

Chem. Potential eines binären Systems (Komponenten 1 und 2)

variabel: p, T , Zusammensetzung (\rightarrow offenes System)

$$dG = \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, m_1, m_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, m_1, m_2} dT}_{\text{①}} + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{p, T, m_2} dm_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial m_2}\right)_{p, T, m_1} dm_2}_{\text{②}}$$

① ΔG bei konst. Zusammensetzung aber infinit. Änderungen von p, T

② chem. Potentiale der einzelnen Mischkomponenten

zu ① $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, m_1, m_2} = V$ $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, m_1, m_2} = -S$ (aus $dG = Vdp - SdT$ und dG totales Differential)

zu ② $\left(\frac{\partial G}{\partial m_1}\right)_{p, T, m_2} dm_1 = \mu_1$ $\left(\frac{\partial G}{\partial m_2}\right)_{p, T, m_1} dm_2 = \mu_2$ allg. $\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial m_j}\right)_{p, T, m_i}$

$$\Rightarrow dG = Vdp + (-S)dT + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dm_j \quad \text{Grundgleichung der Chem. TD}$$

$$\text{für } p, T = \text{const} \Rightarrow dG = \sum_j \mu_j dm_j$$

durch Angabe der Stoffmengen + chem. Potentiale ist der Zustand der Mischphase eindeutig festgelegt.

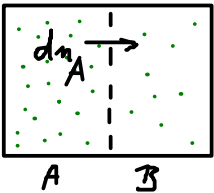
Chem. Potential eines Mehrkomponenten-Systems

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dm_j$$

$$\text{allg. } \mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial m_j} \right)_{p, T, m'}$$

Grundgleichung der Chem. TD

Anm.: System aus reinem homogenem Stoff, $p, T = \text{const.}$
Chem. Pot sei nicht überall gleich. (μ_A in Teil A, μ_B in Teil B)



Teilsystem A: Abnahme von G um μ_A
Teilsystem B: Zunahme von G um μ_B } $dG = (\mu_B - \mu_A) dm_A$
da $dG = 0$ für System im GG und $dG < 0$ für spontane Prozesse $\Rightarrow \mu_A > \mu_B$

\Rightarrow ein Stoff geht spontan aus Gebieten höheren chem. Pot. in Gebiete niedrigeren chem. Pot. über, bis $\mu_A = \mu_B$ (GG)

Chem. Pot. und weitere charakteristische Funktionen

$$G = H - TS = \Omega + pV - TS$$

$$d\Omega = -pdV - Vdp + SdT + TdS + dG$$

$$= -pdV + TdS + \sum_j \mu_j dm_j$$

$$Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dm_j$$

$$\text{für } V, S = \text{const.} \Rightarrow d\Omega = \sum_j \mu_j dm_j$$

\hookrightarrow Erweiterung auf Systeme mit veränderlicher Zusammensetzung

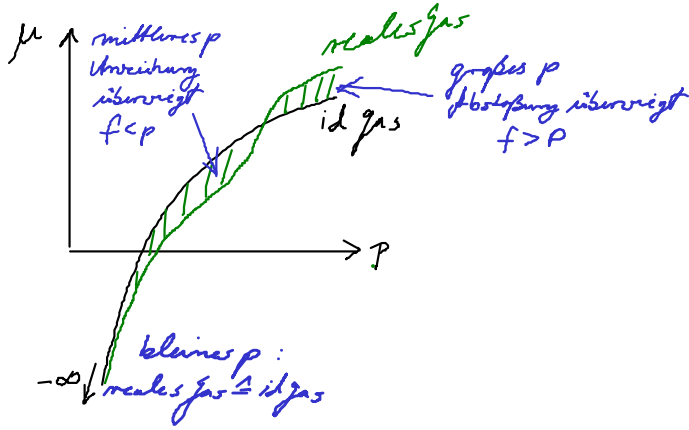
Damit folgt analog

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial m_j} \right)_{T, p, m'} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial m_j} \right)_{S, V, m'} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_j} \right)_{S, p, m'} = \left(\frac{\partial A}{\partial m_j} \right)_{V, T, m'}$$

Chem. Potential \triangleq Abhängigkeit aller extensiven Größen der TD von der Zusammensetzung

Schlüsselstellung in TD!

Druckabhängigkeit von μ bei realen Gasen



Abweichung vom idealen Verhalten wird durch Korrekturterm beschrieben (analog vdW Gleichung)

Druck \rightarrow effektiver Druck: "Fugazität" (Ihmigkeit)

$$\begin{aligned} \mu &= \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{f}{p^\ominus}\right) \quad \text{mit} \quad \boxed{f = \phi \cdot p} \quad \phi \text{ Fugazitätskoeffizient (druckabhängig!)} \\ &= \mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{\phi p}{p^\ominus}\right) \\ &= \underbrace{\mu^\ominus + RT \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right)}_{\text{id gas}} + \underbrace{RT \ln \phi}_{\text{Abweichung v. idealem Verhalten}} \end{aligned}$$

mit $\phi \rightarrow 1$ für $p \rightarrow 0$

Dabei ist $\boxed{\ln \phi = \int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp}$ $z = \text{Kompressionsfaktor } z = \frac{pV_m}{RT}$

Lösung des Integrals: 1) numerisch (z aus Tabellen) WK vernachlässigt
 2) analytisch (z.B.: vdW mit $a=0$, d.h. nur b)

$$\begin{aligned} \Rightarrow p &= \frac{RT}{V_m - b} \Rightarrow z = 1 + \frac{bp}{RT} \\ \Rightarrow \ln \phi &= \int_0^p \left(\frac{z-1}{p}\right) dp = \int_0^p \left(\frac{b}{RT}\right) dp = \frac{bp}{RT} \\ \Rightarrow f &= p e^{\frac{bp}{RT}} \end{aligned}$$

Bsp

Ammoniak NH_3

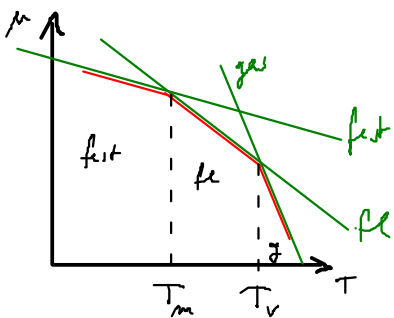
$$b = 4 \cdot 10^{-2} \text{ l/mol} \Rightarrow \frac{bp}{RT} = 0.015$$

$$\Rightarrow p = 1 \text{ bar}, f = 1.015 \text{ bar}$$

→ effektiver Dampfdruck / Fugazität von NH_3 höher als bei id. Gas

Stabilität von Phasen / Phasenübergänge (Umwandlung ohne Änderung d. chem. Zusammensetzung)

Im GG: μ überall gleich, unabhängig davon wieviele Phasen existieren



$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

$$S_m(g) > S_m(fl) > S_m(f)$$

⇒ für Gas am steilsten
(größte T-abh.)

freiwillige Prozesse (Phase 1 → 2): $\mu_2 < \mu_1$

System im GG

$$: \mu_2 = \mu_1$$

nicht ablaufende Prozesse (Phase 1 → 2): $\mu_2 > \mu_1$