

5.5. Chemische Reaktionen und Stoffgemische

System p, T
offenes Gefäß, Druck u. Temperatur von außen
vorgegeben.

zugeordnetes Potential ist freie Enthalpie: $G(p, T, N_i)$
 G \uparrow

Wir diskutieren hier Gleichgewichtssysteme:
thermodynamisches Potential ist extremal
(Teilchenzahl der i -ten Komponente
(Reaktionspartner,
Phase ein Stoffes))

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

von außen Druck und Temperatur vorgegeben $dp, dT = 0$

$$dG = 0 = \sum_{i=1} \mu_i dN_i \quad \text{Gleichgewichtsbedingung f.} \\ \text{offenes Gefäß}$$

2 Systeme anschauen:

- Stoffgemische (keine Stoffumwandlung), aber
es können Phase ein Stoff existieren

Nebenbedingung: Gesamtstoffzahl soll sich nicht ändern

$$N = \sum_i N_i = \text{konstante}$$

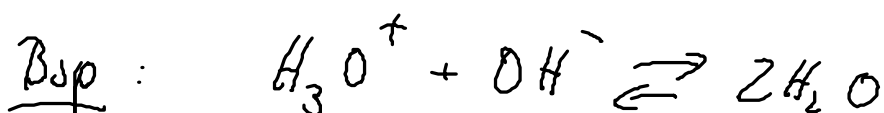
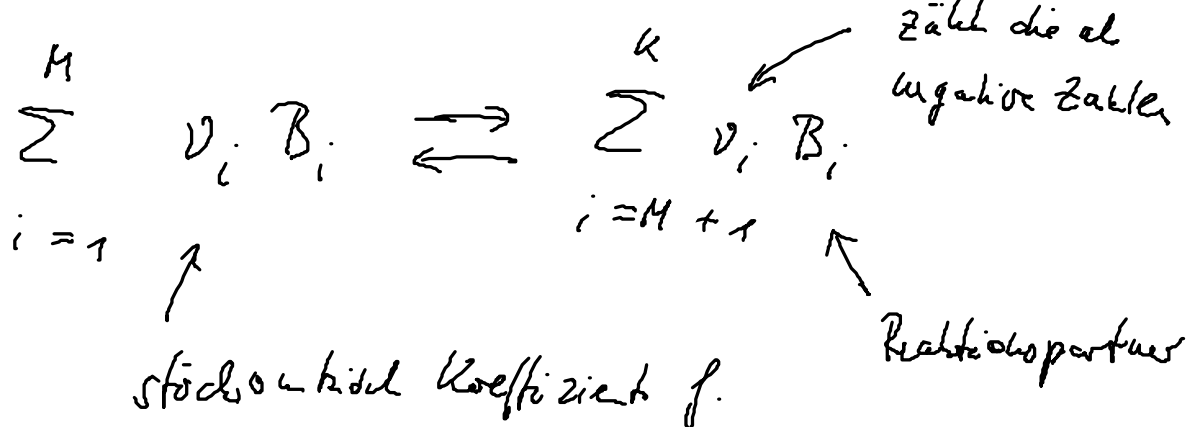
Spätes: Bedingungen einer Phase gleichgewichts können hiermit bestimmt werden, z.B.

Bsp: bei welchem Druck / Temperatur liegen beide Phasen im System vor
(1 Stoff, univ. Phasen)

- chemische Reaktionen: Stoffumwandlung mögl.

Nebenbedingung: stöchiometrische Verhältnisse einer

chemischen Reaktion:

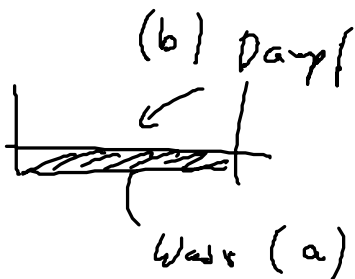


$$v_1 = 1, v_2 = 1, v_3 = -2$$

später: bei welchem Druck / Temperatur
liegt es fließgleichgewicht vor. und
wie bestimmt das die Konzentration
der Reaktionspartner? (Massewirkungsgesetz)

typische Frage: pH-Wert von Wasser
(Konzentration d. Ionen)

5.5.1 Phase gemischte: Koexistenzgleichg. von 2 Phasen



Bedingg. f. fließgleichgewicht von 2 Systemen:
chemisch Potential μ & p identisch sein

Koexistenzbedingg. beider Phasen a, b:

$$\mu_a(p, T) = \mu_b(p, T)$$

dies umstellen bekommt man

$$p = p(T) \rightarrow \text{gibt die Bedingg.}$$

an f. Koexistenz von a, b in fl. Zustand

T vorgeben, so kann p berechnet werden.

μ unbekannt, daher Dgl. ableite f. $p(T)$:

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

$(a,b) = i$

↑
?

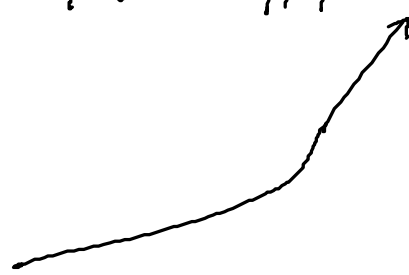
Wiss: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T} = \frac{G}{N_i} \equiv g_i \stackrel{!}{=} \text{Energie pro Teilchen}$

↑
G linear in N_i

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

↑
Entropie pro Teilchen

S U V
H F
p G T
↔
→



$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, N_i} = \frac{1}{N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{V}{N_i} = \bar{v}_i \hat{=} \frac{\text{Volumen}}{\text{Teilchen}}$$

einsetzen:

$$(\bar{v}_a - \bar{v}_b) dp = (s_a - s_b) dT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_a - s_b}{\bar{v}_a - \bar{v}_b}$$

in feld gemittelt: Entropie diffz nach dem 2. Hauptsatz

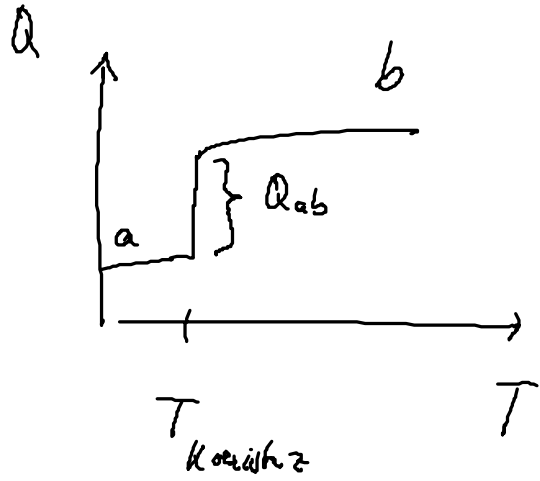
durch Wärme ausdrücken $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ ← ? alles, was diskutiert wurde

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{ab}}{T(\bar{v}_b - \bar{v}_a)}$$

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

$$q_{ab} = T(s_b - s_a)$$

Welche Wärme q_{ab} ist das?



q_{ab} Umwandlungswärme
 zwisch d. Phase a, b.

$\hat{=} T$ in der ganze Rechnung

$p = p(T)$ als Lösung der Dgl.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_{ab}}{T(\nu_b - \nu_a)}$$

Dampfdruckkurve nach Clausius.

typisch wie gute Annahme, dass $q_{ab} \neq q_{ab}(p, T)$
 soll sich nach ν_a p , und T ableiten

Bemerkungen

a) gas (b), flüssig (a) mit 2 Annahmen anzuwenden:

(i, ii)

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

$\underbrace{\hspace{10em}}$
 v_a weglassen

\nearrow
 $\frac{1}{\text{Dichte}}$

(ii) ideal gas zur Beschry. von v_b

$$p \frac{V_b}{N_b} = kT \quad (\text{Gasphase})$$

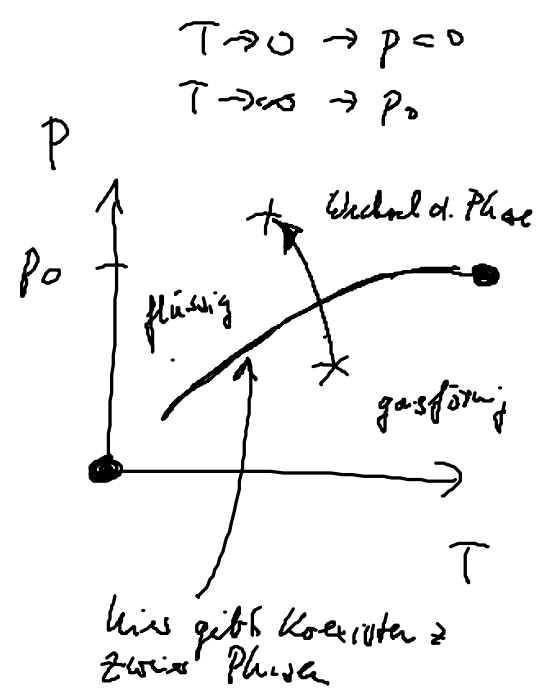
$$p v_b = kT$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p q_{ab}}{kT^2}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$p = e^{-q_{ab}/kT} p_0$$

Dampfdruck über Flüssigkeit gegeben bei festgelegter Temperatur.



übergang $\leftarrow \rightarrow$ heißt Phaseübergang

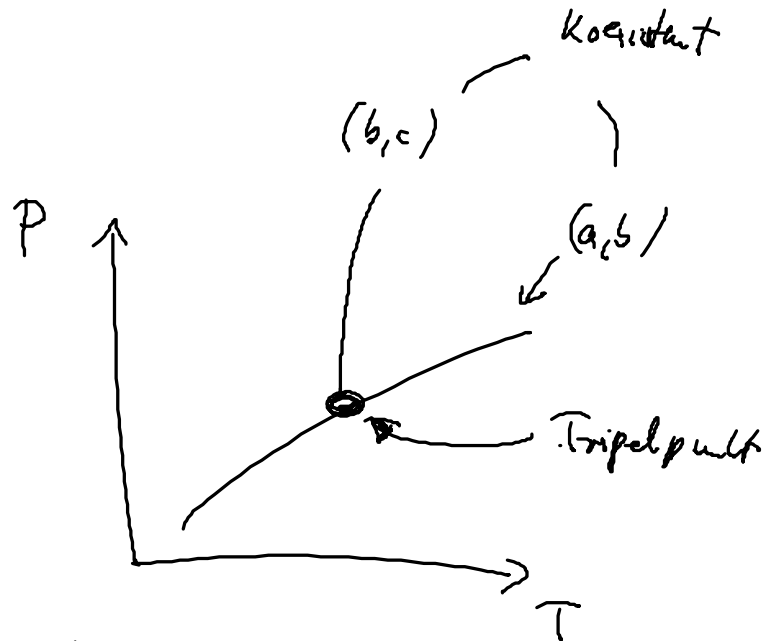
hierbei gilt $\mu_b \rightarrow \mu_a$ über

b) Abwending auf 3 Phasen

ohne Beweis

$$\mu_a = \mu_b = \mu_c$$

flüssig gas fest



Am Tripelpunkt liegen alle 3 Phasen vor.

c) Höheabhängigkeit d. Siedepunkts

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot q_{ab}}{k T^2} \rightarrow \Delta T \approx \frac{\Delta p}{p} \frac{T^2 k}{q_{ab}}$$

3km Höhen: Druck um 30% gesunken ist

$$\Delta T \approx -0.3 \frac{T^2 k}{q_{ab}}$$

$$T \approx 273 \text{ K Mittelwert}$$

$$q_{ab} \approx 10^4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (\text{experimentell})$$

$$\Delta T \approx -10 \text{ K in 3km Höhe.}$$

Wasser siedet bei 90° .

5.5.2. Chemisch Reaktionen: Massewirkungsgesetz

Nebenbedingung durch die Stöchiometrie gegeben

Reaktionslaufzahl ξ : Anzahl von Reaktionen in
ein festes Zeitintervall

$$N_i = N_i^0 + \nu_i \xi \quad \leftarrow \text{Umsatz in Zeitintervall}$$

\uparrow \nwarrow
Aufg Zeitintervall

Teilzahl ν_i

eines Reaktionspartners

Gleichgewichtsbedingung: $dG = 0$

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0$$

\uparrow
unabhängig wählte

$$\boxed{\rightarrow \sum_i \mu_i \nu_i = 0}$$

Gleichgewichtsbeding. eines chemischen Reaktion
chemisch Potentiale sind nicht gleich, sondern
die mit den stöchiometrischen Koeffizienten

gewichtet chemisch. Potentiale.

die einfachste Modell für μ_i :

ideal gas

$$\mu_i = -kT \ln \left(\frac{1}{n_i \lambda_i^3(T)} \right)$$

↑ Teilchendichte
↑ thermisch Wellenlänge

Umschreiben und dann in fest gewichtete Bedingg. einsetzen:

$$\frac{\mu_i}{kT} = - \ln \left(\frac{1}{n_i} \right) - \ln \left(\frac{1}{\lambda_i^3} \right)$$

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

ist Funktion
des Temperaturs

Ziel ist es Konzentrationen zu optimieren

$$c_i = \frac{N_i}{N}$$

↑
Konzentration des
i-ten Reaktionspartners

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

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

Reaktion f. ideal Gasgemisch / ideal Gas, Zustand gleichg.

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

einsetzen in die Gleichgewichtsbedingung:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 = - \sum_i \nu_i f_i(T) + \sum_i \nu_i \ln c_i + \sum_i \nu_i \ln p - \sum_i \nu_i \ln(kT)$$

$$\sum_i \left(\ln c_i^{\nu_i} + \ln p^{\nu_i} \right) \equiv \ln K(T)$$

beschrieben als

Funktion der Temperatur

"Gleichgewichtskonstante"

$$\ln \prod_i c_i^{\nu_i} = \ln \frac{K(T)}{p^{\sum \nu_i}} \quad / \text{exp.}$$

$$\prod_{i=1} (c_i)^{\nu_i} = \frac{k(T)}{p^{\sum \nu_i}} = F(p_i, T)$$

Funktion bestimmt d. Druck und Temperatur

Masse Wirkungsgleichs:

Durch Beacht der rechte Seite als Funktion v. Druck und Temperatur kann man das Verhältnis der Konzentration die im flüssig gewillt vorliegen, festlegen.

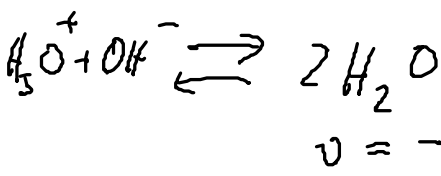
Verhältnis der Konzentrationen ist einstellbar durch p, T .

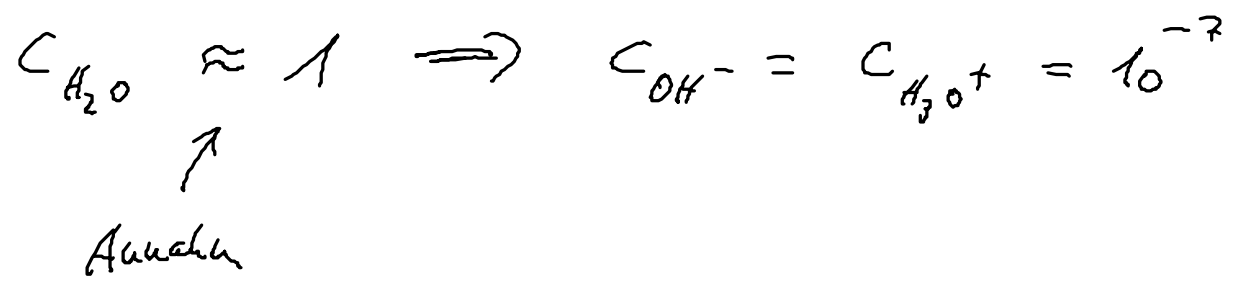
Bemerkungen

- Konzentrationsverhältnis durch p, T festgelegt
- $F(p, T)$ kann voll bestimmt werden (ideale Gasparameter m_i, T)
- pH Wert v. Wasser

$$F = F(\text{Normalbeding.}) = 10^{-14}$$

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





$$\text{pH} \equiv -\log c_{\text{OH}^-} = \underline{\underline{7}}$$