



Grundlagen der Physik II

Othmar Marti | 19. 07. 2007 | Institut für Experimentelle Physik

Physik, Wirtschaftspraxis und
Lehramt Physik

Klausur

Die Klausur findet am 26. Juli 2007 von 9:00-11:00 im Hörsaal H2 (eventuell auch H14) statt. Hilfsmittel: 6 Seiten (3 Blätter)

A4 von eigener Hand beschrieben, Taschenrechner.

Entropiezunahme und Diffusion

$$S_0 = \sum_{i=1}^m \nu_i \hat{s}_i(T, p)$$

$$S - S_0 = \sum_{i=1}^m \nu_i \{ \hat{s}_i(T, p_i) - \hat{s}_i(T, p) \}$$

$$\hat{s}_i(T, p_i) - \hat{s}_i(T, p) = R \ln \left(\frac{V}{V_i} \right) = R \ln \left(\frac{V_{mol}}{V_{mol,i}} \right) = R \ln \left(\frac{p}{p_i} \right)$$

Es folgt sofort, dass bei der Mischung die Entropie steigen muss, da aus $p > p_i$ folgt dass $\ln(p/p_i) > 0$ ist und damit $S - S_0 > 0$.

Die Diffusion ist ein irreversibler Prozess!

Mischungsentropie

Die Grösse

$$S - S_0 = R \left[\nu \ln \nu - \sum_{i=1}^m \nu_i \ln \nu_i \right]$$

ist die *Mischungsentropie* bei der Mischung von m Molekülsorten. Sie ist unabhängig vom der Art der zu mischenden Moleküle.

Das chemische Potential

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N} = \frac{p}{T}$$

Wir vereinbaren, dass der Index N bedeutet, dass **alle** N_i konstant sind.

Unsere Diskussion der verallgemeinerten Kräfte legt nahe, dass zur extensiven Grösse N_i eine intensive Grösse μ_i gehören muss. Wir definieren

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{U, V, N}$$

Hier bedeutet der Index N bei der Differentiation, dass alle N_j mit $j \neq i$ konstant gehalten werden.

Thermodynamische Potentiale und chemisches Potential

Das vollständige Differential der Entropie ist also

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$$

Je nachdem, welche Randbedingungen wir für das thermodynamische System verwenden, müssen wir das dazugehörige thermodynamische Potential verwenden. Daraus folgt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N}$$

Chemisches Potential und freie Enthalpie

Alle thermodynamischen Potentiale sind extensive Größen. Zum Beispiel gilt für die freie Enthalpie $G = G(T, p, N)$ bei nur einer Substanz

$$G(T, p, N) = Ng'(T, p)$$

wobei g' die freie Enthalpie pro Teilchen ist. Wir können aber auch schreiben

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T, p} = g'(T, p)$$

Das chemische Potential μ ist die freie Enthalpie pro Teilchen oder die freie Enthalpie pro Molekül.

Chemisches Potential und freie Enthalpie

Achtung: Bei mehreren Komponenten ist das chemische Potential **nicht** die freie Enthalpie pro Teilchen!

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N} \neq \frac{G}{N_i}$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

Aus der Definition der inneren Energie

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i$$

bekommen wir ganz allgemein das totale Differential

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^m N_i d\mu_i$$

Andererseits wissen wir, dass $U(S, V, N_i)$ ist. Das Differential kann nur mit den freien Variablen gebildet werden.

Gibbs-Duhem-Gleichung

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

Deshalb muss die Summe der in der Gleichung für das totale Differential der inneren Energie nicht verwendeten Summanden identisch null sein. Dies führt auf die *Gibbs-Duhem-Gleichung*.

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^m N_i d\mu_i = 0$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

Maxwellrelationen

$$TdS = dU + pdV + \sum_{i=1}^m X_i dx_i$$

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

Maxwellrelationen

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j \neq i}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_{j \neq i}}$$

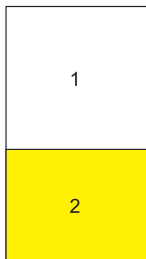
$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}$$

Zweite Ableitungen

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial T}$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \right)_{p, N_j} = \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_j} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}$$
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, N_j} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}$$

Zweiphasensysteme



Zweiphasensystem als System zweier Komponenten

Phasengleichgewicht

$$\begin{aligned}dS &= \left(\frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \right) + \left(\frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \right) \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1\end{aligned}$$

Wie immer müssen die Vorfaktoren der einzelnen Differentiale einzeln verschwinden. Daraus folgt

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2$$

$$\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad p_1 = p_2$$

$$\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_1 = \mu_2$$

Phasengleichgewicht

Wir kommen also zur Aussage:

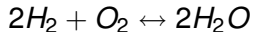
Im Phasengleichgewicht sind Temperatur, Druck und die chemischen Potentiale gleich.

Sind verschiedene Teile eines Gesamtsystems im Gleichgewicht, gilt allgemein

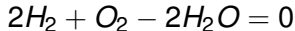
$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p)$$

Chemische Reaktionen

Die Knallgasreaktion wird so beschrieben



Dabei ist die nach rechts laufende Reaktion viel wahrscheinlicher als die Umkehrreaktion. Die Standardform dieser chemischen Reaktion ist



Chemische Reaktionen

Allgemein werden chemische Reaktionen durch Gleichungen des Typs

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0$$

beschrieben, wobei B_i der Molekültyp und b_i die Gewichtskonstante für diese Reaktion ist. Die Teilchenzahl und die Gewichtskonstante sind voneinander abhängig

$$dN_i = \lambda b_i$$

wobei λ eine Proportionalitätskonstante ist.

Chemische Reaktionen

Wie immer muss die Entropie $S = S(U, V, N_1 \dots N_m)$ maximal werden. Das heisst: $dS = 0$. Wir nehmen adiabatisch isochore Bedingungen an. Dann müssen U und V konstant sein. Damit gilt für die Teilchenzahlen

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0$$

Mit Gleichung (18) erhalten wir

$$\sum_{i=1}^m b_i \mu_i = 0$$

Chemische Reaktionen als Mischungen

$$S_M = -k \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{\sum_{i=1}^m N_i} = -k \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{N} > 0$$

Dabei sind die N_i die Anzahl der beteiligten Moleküle der verschiedenen Spezies und $N = \sum_{i=1}^m N_i$ die Gesamtzahl der Teilchen. Bei isobar-isothermen Reaktionsbedingungen gilt für die freie Enthalpie

$$G = \sum_{i=1}^m N_i \mu_i - TS_M = \sum_{i=1}^m N_i \mu_i + kT \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{N}$$

Das Gleichgewicht des Systems ist durch das Minimum von G gegeben. Durch den Term der Mischungsentropie wird keine chemische Reaktion vollständig ablaufen. Beim Knallgas zum Beispiel liegt das Gleichgewicht sehr weit bei H_2O . Trotzdem verbleiben nicht reagierte Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle.

Chemische Reaktionen als Mischungen

Zur Berechnung des Gleichgewichtes verwenden wir

$$dG = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) dN_i$$

Eine Komponente $x_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)$ ist dann (wobei $N = \sum_{i=1}^m N_i$ ist)

$$\begin{aligned} x_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{i=1}^m N_i \mu_i + kT \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{N} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{i=1}^m N_i \mu_i + kT \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i - kT \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\sum_{i=1}^m N_i \right) \right) \\ &= \mu_i + kT \ln N_i + kT N_i \frac{1}{N_i} - kT \ln \left(\sum_{i=1}^m N_i \right) - kT \sum_{j=1}^m N_j \frac{1}{\sum_{i=1}^m N_i} \\ &= \mu_i + kT \ln N_i + kT - kT \ln N - kT \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{N} \end{aligned}$$

Chemische Reaktionen als Mischungen

In jedem Summanden, ausser dem letzten, bleibt nur der Term mit N_j nach dem Ableiten übrig. Im letzten Summanden kann man für beliebige N_j nach N_j ableiten, da N_j im Logarithmus vorkommt. Damit wird

$$\begin{aligned}dG &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) dN_i \\&= \sum_{i=1}^m \left(\mu_i + kT \ln N_i + kT - kT \ln N - kT \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{N} \right) dN_i \\&= \sum_{i=1}^m \left(\mu_i + kT \ln N_i + kT - kT \ln N - kT \frac{N}{N} \right) dN_i \\&= \sum_{i=1}^m (\mu_i + kT \ln N_i - kT \ln N) dN_i\end{aligned}$$

Chemische Reaktionen als Mischungen

mit

$$dN_j = b_j \lambda$$

erhalten wir

$$dG = \left(\sum_{i=1}^m \mu_i b_i + kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i - kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N \right) \lambda$$

Da $dG = 0$ im Gleichgewicht ist, erhalten wir für $\lambda \neq 0$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \mu_i b_i + kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i - kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N &= 0 \\ - \sum_{i=1}^m \mu_i b_i + kT \sum_{i=1}^m b_i \ln \left(\sum_{i=1}^m N_i \right) &= kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i \\ \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i b_i}{kT} \right) &= \prod_{i=1}^m N_i^{b_i} \end{aligned}$$

Massenwirkungsgesetz

Das *Massenwirkungsgesetz* lautet

$$\left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i b_i}{kT} \right) = \prod_{i=1}^m N_i^{b_i}$$

Massenwirkungsgesetz

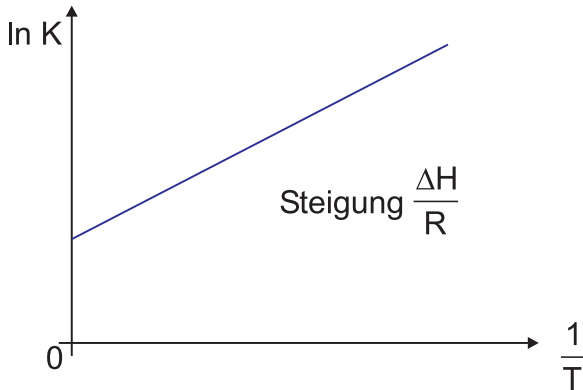
Bei abgeschlossenen Systemen ist die Grösse

$$K^{-1} = \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{+\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(\frac{-\sum \mu_i b_i}{kT} \right) = K^{-1}(T, p) = \text{konstant}$$

konstant. K heisst die *Massenwirkungskonstante*. Sie ist

$$K = \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{-\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(\frac{\sum \mu_i b_i}{kT} \right)$$

Reaktionsenthalpie



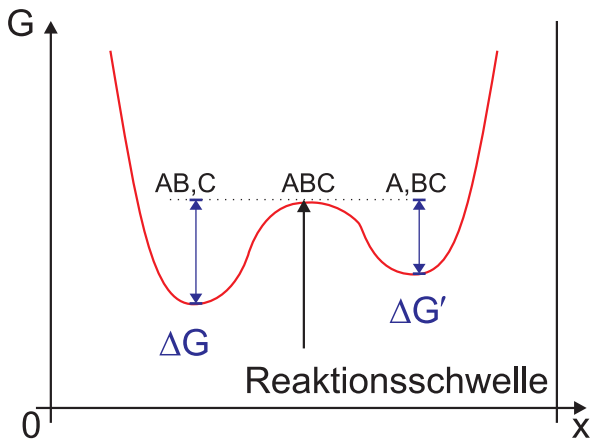
ΔH aus der Arrhenius-Darstellung

van't Hoff-Gleichung

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T^{-1}} = \frac{\Delta H}{R}$$

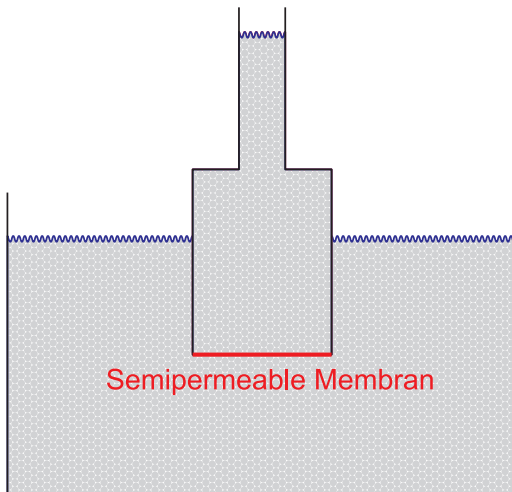
van't Hoff-Gleichung

Reaktions-Koordinaten

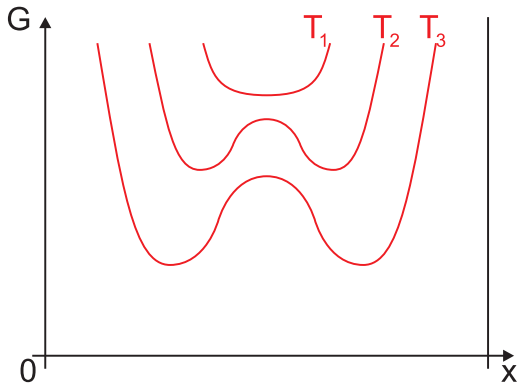


Reaktionskoordinaten

Osmose

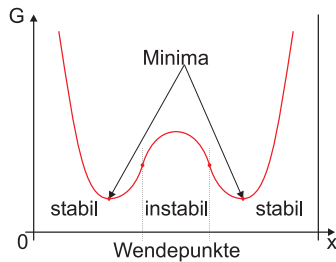


Mischungen



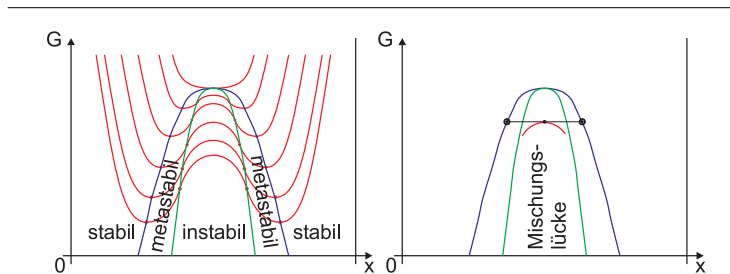
Freie Enthalpie G als Funktion der Temperatur bei Mischungen

Mischungen



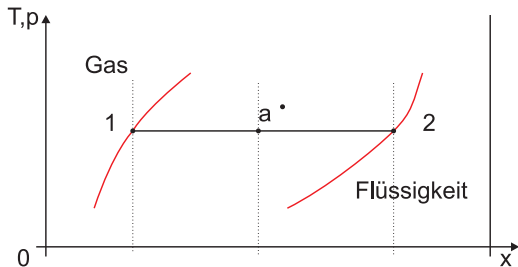
Stabilitätsbedingung für die freie Enthalpie

Mischungen



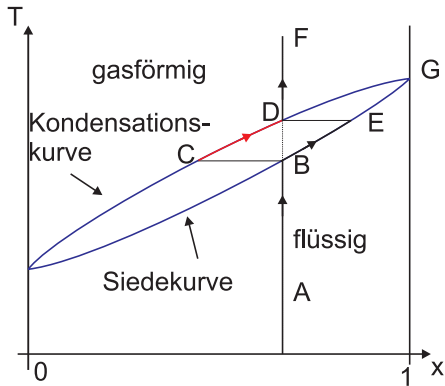
Stabile, metastabile und instabile Bereiche. Rechts ist die Mischungslücke gezeigt.

Hebelgesetz



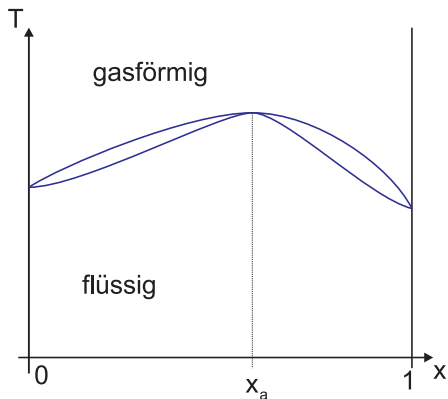
Hebelgesetz für Phasendiagramme

Kategorien von Diagrammen



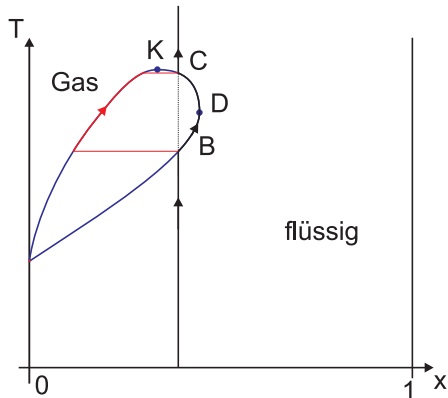
Phasendiagramm für beliebig mischbare Substanzen

Kategorien von Diagrammen



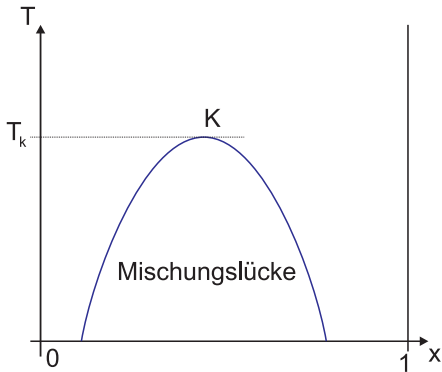
Mischung mit azeotropem Punkt

Kategorien von Diagrammen



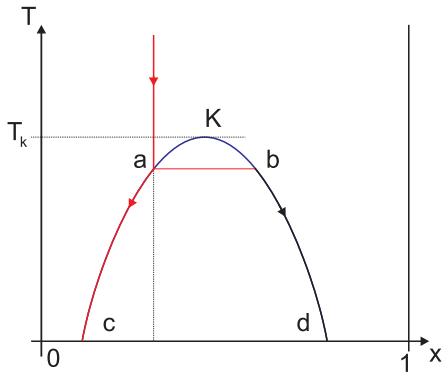
Rückläufige Kondensation

Kategorien von Diagrammen



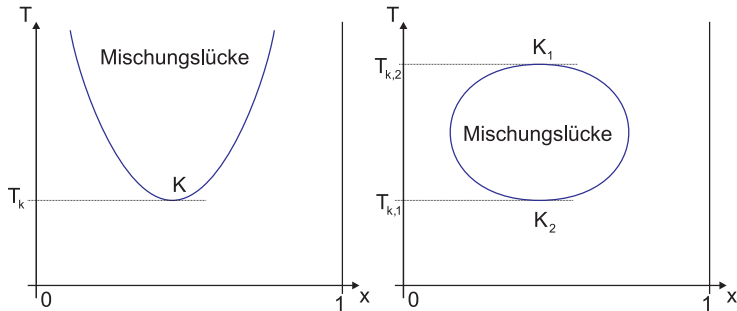
Binäre Mischung mit einer Mischungslücke

Kategorien von Diagrammen



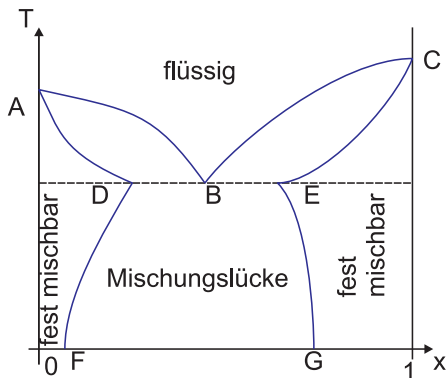
Entmischung an der Mischungslücke

Kategorien von Diagrammen



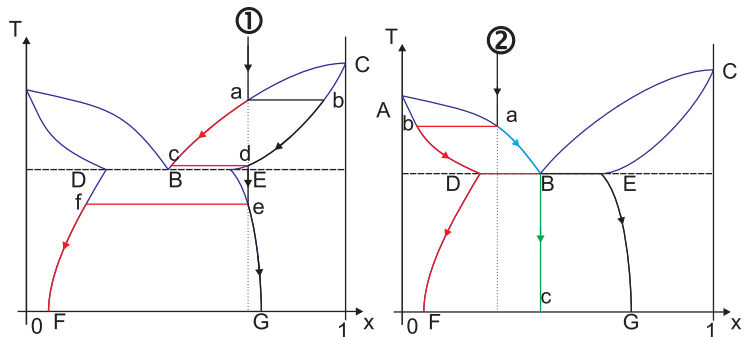
Links: Mischungslücke bei hohen Temperaturen, Rechts Mischungslücke in einem begrenzten Temperaturbereich (Bsp: Nikotin).

Kategorien von Diagrammen



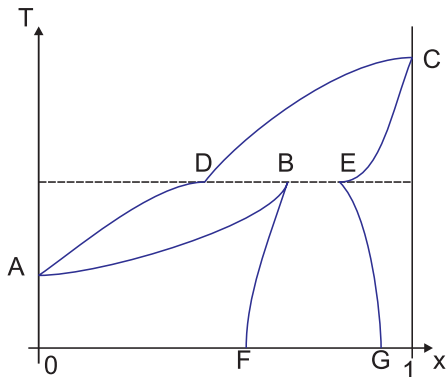
Phasendiagramm mit einem eutektischen Punkt

Kategorien von Diagrammen



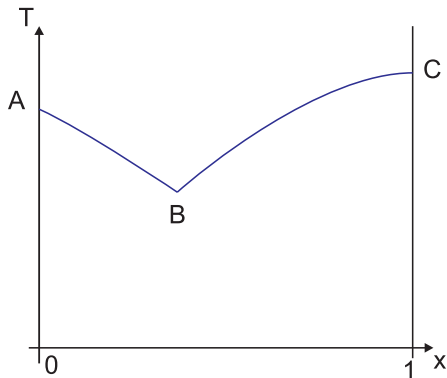
Wege durch die Phasendiagramme

Kategorien von Diagrammen



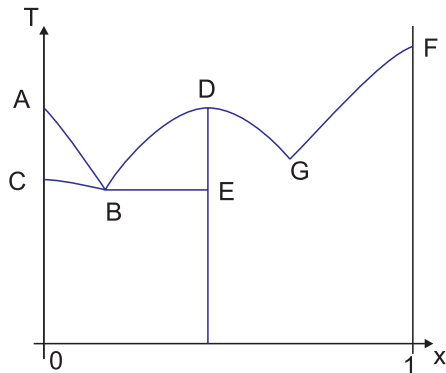
Alternative Lage der Grenzlinien (Vergleich zu Abbildung 40)

Kategorien von Diagrammen



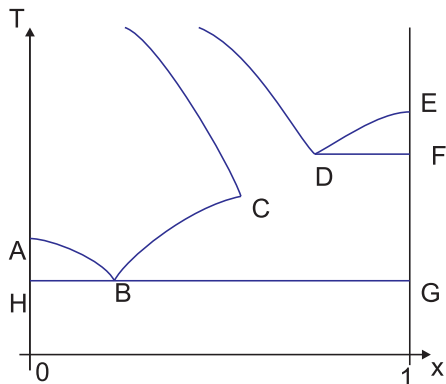
Phasendiagramm mit unmischbarer fester Phase

Kategorien von Diagrammen



Phasendiagramm mit chemischer Verbindung

Kategorien von Diagrammen



Phasendiagramm mit 2 Tripelpunkten
