

5.5. Chemische Reaktionen und Stoffgemische

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

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

\uparrow
Teilchenzahl der
 i -ten Komponente
(Reaktionspartner,
Phase etc. Stoffe)

bei Diskussion des Gleichgewichtssystems:

thermodynamisches Potential ist extremal

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

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

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

2 Systeme anschauen:

- Stoffgemische (keine Stoffumwandlung), aber es könnte Phase einen Stoff existieren.

Nebenbedingung: Gesamtteilzahl soll sich nicht ändern

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

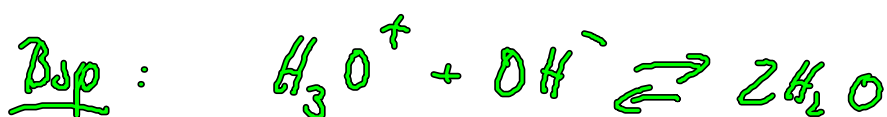
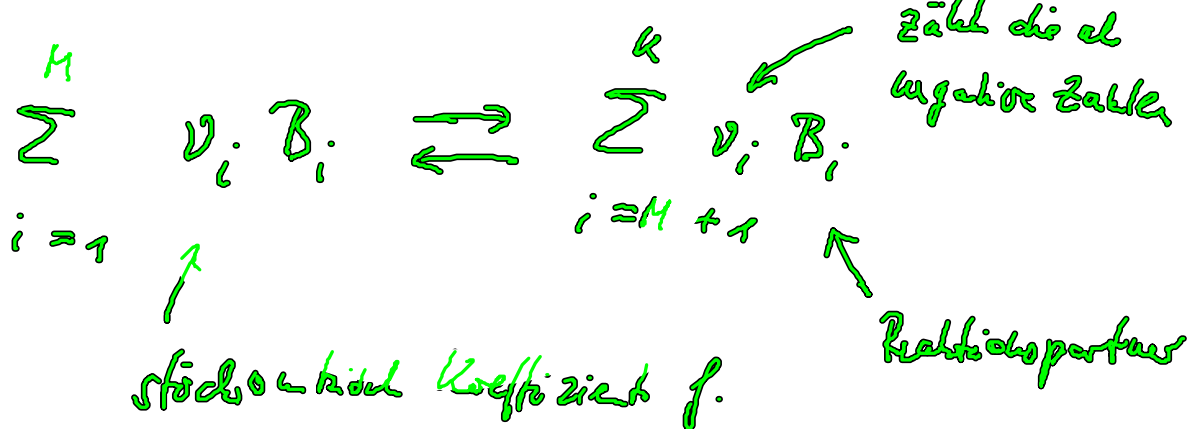
Späts: Bedingungen einer Phase gleichgewichts können hiermit bestimmt werden, z.B.

Bsp: bei welchem Druck / Temperatur liegen beide Phasen ein System vor
(1 Stoff, unter Phase)

- chemische Reaktionen: Stoffumwandlung mögl.

Nebenbedingung: stöchiometrische Verhältnisse einer

chemischen Reaktion:

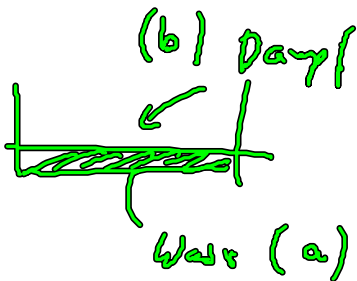


$$v_1 = 1, v_2 = 1, v_3 = -2$$

später: bei gleichen Druck / Temperatur
liegt ein flüchtiges Stoff vor. und
wie bestimmt man die Konzentration
des Reaktionspartners? (Massewirkungsgesetz)

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

5.5.1 Phase gemischte: Koexistenzgleichg. von 2 Phasen



Bedingg. f. flüchtiges Stoff in 2 Systemen:
chemisch Potentiel μ & p identisch sein

Koexistenzbedingg. beider Phasen α, β :

$$\mu_\alpha(p, T) = \mu_\beta(p, T)$$

und umstellen bekommt man

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

an f. Koexistenz von a, b in folgendem

T vorgeben, so kann p berechnet werden.

μ unbekannt, daher Dgl. ableit 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

↑
?

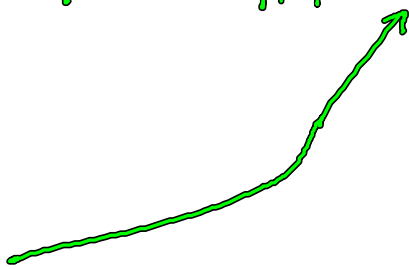
hier: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T} = \frac{G}{N_i} \equiv g_i \stackrel{!}{=} \text{Energie pro Teilchen}$

↑
G linear in N_i

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

Energie pro Teilchen

S	U	V
H		F
p	G	T



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

einsetzen:

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_a - s_b}{v_a - v_b}$$

in folgendem: Entropie diffz nach dem 2. Hauptsatz

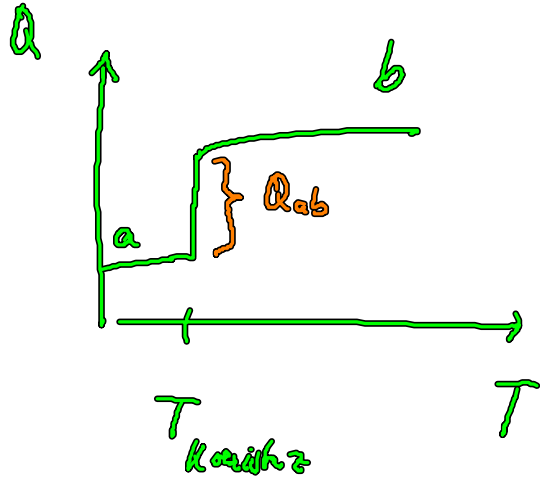
durch Wärme ausdrücken $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ ← ? alles, was diskutiert wurde

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

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} Umwandlungsenergie
 zwischen d. Phasen a, b.

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

$p = p(T)$ als Lösung der Dgl.

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

Dampfdruckkurve nach Clausius.

typisch wie jede Annahme, dass $q_{ab} \neq q_{ab}(p, T)$
 soll sich nach v_a , p , und T abhängen

Bemerkungen

a) $q_a(b)$, flüssig (a) auf 2 Annahmen auswerten:

(i, ii)

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

$\underbrace{\hspace{10em}}_{v_a \text{ vernachlässigen}}$

\nearrow
 $\underline{1}$
 Dichte

(ii) ideal gas zur Beschry. von v_b

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

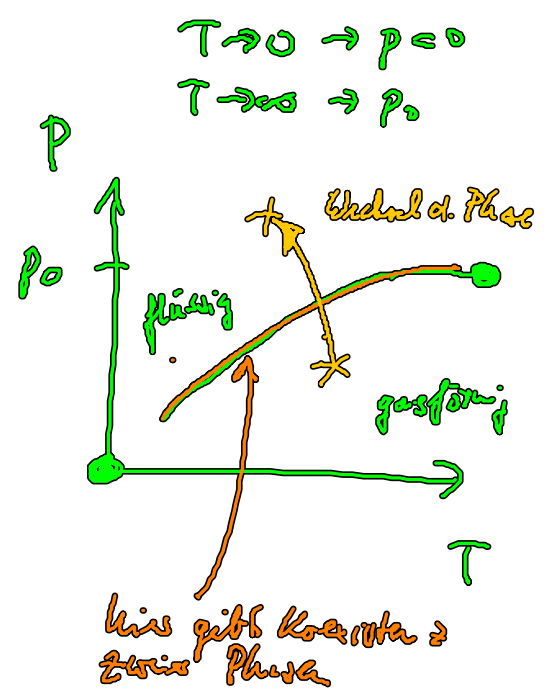
$$p v_b = kT$$

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

Die Lösung dieser Gleichung ist

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

Dampfdruck über Flüssigkeit gegeben bei festgelegter Temperatur.



übergang $\leftarrow \rightarrow$ heißt Phaseübergang

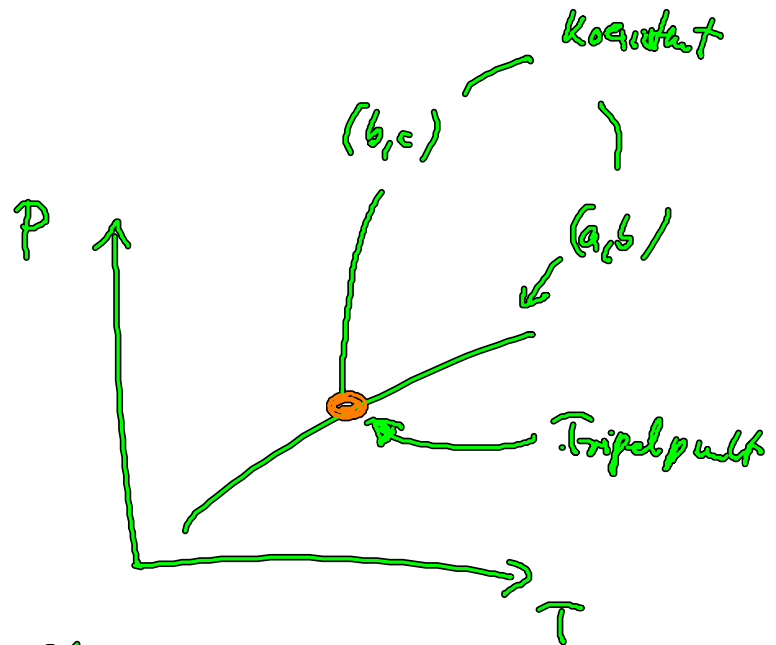
hierbei gilt $\mu_b \rightarrow \mu_a$ über

b) Abhängigkeit auf 3 Phasen

ohne Beweis

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

flüssig gas fest



Am Tripelpunkt liegen alle 3 Phasen vor.

c) Höhenabhängigkeit d. Siedepunkts

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

3 km Höhen: Druck um 30% gesunken ist

$$\Delta T \approx -0.3 \frac{T^2 k}{q_{ab}}, \quad T \approx 273 \text{ K Mittelwert}$$

$q_{ab} \approx 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ (experimentell)

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

Wasser siedet bei 10° .

5.5.2. Chemisch Reaktionen: Masse Wirkgesetz

Nebenbeding. 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

Gleichgewichtsbeding.: $dG = 0$

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

\uparrow
unabhängig Größe

$$\rightarrow \sum_i \mu_i \nu_i = 0$$

Gleichgewichtsbeding. in chemischen Reaktionen
chemisch Potentiale sind nicht gleich, sondern
die mit den stöchiometrischen Koeffizienten

geschichtl. chemisch. Potentiale.

ist fastes 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 festgewollte 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
der Temperatur

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 gleich. \nearrow

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

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

„Masse Wirkungskonstante“

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

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

Funktion bestimmt d. Druck
Temperatur

Masse Wirkungsgleichs:

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

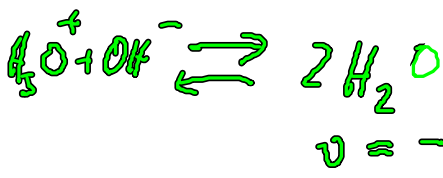
Verhältnis der Konzentrationen ist darstellbar durch p, T .

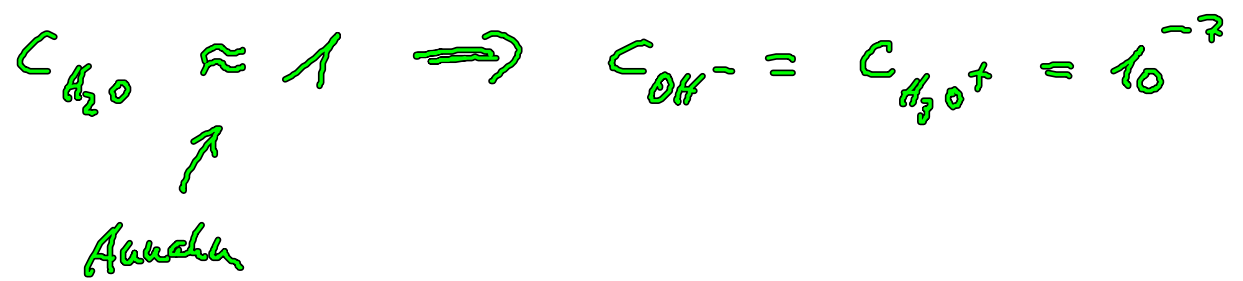
Bemerkung

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

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

$$10^{-14} = \frac{c_{H_3O^+} c_{OH^-}}{c_{H_2O}^2}$$





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