

Mehrkomponentensysteme und chemische Reaktionen

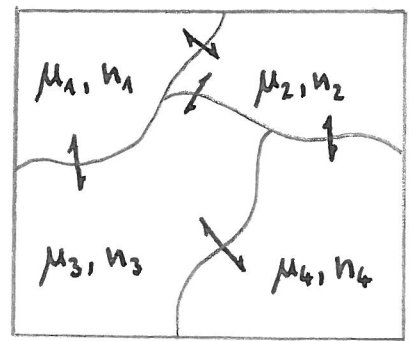
Wir betrachten ein System aus K Komponenten mit Molzahlen n_1, n_2, \dots, n_K , charakterisiert durch die Variablen S, V und n_k ($k=1, 2, \dots, K$):

$$U(S, V, n_1, \dots, n_K).$$

$$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_k} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_k} dV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i;$$

$$= T dS - p dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i;$$

Die chemischen Potentiale μ_k sind intensive Größen. Im ungehemmten Gleichgewicht sind alle μ_k gleich.



Für ein einkomponentiges System ist das chemische Potential gleich der molaren Enthalpie, $\mu = g$.

Chemische Reaktionen werden durch Mehrkomponentensysteme mit veränderlichen Molzahlen beschrieben. Es müssen für jeden Umsatz die stöchiometrischen Gleichungen gelten:



Es werden ν_1 Mol des Stoffes B_1 vernichtet,
 ν_2 Mol des Stoffes B_2 vernichtet,
 \vdots
 ν_M Mol des Stoffes B_M vernichtet und
 ν_{M+1} Mol des Stoffes B_{M+1} erzeugt,
 \vdots
 ν_K Mol des Stoffes B_K erzeugt.

Ist ein Stoff B_i nicht an einer Reaktion beteiligt, ist der zugehörige stöchiometrische Koeffizient $\nu_i = 0$.

Die Änderung der Molzahlen erfolgt gemäß $n_i' = n_i + \nu_i \cdot x$ mit Reaktionslaufzahl x .

Bem.: Während des Ablaufs chemischer Reaktionen befindet sich das System im gehemmten Gleichgewicht, weshalb zur Beschreibung zusätzliche innere Parameter benötigt werden. Die Reaktionslaufzahl ist ein solcher Parameter.

Gibbs-Duhem-Relation

Einschub: Homogene Funktionen

Eine Funktion $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, die von den Variablen x_1, x_2, \dots, x_n abhängt, heißt homogen vom Grad k , wenn für alle $\lambda \in \mathbb{R}$ gilt:

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (*)$$

Extensive thermodynamische Größen sind homogen vom Grad 1 in ihren extensiven unabhängigen Variablen.

Ableitung von (*) nach λ :

$$\text{LHS: } \frac{\partial}{\partial \lambda} f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_1)} x_1 + \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_2)} x_2 + \dots = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} x_i$$

$$\text{RHS: } k \lambda^{k-1} f(x_1, \dots, x_n)$$

Daraus folgt für $\lambda=1$ die Beziehung

$$k f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} x_i$$

und damit für die Freie Enthalpie:

$$G(T, p, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

Mit $G = U - TS + pV$ folgt $dG = dU - SdT - TdS + Vdp + pdV$
und damit:

$$dU - SdT - TdS + Vdp + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Gleichzeitig gilt auch die Gibbs'sche Fundamentalgleichung in der Form

$$TdS = dU + p dV - \sum_i \mu_i dn_i,$$

sodass die Gibbs-Duhem-Relation folgt:

$$S dT - V dp + \sum_i n_i d\mu_i = 0.$$

Phasenübergänge 1. Ordnung

Bei Phasenübergängen 1. Ordnung (1. Art) können zwei Phasen nebeneinander im Gleichgewicht existieren. Sind beide Phasen im thermischen und mechanischen Gleichgewicht, also T und p gleich, lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(\delta G)_{p, T} = 0.$$

Dabei ist die gesamte Molzahl $n = n_1 + n_2$ konstant, d.h.

$$\delta n = \delta n_1 + \delta n_2 = 0. \quad (*)$$

Mit der Potentialeigenschaft von G folgt:

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,p} \delta n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,p} \delta n_2 \\ &\leftarrow G(n, p, T) = n_1 g_1(p, T) + n_2 g_2(p, T) \\ &= g_1(p, T) \delta n_1 + g_2(p, T) \delta n_2 \\ &\stackrel{(*)}{=} (g_1(p, T) - g_2(p, T)) \delta n_1 \quad \Rightarrow \quad \underline{g_1(p, T) = g_2(p, T)} \end{aligned}$$

Demnach ist der Druck im Gleichgewicht nur von der Temperatur abhängig.

differenziell:

$$dg_1(p, T) = dg_2(p, T)$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial g_1}{\partial p} \right)_T}_{v_1} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p}_{-s_1} dT = \underbrace{\left(\frac{\partial g_2}{\partial p} \right)_T}_{v_2} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p}_{-s_2} dT$$

$$\rightarrow (v_1 - v_2) dp = (s_1 - s_2) dT$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{q_{12}}{T(v_2 - v_1)}}}$$

Clausius - Clapeyron