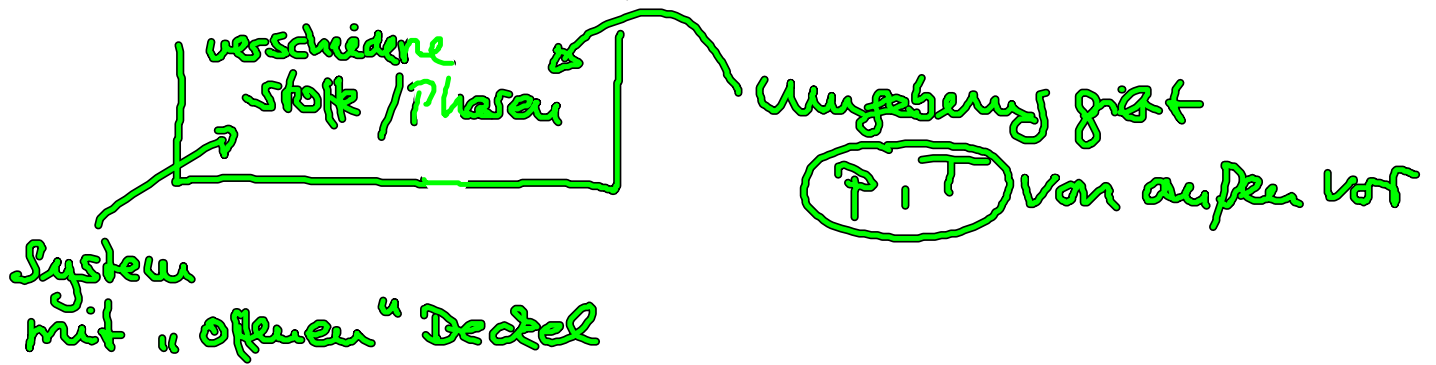


# 18. Chemische Reaktionen und Stoffgemische

Betrachten offene Gefäße



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

$N_i$ : Teilchenzahlen der Stoffe bzw. Phasen

Diszussion: 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  $G = G(p, T, N_i)$

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial N_i}$$

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):

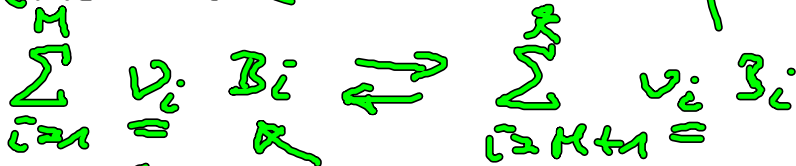
(i) Reine chemische Reaktion, d.h. reine Stoffumwandlung, aber Phasen können sich ineinander umwandeln bzw. sie können auch koexistieren

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

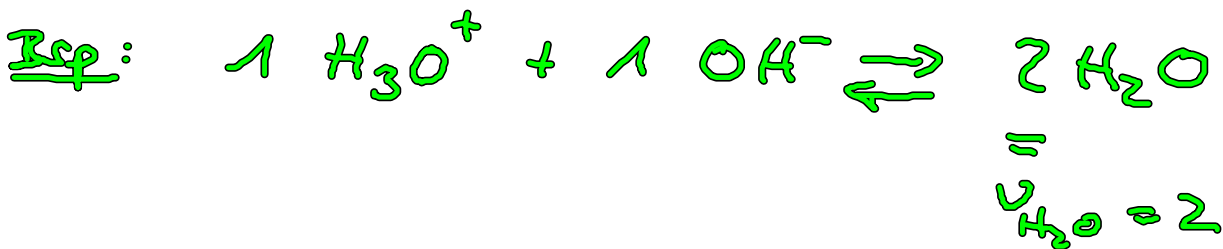
alle  $H_2O$  Moleküle  $\swarrow$  können flüssig, fest oder gasförmig vorliegen  $\nwarrow$

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

(ii) chemische Reaktionen finden statt

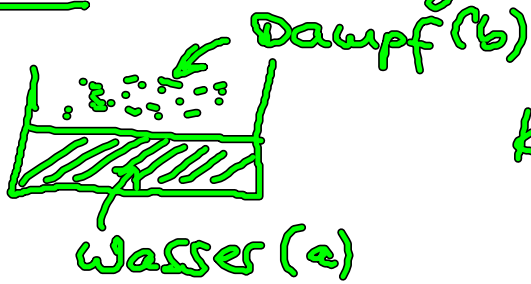


Reaktionspartner (M für Hinreaktion,  $K-M$  für Rückreaktion)  
Stöchiometrischer Koeffizient



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

# 18.1 : Phasengemische : Koexistenz von 2 Phasen

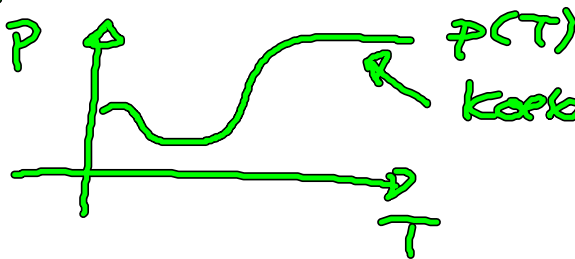


$$\text{Koexistenz : } \mu_a(p, T) = \mu_b(p, T)$$

ist die Gleichgewichtsbedingung, wenn beide Phasen existieren

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

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



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

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

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

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

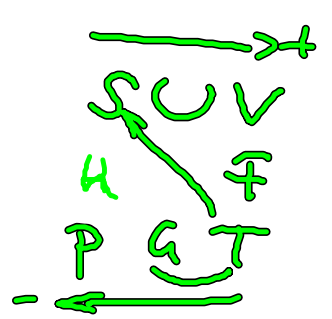
Gibbs-Duhem-Relation:  $G(T, p, N) = N\mu(p, T)$   
( $i = a, b$ )

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

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  $d\mu_a = d\mu_b$

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho_a - \rho_b}{v_a - v_b} \rightarrow \text{müssen dazu weiter arbeiten}$$

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

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

$$\rho_a = \frac{S}{N_a}, \quad \rho_b = \frac{S}{N_b}$$

auslog zum 2. HS:  $q_{ab} = T(\rho_a - \rho_b)$

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

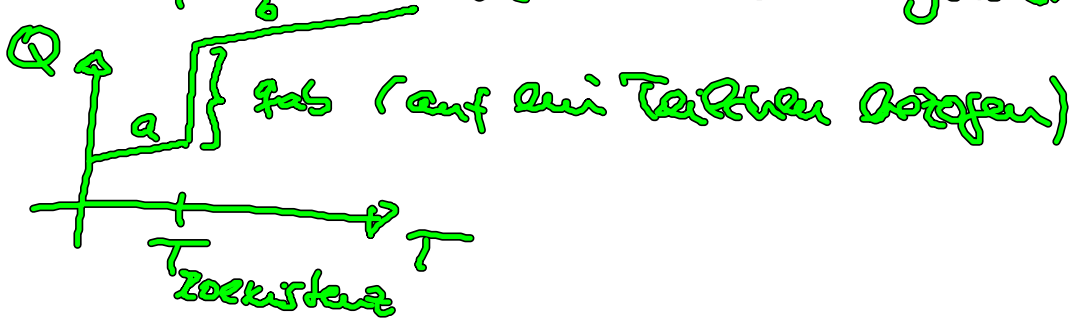
Gas

Unordnung  $S_b$

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 phänomenologisch empirisch und wird i. a. von  $p, T$  abhängen  
typische Annahme  $q_{ab} = \text{const.}$

Zusammenfassung:

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



(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

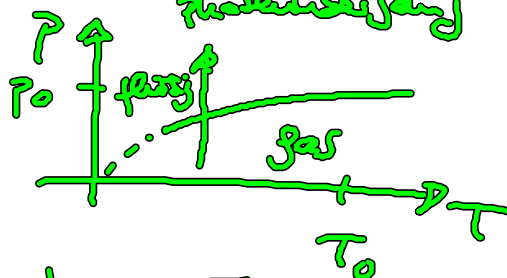
$$(ii) \text{ ideales Gas (G)} \quad v_p = \lambda v_T, \quad p \frac{V_g}{N_g} = \lambda T$$

$$p v_g = \lambda T$$

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

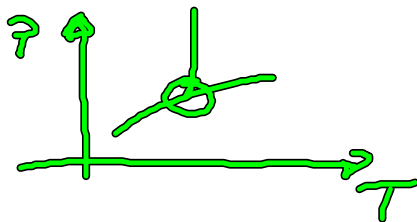
$$p = p_0 e^{-\left(\frac{q_{\text{fl}}}{\lambda T} - \frac{q_{\text{fl}}}{\lambda T_0}\right)} \quad (v_g \gg v_a, q_{\text{fl}} = \text{const.})$$

$p_0, T_0$  sind Anfangsbedingungen auf der Koexistenzkurve



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

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



(d) Höhenabhängigkeit des Siedepunktes

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

(für kleine Änderungen)

3 km Höhe:  $\Delta p$  um 30% abgenommen hat  
 $\Delta T \approx -10 \text{ K}$

Siedepunkt von  $\text{H}_2\text{O}$  wird um  $10^\circ$  herabgesetzt

## 18.2: Chemischen Reaktionen: Massenwirkungsgesetz

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

$\xi$ : 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:  $\mu_i = -RT \ln \left( \frac{1}{\nu_i x_i(T)} \right)$   
↑ Teilchenkonzentration      ↓ thermische WL

$$\frac{\mu_i}{RT} = -\ln\left(\frac{1}{c_i}\right) - \ln\left(\frac{1}{x_i^s}\right)$$

$$= -\ln\left(\frac{V}{N_i}\right) - f_i(T)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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