} \quad (3.82)$$

Daraus können wir ein weiteres wichtiges Resultat der phänomenologischen Thermodynamik gewinnen. Wir betrachten dazu ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen in einem System mit nur einer Komponente. Es gilt

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \Rightarrow \quad dp_1 = dp_2 \quad (3.83)$$

Aus dem vollständigen Differential der Gibbs-Duhem-Beziehung

folgt

$$dp_i = \frac{1}{N_i} \left(\underbrace{dG_i}_{(3.21)} - \mu_i dN_i \right) \stackrel{(3.80)}{=} \frac{1}{N_i} (V_i dp - S_i dT)$$

$$\stackrel{(3.21)}{=} V_i dp - S_i dT + \underbrace{\mu_i}_{-\delta W_{chem}} dN_i$$

$$= \frac{V_i}{N_i} dp - \frac{S_i}{N_i} dT \quad (3.84)$$

\uparrow \uparrow
 spezifisches Volumen / Entropie pro Teilchen

Mit (3.83) erhalten wir für das Gleichgewicht von zwei Phasen

$$\frac{V_1}{N_1} dp - \frac{S_1}{N_1} dT = \frac{V_2}{N_2} dp - \frac{S_2}{N_2} dT \quad (3.85)$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\frac{S_1}{N_1} - \frac{S_2}{N_2}}{\frac{V_1}{N_1} - \frac{V_2}{N_2}} \quad (3.86)$$

Dies ist eine Form der Clausius - Clapeyron - Gleichung.

Wir wollen diese auf den Fall der Verdampfung einer Flüssigkeit anwenden: Sei also Phase 1 die Flüssigkeit und Phase 2 das Gas.

Unter Normalbedingungen nehmen Stoffe in Gasform wesentlich mehr Volumen ein als als kondensierte Flüssigkeit, d.h.

$$\text{Wir haben } \frac{V_1}{N_1} - \frac{V_2}{N_2} \approx - \frac{V_2}{N_2}.$$

Im Zähler von (3.87) haben wir den Entropie-Unterschied ^{pro-Teilchen} zwischen Gasphase $\frac{S_2}{N_2}$ und Flüssigkeit $\frac{S_1}{N_1}$. Mit

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ steckt darin also gerade die Wärme, die}$$

für die Verdampfung pro Teilchen benötigt wird.

Bei vollständiger Verdampfung lässt sich der Entropieunterschied folglich durch die benötigte Verdampfungswärme $|Q|$ ausdrücken:

$$\frac{S_2}{N_2} - \frac{S_1}{N_1} \xrightarrow[\text{Verdampf.}]{\text{vollst.}} \frac{|Q|}{NT} \quad \text{mit } N = N_2 + N_1$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{|Q|}{VT}}} \quad (3.87)$$

Für ideale Gase folgt ... $(V = n \frac{RT}{P})$

$$dT = \frac{nRT^2}{|Q|} \frac{dp}{P} \quad (3.88)$$

Wenden wir diese Gleichung auf endliche Druckänderungen an $dp \rightarrow \Delta p$, beschreibt (3.88), wie sich der

Siedepunkt ändert.

Beispiel: um 1g Wasser bei Normaldruck $p = 1013 \text{ mbar}$
 $= 10,13 \text{ Ncm}^{-2}$

und bei einer Temperatur von 100°C zu verdampfen,
 benötigt man 2088 J . Wasser (H_2O) hat ein

Molekulargewicht von $\approx 18 \text{ u}$ (atomare Masseneinheit)

$$\Rightarrow n = \frac{1}{18} \approx 0,06 \text{ mol} \quad \text{bzw.} \quad N \approx 3,35 \cdot 10^{22} \text{ Teilchen.}$$

Wir können zunächst die Annahme über den Volumen-
 unterschied prüfen:

$$\begin{array}{lll} 1\text{g flüssiges Wasser:} & V = 1 \text{ cm}^3 & \stackrel{\approx}{=} V_1 \\ & & \uparrow \\ 1\text{g Wasserdampf} & V \approx 1244 \text{ cm}^3 & \stackrel{\approx}{=} V_2 \end{array}$$

Nach (3.88) erhalten wir als Verschiebung des Siedepunkts

$$\Delta T = \frac{0,06 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J}}{2088 \text{ J}} \frac{(373 \text{ K})^2}{1013} \frac{\Delta p}{\text{mbar}} \approx 0,03 \text{ K} \frac{\Delta p}{\text{mbar}}$$

Da Wasserdampf direkt oberhalb der Siedetemperatur noch
 etwas weiter vom idealen Gas-Limit entfernt ist,
 liegt der tatsächliche Wert bei

$$\Delta T \approx 0,022 \text{ K} \frac{\Delta p}{\text{mbar}}$$

\Rightarrow eine Druckänderung um 45 mbar bewirkt eine
 Siedetemperaturänderung um etwa 1°C .

Dieses Prinzip macht man sich in Dampfdruck-
 ("Schmellock")-Töpfen zu nutze, in denen man bei einem

Überdruck von $\approx 0.8 \text{ bar}$ bei knapp 120°C kochen kann.

Umgekehrt wird das Kochen in großer Höhe zum Problem.

Bei einem Normaldruck von $\approx 790 \text{ mbar}$ auf 2000 m Höhe

kocht Wasser bereits bei $\approx 95^\circ \text{C}$.