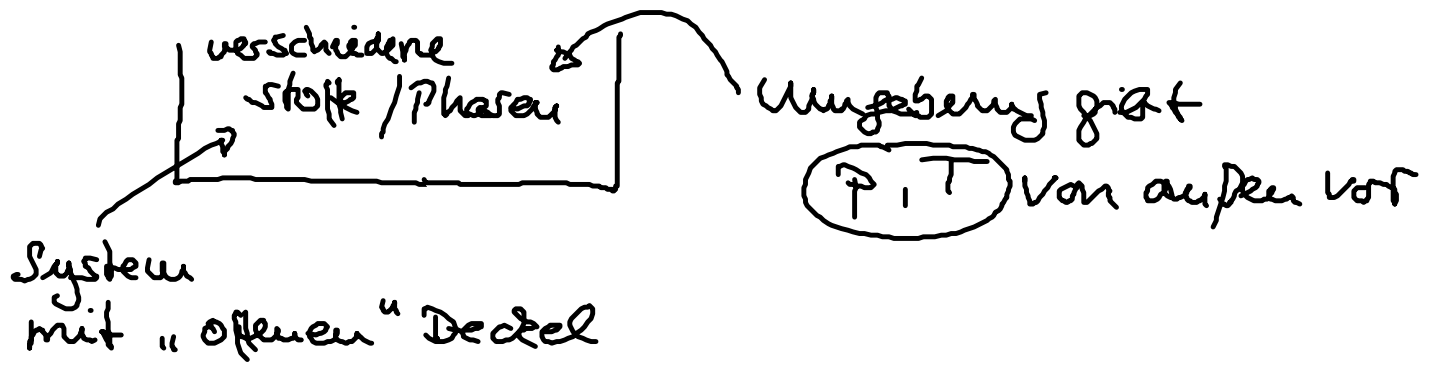


18. Chemische Reaktionen und Stoffgemische

Betrachten offene Gefäße



am besten geeignetes Potential ist die freie Enthalpie $G = G(p, T, N_i)$

N_i : Teilchenzahlen der Stoffe bzw. Phasen

Distinktionen: Gleichgewichtssituationen

\Rightarrow thermodynamisches Potential ist extremal

$$dG = 0 = \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \sum_i \mu_i dN_i$$

aus dem gegebenen $G = G(p, T, N_i)$

von außen wird Druck (p) und Temperatur (T) festgehalten $\Rightarrow dp = 0, dT = 0$

Gleichgewichtsbedingung $0 = \sum_i \mu_i dN_i$

für ein offenes Gefäß, das ein Stoffgemisch bzw. Phasengemisch enthält

als Beispiele: 2 Systeme (i, ii):

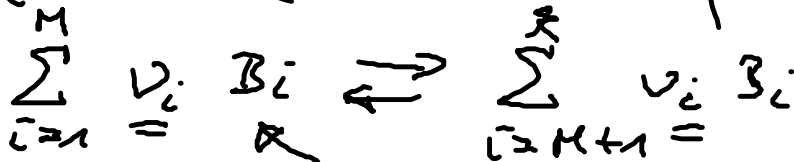
(i) Reine chemische Reaktion, d.h. reine Stoffumwandlungen, aber Phasen können sich ineinander umwandeln bzw. sie können auch koexistieren

Nebenbedingung: $N = \sum_i n_i = \text{konstant}$

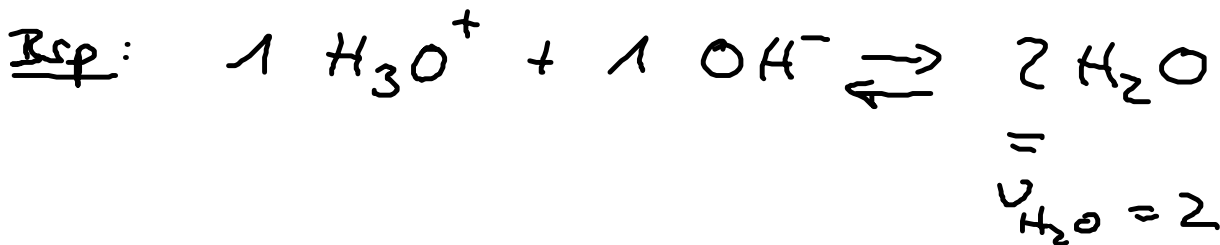
alle H_2O Moleküle können flüssig, fest oder gasförmig vorliegen

typische Frage: Wann liegen Flüssigkeiten und Gas gemeinsam vor bei welcher Druck und welcher Temperatur?

(ii) chemische Reaktionen finden statt

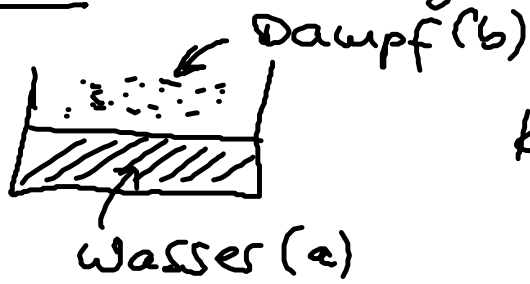


Reaktionspartner (M für Hinreaktion, $K-M$ für Rückreaktion)
Stöchiometrischer Koeffizient



typische Frage: bei welchem Druck und bei welcher Temperatur stellt sich das gewünschte Konzentrationsverhältnis her?

18.1 : Phasengemische : Koexistenz von 2 Phasen

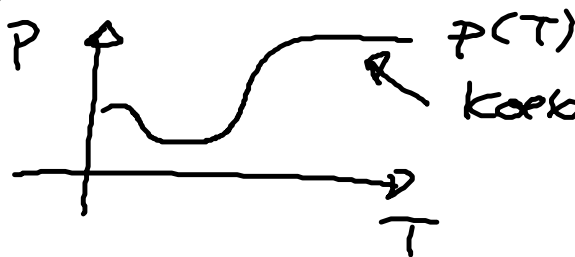


$$\text{Koexistenz : } \mu_a(p, T) = \mu_b(p, T)$$

ist die Gleichgewichtsbedingung, wenn beide Phasen existieren

d.h. $\mu_a = \mu_b$ ist eine Bestimmungsgeg. für bspw.

$p = p(T)$ um eine Koexistenzkurve zu realisieren



Koexistenz: wenn T vorgegeben ist, kann ich den Druck p angeben

μ ist zunächst unbekannt, also versuchen wir μ aus $d\mu$ zu bestimmen und daraus dann $p(T)$

$$d\mu_a = d\mu_b \quad , \quad \mu_i = \mu_i(p, T)$$

$$\frac{\partial \mu_a}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_a}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_b}{\partial p} dp + \frac{\partial \mu_b}{\partial T} dT$$

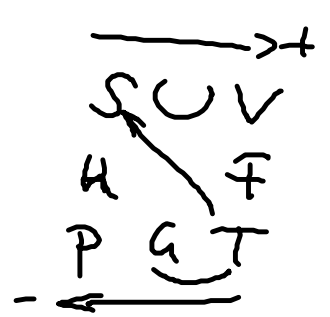
Gibbs-Duhem-Relation: $G(T, p, N) = N\mu(p, T)$
($i = a, b$)

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T} = \frac{G}{N_i} = g_i \quad (\text{Enthalpie pro Teilchen})$$

weil G extensiv, (T, p) aber intensiv, muss G linear in N sein

$$\rightarrow \frac{\partial G}{\partial N_i} = f = G(T, P)$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, N_i} = \frac{1}{N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, T_i} = -\frac{S}{N_i}$$



Entropie pro Teilchen: $-\frac{1}{N_i} S = -s_i$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, N_i} = \frac{1}{N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i} = \frac{V}{N_i} = v_i \quad (\text{Volumen pro Teilchen})$$

einsetzen in $d\mu_a = d\mu_b$

$$(v_a - v_b) dp = (s_a - s_b) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_a - s_b}{v_a - v_b} \rightarrow \text{müssen daran weiter arbeiten}$$

Zähler: gleich gewichtet $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$

Gleichung für Phasenübergang interpretieren
(findet alles bei T statt, aber was ist Q)

$$s_a = \frac{S}{N_a}, \quad s_b = \frac{S}{N_b}$$

$$\text{analog zum 2. HS} \quad : \quad q_{ab} = T(s_a - s_b)$$

Phasengleichgewicht zwischen zwei Phasen
(a, b) ist mit Entropiedifferenz / Teilchen und
einer Wärme verbunden $\Delta Q \Rightarrow q_{ab}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{ab}}{T(v_a - v_b)}$$

q_{ab} ist die für eine Entropieänderung pro Teilchen benötigte Wärme bei einem Phasenübergang

Gas

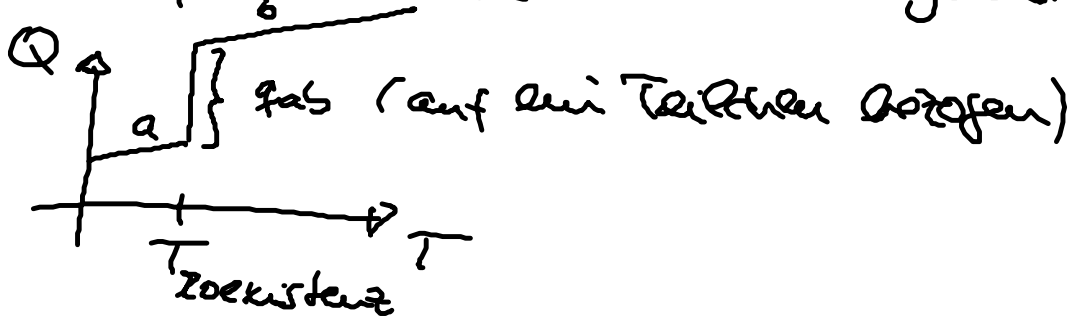
Unordnung S_b

\neq

flüssig

Ordnung S_a

q_{ab} wird konsequenterweise Umwandlungswärme genannt



$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{ab}}{T(v_a - v_b)}$$

Dampfdruck nach Clausius

q_{ab} ist phänomenologische Enthalpie und wird i. a. von p, T abhängen

typische Annahme $q_{ab} = \text{const.}$

Zusammenfassung:

(a) Clausius ergibt $p = p(T)$, Koexistenzkurve



(b) Gas (b), flüssig (a)

$$(i) \frac{V_{\text{gas}}}{N_{\text{gas}}} \gg \frac{V_{\text{flüssig}}}{N_{\text{flüssig}}} \rightarrow v_g \gg v_a$$

d.h. unterschiedlich viel Plätze für die Teilchen

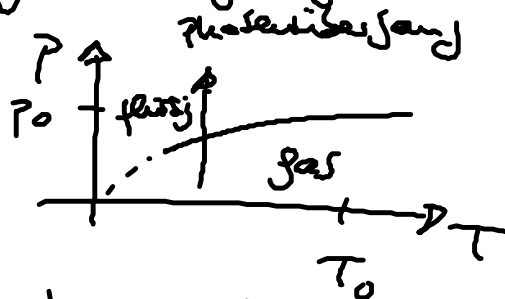
$$(ii) \text{ ideales Gas (G) } \quad v_p = \lambda v_T, \quad p \frac{V_g}{N_g} = \lambda T$$

$$p v_g = \lambda T$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p q_{\text{ab}}}{\lambda T^2} \Leftrightarrow \frac{dp}{p} = \frac{dT q_{\text{ab}}}{\lambda T^2}$$

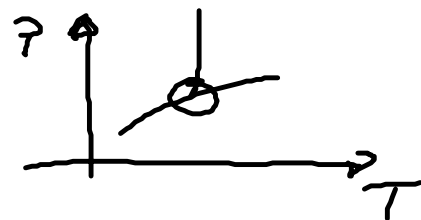
$$p = p_0 e^{-\left(\frac{q_{\text{ab}}}{\lambda T} - \frac{q_{\text{ab}}}{\lambda T_0}\right)} \quad (v_g \gg v_a, q_{\text{ab}} = \text{const.})$$

p_0, T_0 sind Anfangsbedingungen auf der Koexistenzkurve



d.h. zu bestimmtes T erfordert zu bestimmtes p damit die Phasen beide existieren

(c) 3 Phasen: $\mu_a = \mu_b = \mu_c$



(d) Höhenabhängigkeit des Siedepunktes

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p q_{\text{ab}}}{\lambda T^2} \rightarrow \Delta T = \frac{\Delta p}{p} \frac{T^2 \lambda}{q_{\text{ab}}}$$

(für kleine Änderungen)

3 km Höhe: Δp um 30% abgenommen hat

$$\Delta T \approx -10 \text{ K}$$

Siedepunkt von H_2O wird um 10° herabgesetzt

18.2: Chemischen Reaktionen: Massenwirkungsgesetz

Nebenbedingung: $\frac{\Delta N_i}{\nu_i} = \frac{\Delta N_j}{\nu_j} = \xi = \text{const.}$

ξ : Reaktionslaufzahl, soll unabhängig von i sein (verschiedene Reaktionspartner)

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \xi, \quad \forall_i$$

Gleichgewichtsbedingung: $\sum_i \mu_i dN_i = 0$

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0, \quad \text{d.h.} \quad \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

für chemische Reaktionen

also nicht $\mu_i = \mu_j$, sondern $\nu_i \mu_i = \nu_j \mu_j$

→ Stoffumwandlungen werden berücksichtigt

alle i sind ideale Gase:

Setzen voraus: $\mu_i = -kT \ln \left(\frac{1}{\nu_i f_i^3(T)} \right)$

↑ ν_i Teilchenkonzentration ↓ $f_i^3(T)$ thermische WL

$$\frac{\mu_i}{RT} = -\ln\left(\frac{\Lambda}{u_i}\right) - \ln\left(\frac{\Lambda}{x_i^3}\right)$$

$$= -\ln\left(\frac{V}{N_i}\right) - \underbrace{\ln\left(\frac{\Lambda}{x_i^3}\right)}_{f_i(T)}$$

Ziel: Konzentration einführen $c_i = \frac{N_i}{N}$

$$N = \sum_i N_i \quad c_i \equiv \text{Konzentration des Reaktionspartners } i$$

$$\frac{\mu_i}{RT} = -f_i(T) + \ln\left(\frac{N_i \cdot \overbrace{N_i}^{c_i}}{V \cdot N!}\right)$$

$$= -f_i(T) + \ln c_i + \ln\left(\frac{N}{V}\right)$$

$$= -f_i(T) + \ln c_i + \ln\left(\frac{P}{RT}\right)$$

einsetzen in die GGB: $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$

$$= -\sum_i \nu_i f_i(T) + \sum_i \nu_i \ln c_i + \sum_i \nu_i \ln P$$

$$- \sum_i \nu_i \ln(RT)$$

$$\sum_i \ln[(c_i)^{\nu_i}] + \underbrace{\sum_i \nu_i \ln P}_{= \ln P^{\sum_i \nu_i}} \equiv \ln k_0(T)$$

beliebige Fkt. von T

$$\ln \prod_i c_i^{\nu_i} = \ln \left[\frac{k_0(T)}{P^{\sum_i \nu_i}} \right] \quad | \text{ Umkehrfkt.}$$

Massenwirkungsgesetz:

$$\prod_{i=1}^N c_i^{v_i} = \frac{k_0(T)}{p_i^{v_i}} \equiv F(p, T)$$

Durch Berechnen der rechten Seite als Fkt. von Druck und Temperatur kann das Verhältnis der Konzentration mit Gleichgewicht festgelegt werden.

Beispiel: pH-Wert von Wasser



Anwendung des Massenwirkungsgesetz:

$$10^{-14} = \left[\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \left[\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \right] = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Wasser von Wasser: $c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$

$$c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7}$$

$$\Rightarrow \text{pH} \stackrel{\text{Definition}}{=} -\log[c_{\text{OH}^-}] = 7$$