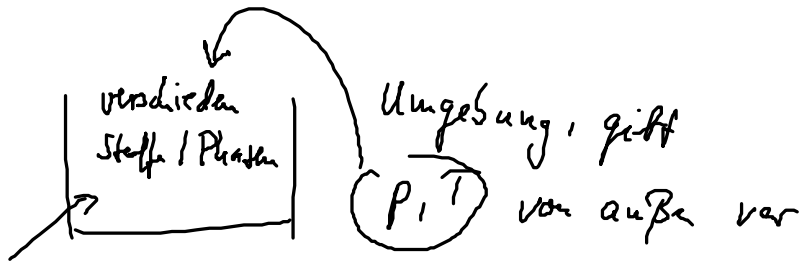


## 5.5. Chemische Reaktionen und Stoffgemische

betrachten offene Gefäße:



System

mit "offenem Deckel"

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

$N_i$ : Teilchenzahl des Stoffes bzw. Phasen.

diskutieren Gleichgewichtssituationen:

thermodynamisches Potential ist extremal

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

$$\text{aus } G = G(p_i, T, N_i)$$

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

von außen Druck und  
Temperatur festhalten  $\Rightarrow dp_i, dT = 0$

Gleichgewichtsbedingg.  $0 = \sum_i \mu_i dN_i$

für ein offenes Gefäß das ein Stoff- bzw. Phasengemisch enthält.

als Beispiele 2 System (i, ii) :

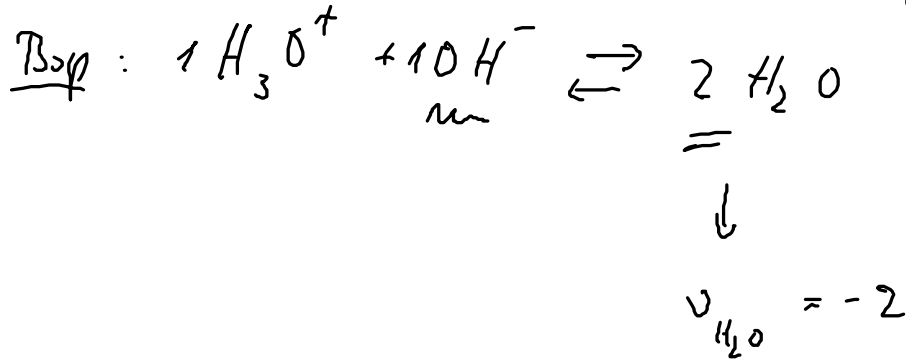
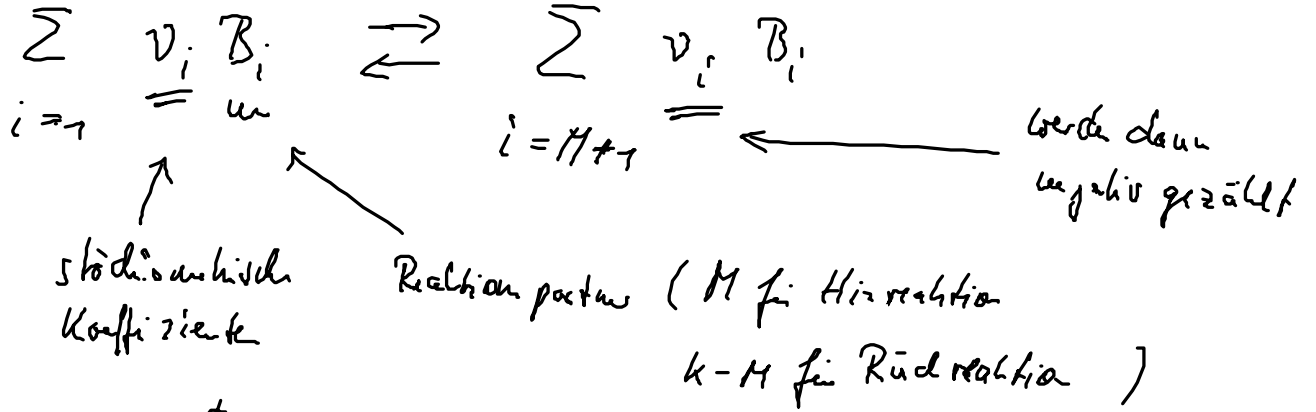
(i) keine chemische Reaktion, d.h. keine Stoffumwandlungen,  
aber Phasen eines Stoffes können sich ineinander umwandeln  
bzw. in flüchtigem Zustand koexistieren

Nebenbedingg.  $N = \sum_i N_i = \text{konstant}$

↑ enthält fest, flüssig, gasförmig.  
gerade  $H_2O$ -Moleküle

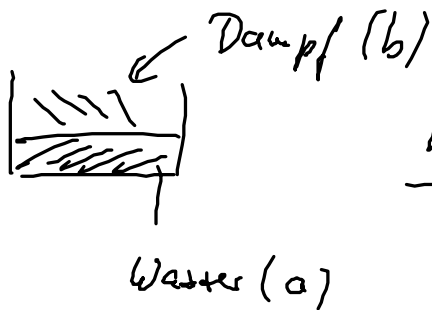
typ. Frage: Wann liegen flüssig und gasförmig an vor -  
bei welcher Temperatur und Druck?

(ii) chemische Reaktionen: Stoffumwandlungen  
M k



typische Frage: bei welchem Druck und welcher Temperatur stellt sich eine bestimmte (gewünschte) Konzentrationsverhältnisse ein?

5.5.1. Phasengemische: Koexistenz von 2 Phasen

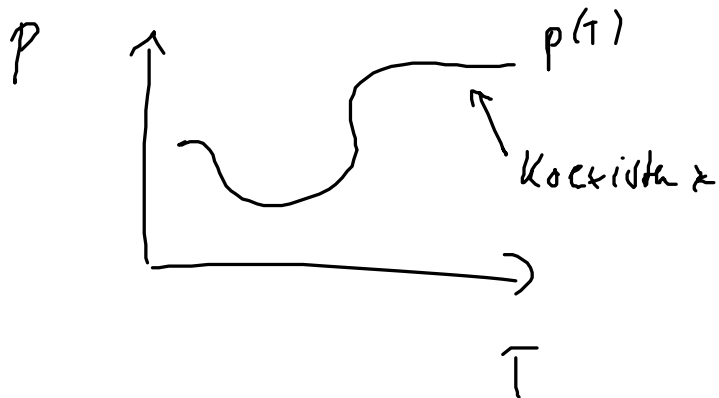


Koexistenz:  $\mu_a(p, T) = \mu_b(p, T)$

ist die flüchtigkeitsbedingung wenn beide Phasen existieren

$\mu_a = \mu_b$  ist ein Bestimmungsgleichung für  $p = p(T)$  einer

Koexistenzkurve im  $p$ - $T$  Diagramm



Wenn  $T$  vorgegeben ist,  
so kann man  $p$   
bestimmen

$\mu$  ist zunächst unbekannt, also besud wir aus  $d\mu$   
ein Dgl. für  $p(T)$  ableiten:

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

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

$$a, b \hat{=} i$$

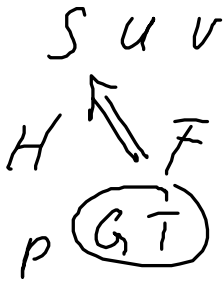
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T} = \frac{G}{N_i} = g_i \quad (\text{Enthalpie pro Teilchen})$$

G ist extensive Größe  $G \sim N_i$

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

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

(Entropie pro Teilchen)



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

einsetzen in  $d\mu_a = d\mu_b$  (da)

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s_a - \Delta s_b}{v_a - v_b} \rightarrow \text{unp weiter drue arbeits}$$

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

gleich. für Phaseübergang interpretieren  
(findet bei T statt, aber was ist  $\Delta Q$ )

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

analog zu

ZHS Ansatz  
pro Teilchen :

$$g_{ab} = T (\Delta s_b - \Delta s_a)$$

Phasegleichgewicht zwi. die beide Phase a, b

ist mit Entropie differ / Teilchen und

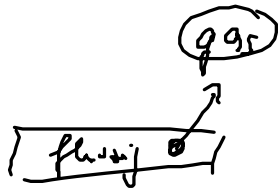
ein Volumen verbunden.  $\Delta Q \rightarrow g_{ab}$

↑  
hat etwas mit den beide Phase zutun

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

$q_{ab}$  ist die für eine Entropieänderung pro Teilchen benötigte

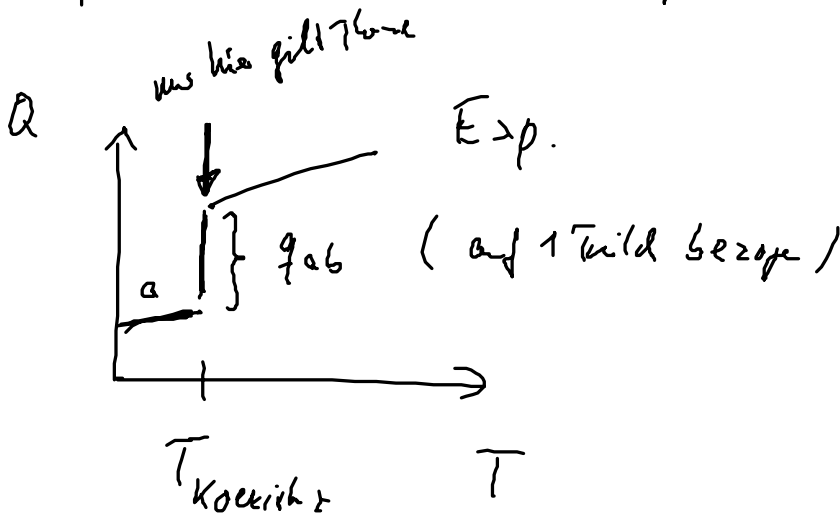
Wärme bei einem Phaseübergang



Unordn.  $S_b$   
 ≠  
 Ordng!  $S_a$

Energie für den Übergang wird durch die Wärme  $q_{ab}$  aufgebracht

$q_{ab}$  wird dabei Umwandlungswärme genannt



↑ gleichzeit v. 2 Phasen, das ist unser  $T \equiv T_{\text{Koex}}$   
 in  $\mu_a = \mu_b$

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

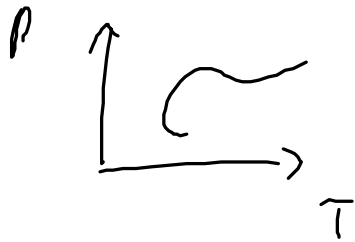
Dampfdruck nach

Clausius

gas ist nur oder wenig phänomenologisch  
eingeführt und wird i. a. von  $p, T$  abhängen  
typ. Annahme ist:  $g_{ab}(\cancel{p, T}) = \text{konst}$

## Beispiele

a) Clausius gibt  $p = p(T)$ , also eine Kurve



b) gas: b, flüssig: a

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

$\sim \frac{1}{\text{Dichte}}$  Unterschiedliche Platz f. Teilchen

(ii) ideal gas für Phase b:

$$V_p = kNT \rightarrow p \frac{V_b}{N_b} = kT \rightarrow p v_b = kT$$



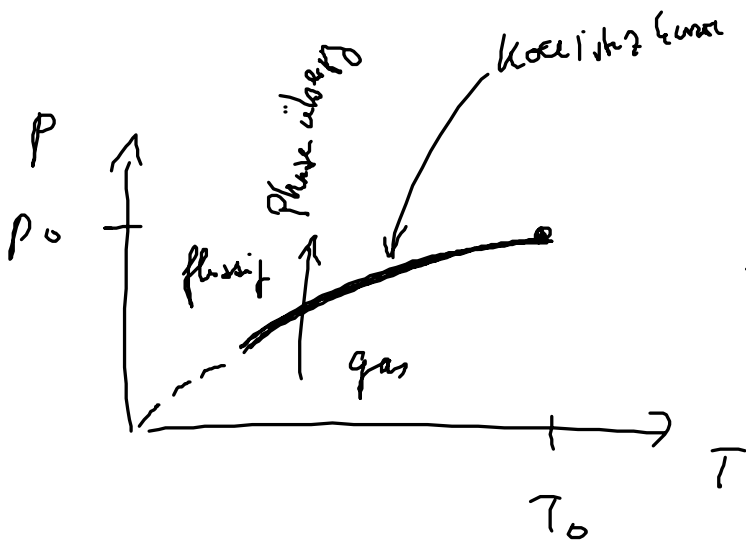
$$\frac{dp}{dT} = \frac{p q_{ab}}{kT^2} \quad (\nu_b \text{ ersehen in Dampfdruckkurve})$$

$$\nu_a \ll \nu_b$$

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

$$\rightarrow p = p_0 e^{-\left(\frac{q_{ab}}{kT} - \frac{q_{ab}}{kT_0}\right)}$$

$p_0, T_0$  sind Anfangsbedingungen auf der Koexistenzkurve.



$$T \rightarrow T_0 \Rightarrow p \rightarrow p_0$$

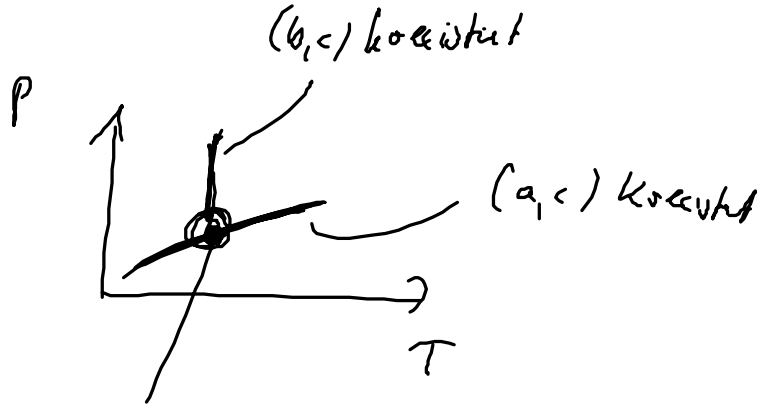
$$T \rightarrow 0 \Rightarrow p = 0$$

ein bestimmtes  $T$  erfordert ein bestimmtes  $p$   
damit die Phase stich existieren

c) 3 Phase

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

(oder Beweis)



Trippelpkt. wo  
(a,b,c) existieren

d) Höhenabhängigkeit Siedepunkt:

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

(für kleinen Änderung)

3 km Höhe:  $\Delta p$  um 30% abgesunken

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

Siedepkt. v.  $\text{H}_2\text{O}$  wird um  $10^\circ$  abgesenkt.

5.5.2. Chemische Reaktion: Massenwirkungsgesetz

Nebenbedingung:

$$\underbrace{\text{Konstante}} = \frac{\Delta N_i}{\nu_i} = \frac{\Delta N_j}{\nu_j}$$

Teilchenzahländerung muß  
den Verhältnis der Stöchiometrie-  
Konstanten entsprechen

$\xi$ : Reaktionslaufzahl, unabhängig für alle  $i$ .

$$\rightarrow N_i = N_i^0 + \nu_i \xi \quad \forall i$$

Gleichgewichtsbedingung:  $\sum_i \mu_i dN_i = 0$

↑ nicht unabhängig

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

↑ unabhängig von allen  $i$

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad \text{Gleichgewichtsbedingung f. chemische Reaktion}$$

nicht  $\mu_i = \mu_j$  sollte gemittelt mit  $\nu_i$ !

→ berücksichtigt Stoffumwandlungen.

alle  $i$  sind ideal gas (Annahme)

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

$\uparrow$   $\leftarrow$   $\leftarrow$   
 Teilchenkonzentration Planck'sches  $\lambda$  und  $u_i$

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

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

$\nwarrow$  Abh. v.  $T$

Ziel Konzentration einführen

$$c_i = \frac{N_i}{N}, \quad N = \sum_i N_i$$



Konzentration des  $i$ -ten Reaktionspartners

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

$$= -f_i(T) + \ln c_i + \ln \left( \frac{N}{V} \right) \quad \left. \vphantom{\ln \left( \frac{N}{V} \right)} \right\} \text{ideal gas}$$

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

$$\text{einsetzen in } \sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

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

$$+ \sum_i \nu_i \ln p - \sum_i \nu_i \ln(kT)$$

$$\sum_i \left( \ln c_i^{\nu_i} + \ln p^{\nu_i} \right) \equiv \ln K_0(T)$$

Funktion der Temperatur

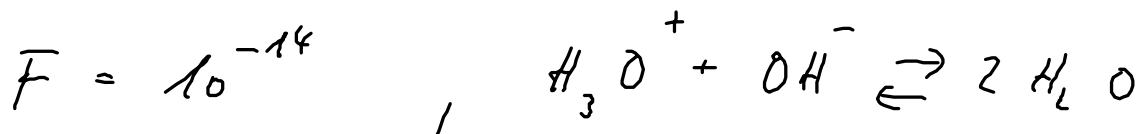
$$\ln \prod_i c_i^{\nu_i} = \ln \frac{K_0(T)}{p^{\sum \nu_i}} \quad | \cdot p$$

Massenwirkungsgesetz :

$$\prod_{i=1}^N c_i^{v_i} = \frac{K_0(T)}{P^{\sum v_i}} \equiv F(p_i, T)$$

Durch Beachten der rechten Seite als Funktion von Druck und Temperatur kann man das Verhältnis der Konzentration im Gleichgewicht festlegen.

Beispiel pH-Wert v. Wasser



Anw. d. MWG:

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

wissen (wonausher)  $c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$

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

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