

3.6 Chemisches Potential [TF 20-21]

Motivation:

Am Anfang hatten wir immer drei Variablen, z.B. $S(E, V, N)$, ab Kapitel 3.1 (Seite 25) haben wir aber N als konstant gehalten. Jetzt wird N als Zustandsvariable wiederhergestellt.

Grundgleichungen:

In der statistischen Mechanik (vgl. Seite 10) wurden verallgemeinerte Kräfte durch $dW = -\sum_j x_j dx_j$ definiert, mit $x_j \in \{V, N, \dots\}$. Es gilt:

$$x_1 = V \Rightarrow X_1 = p = -\frac{\partial E}{\partial V}$$

$$x_2 = N \Rightarrow X_2 = -\mu = -\frac{\partial E}{\partial N} \quad . \quad (\text{D1})$$

Damit lautet $dE = dQ + dW = TdS - pdV + \mu dN$. So erhält man das chemische Potential aus $S = k_B \ln \Omega(E, V, N)$ durch (vgl. Seite 16)

$$\frac{\mu}{T} = -\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E, V} .$$

In der Thermodynamik haben wir die weiteren Linearkombinationen $F = E - TS$, $H = E + pV$, $G = E - TS + pV$ definiert (Seite 33). Für die entsprechenden Differenziale erhalten wir

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \quad (\text{D2})$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN \quad (\text{D3})$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (\text{D4})$$

F und J sind wichtig, weil sie mikroskopisch hergeleitet werden können (vgl. Kap. 3.7); H , weil sie eine zentrale Rolle in der Hydrodynamik spielt (S. 40); G , wegen ihrer Rolle in chemischen Reaktionen (S. 47).

Es lohnt sich jetzt, eine weitere Legendre-Transformation durchzuführen. Ein grosskanonisches Potential wird als

$$J := F - \mu N = E - TS - \mu N$$

definiert. Das entsprechende vollständige Differenzial lautet

$$\begin{aligned} dJ &= dF - Nd\mu - \mu dN \\ &= -SdT - pdV - Nd\mu . \end{aligned} \quad (\text{D5})$$

So sind T, V, μ die natürlichen Variablen: $J = J(T, V, \mu)$.

Wenn J bekannt ist, erhalten wir

$$S = -\left. \frac{\partial J}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad p = -\left. \frac{\partial J}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad N = -\left. \frac{\partial J}{\partial \mu} \right|_{T, V} ,$$

sowie auch die Maxwell-Beziehungen: (vgl. Seite 34)

$$\left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T, V} = \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{T, \mu} \quad (\text{M5}).$$

Gibbs-Duhem-Gleichung: Die bisherigen Gleichungen können noch wesentlich verbessert werden, wenn wir uns daran erinnern, dass alle Variablen entweder extensiv oder intensiv sind (vgl. Seite 25).

Betrachten wir z.B. das Gibbs-Potential G . Laut (D4) auf Seite 45 hat G nur eine extensive Variable, so dass unbedingt

$$G(T, p, N) = N g(T, p) .$$

Es folgt

$$\mu \stackrel{(D4)}{=} \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p} = g(T, p) \stackrel{!}{=} \frac{G}{N} .$$

(Skalierungseigenschaft)

In anderen Worten,

$$G = E - TS + pV = \mu N \quad (*)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} E = TS - pV + \mu N, & \text{(vgl. Seite 21 für ideales Gas)} \\ F = -pV + \mu N, \\ H = TS + \mu N, \\ J = -pV \end{cases} \quad (**) .$$

Aus den Gleichungen (*) und (D4) erhalten wir zwei unterschiedliche Ausdrücke für dG :

$$dG \stackrel{(*)}{=} N dp + \mu dN \stackrel{(D4)}{=} -SdT + Vdp + \mu dN$$

Die damit erhaltene neue Beziehung ist die Gibbs-Duhem-Gleichung. Zwei Darstellungen kommen häufig zum Einsatz:

(i) Setze dp auf der linken Seite und dividiere durch V :

$$Vdp = SdT + Ndm$$

$$\Rightarrow \boxed{dp = SdT + Ndm}, \quad s := \frac{S}{V}, \quad n := \frac{N}{V}$$

(Entropie-) dichte *(Teilchen-) dichte*

Dies impliziert, dass $p = p(T, \mu)$.

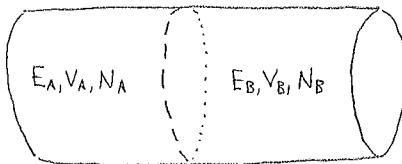
(ii) Setze $d\mu$ auf der linken Seite und dividiere durch N :

$$\boxed{d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp}$$

Dies impliziert, dass $\mu = \mu(T, p)$.

In der Literatur [z.B. TF] wird häufig s als $\frac{S}{N}$ definiert, nicht $\frac{S}{V}$ wie hier.
Die Notation $v := \frac{V}{N}$ kann auch eingeführt werden.

Gleichgewichtsbedingungen: Betrachten wir ein Gedankenexperiment wie auf Seiten 14-15:



$$\begin{aligned} E &= E_A + E_B \\ V &= V_A + V_B \\ N &= N_A + N_B \end{aligned}$$

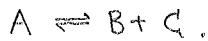
Maximierung von $S_A(E_A, V_A, N_A) + S_B(E - E_A, V - V_A, N - N_A)$ bzgl. E_A ergibt $T_A = T_B$ (vgl. Seite 14). Wenn wir auch bzgl. N_A maximieren, erhalten wir

$$\Omega = \frac{\partial S_A}{\partial N_A} - \frac{\partial S_B}{\partial N_B} = -\frac{M_A}{T_A} + \frac{M_B}{T_B}.$$

↑
Seite 45

Nach Einsatz von $T_A = T_B$ folgt $[M_A = M_B]$.

Die obige Betrachtung kann verallgemeinert werden, zu einem System bestehend aus mehreren Substanzen. Wir nehmen an, dass ein „Reaktionsgleichgewicht“ bzw. „chemisches Gleichgewicht“ vorhanden ist, z.B.



Dies heisst, dass der „Zerfall“ $A \rightarrow B + C$ und die inverse Reaktion $B + C \rightarrow A$ gleich schnell stattfinden. Für die Teilchenzahländerungen in einer Reaktion gilt

$$dN_A = -dN_B = -dN_C$$

Im Allgemeinen gilt

$$dN_i = \nu_i dz,$$

wobei dz der Pfeilrichtung entspricht, und $\nu_i = \pm 1, \pm 2, \dots$

Wir betrachten jetzt das Gibbsche Potential, G .

Wenn mehrere Teilchenarten vorhanden sind, erhält ($*$) aus Seite 46 die Form

$$G(T, p, N_i) = \sum_i \mu_i(T, p) N_i.$$

Im Gleichgewicht wird G minimiert, vgl. Seite 36.

Dies führt zu

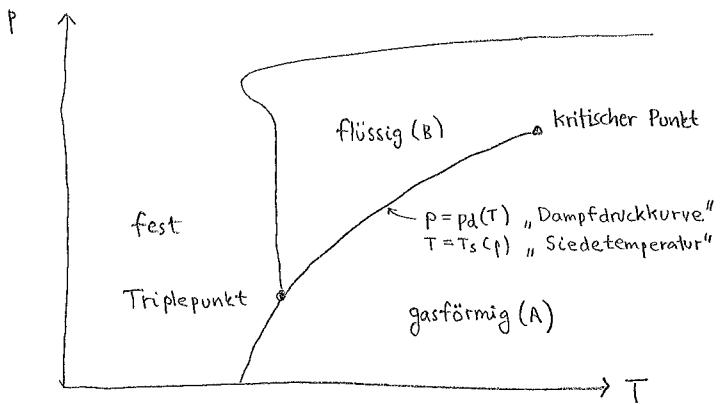
$$\Omega = \frac{\partial G}{\partial z} = \sum_i \mu_i(T, p) \frac{\partial N_i}{\partial z} = \underline{\underline{\sum_i \mu_i \nu_i}}.$$

Für das Beispiel oben erhalten wir ($\nu_A = +1, \nu_B = \nu_C = -1$)

$$M_A - M_B - M_C = 0 \Leftrightarrow$$

$$[M_A = M_B + M_C].$$

Clausius-Clapeyron-Gleichung: Erinnern wir uns ans Phasendiagramm des Wassers (vgl. Seite 24):



Es herrsche ein Gleichgewicht zwischen den flüssigen und gasförmigen Phase. Weil das Gibbsche Potential minimiert wird, muss es in beiden Phasen denselben Wert haben. Die Teilchenzahl N (z.B. 1 Mol = 6×10^{23}) kann im Prinzip von einer zur anderen Phase übertragen werden. Aus diesen Überlegungen sowie Gleichung (*) auf Seite 46 finden wir die Gleichgewichtsbedingung wieder:

$$\frac{G(T, p, N)}{N} = \mu(T, p) \Rightarrow \mu_A(T, p_d(T)) = \mu_B(T, p_d(T)).$$

Wir nehmen eine Ableitung entlang der Dampfdruckkurve:

$$\left. \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right|_p + \underbrace{\left. \frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right|_T}_{-\left(\frac{\nu}{N}\right)_A} \overline{p'_d(T)} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right|_p + \underbrace{\left. \frac{\partial \mu_B}{\partial p} \right|_T}_{\left(\frac{\nu}{N}\right)_B} \overline{p'_d(T)}.$$

aus Gibbs-Duhem, Seite 46

$$\Rightarrow \overline{p'_d(T)} \approx \frac{\left(\frac{\nu}{N}\right)_A - \left(\frac{\nu}{N}\right)_B}{\left(\frac{\nu}{N}\right)_A - \left(\frac{\nu}{N}\right)_B} = : \frac{\Delta \nu}{N}$$

Weil T, p, μ kontinuierlich sind, und $H = TS + \mu N$ gilt (vgl. Seite 46) ist $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$. Die Grösse ΔH wird die „Umwandlungsenthalpie“ bzw. „latente Wärme“ genannt. Damit erhalten wir die Clausius-Clapeyron-Gleichung für den Gradienten der Dampfdruckkurve:

$$\boxed{\frac{dp_d(T)}{dT} = \frac{\Delta(H/N)}{T \Delta(\nu/N)}}.$$

Hier ist $\Delta(\frac{\nu}{N})$ Volumenänderung pro Mol.

Häufig wird die latente Wärme mit $L := \Delta H$ bezeichnet.