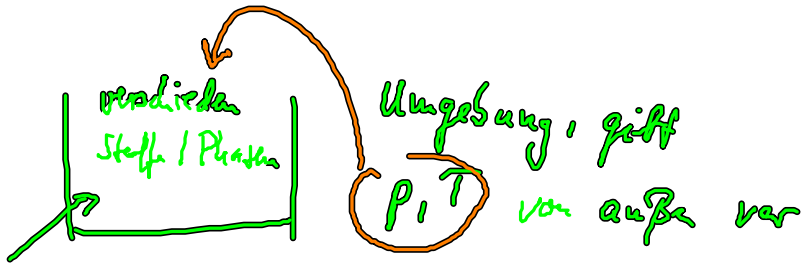


5.5. Chemische Reaktionen und Stoffgemische

betrachten offene Gefäße:



System

mit "offenem Deckel"

am besten geeignete Potential ist freie Enthalpie $G = G(p, T, N_i)$
 N_i : Teilchenzahl des Stoffes bzw. Phasen.

diskutieren Gleichgewichtssituationen:

thermodynamisches Potential ist extremal

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

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

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

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

Fliehpunktbeding. $0 = \sum_i \mu_i dN_i$

für ein offenes System das ein Stoff- bzw. Phasenensemble enthält.

als Beispiele 2 System (i, ii):

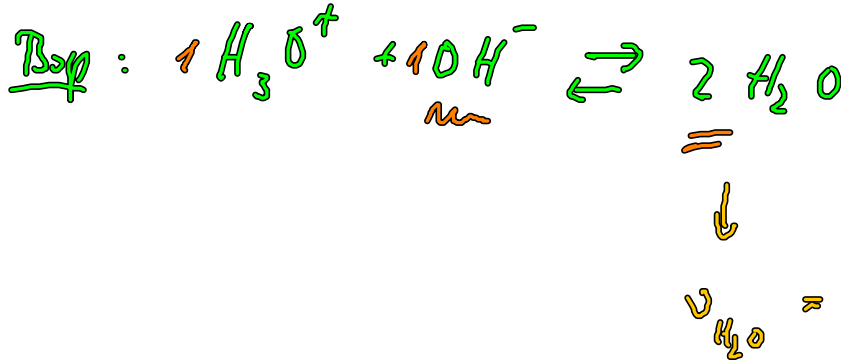
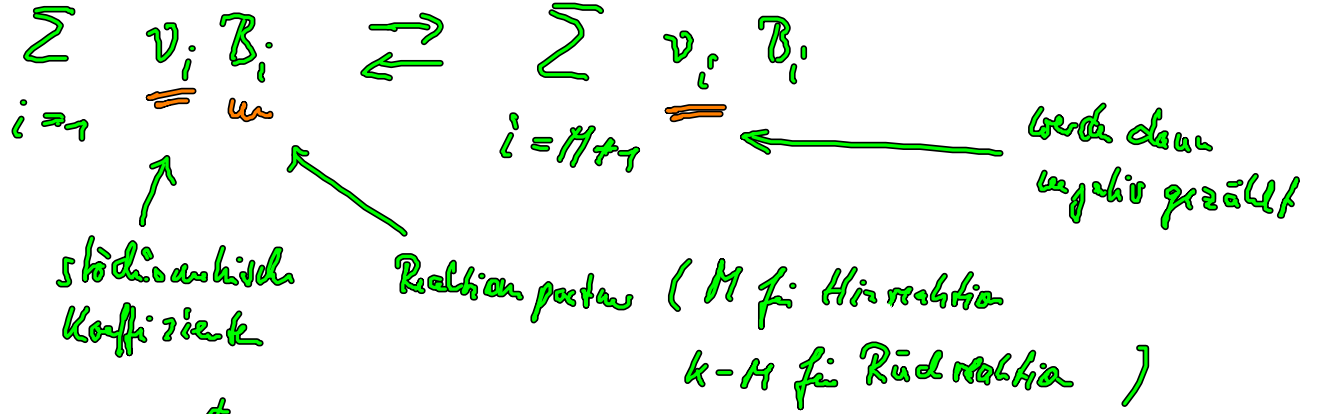
(i) keine chemische Reaktion, d.h. keine Stoffumwandlungen,
aber Phasen eines Stoffes können sich ineinander umwandeln
bzw. in flüchtigem Koexistieren

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

↑
gesamt H_2O -Molekel ← enthält fest, flüssig, gasförmig.

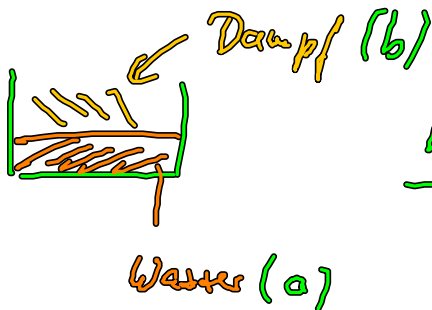
typ. Frage: Wann liegt Flüssigkeit und Gas gleichzeitig vor -
bei welcher Temperatur und Druck?

(ii) chemische Reaktionen: Stoffumwandlungen
M k



typische Frage: bei welchem Druck und welcher Temperatur stellt sich ein bestimmtes (gewünschtes) Konzentrationsverhältnis ein?

5.5.1. Phasengemische: Koexistenz von 2 Phasen

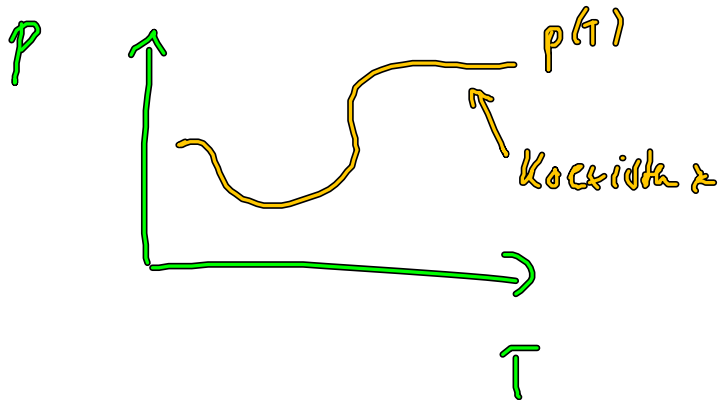


Koexistenz: $\mu_a(p, T) = \mu_b(p, T)$

ist die fließgleichbedingung wenn beide Phasen existieren

$\mu_a = \mu_b$ ist ein Bestimmungs-gleichung für $p = p(T)$ einer

Koexistenzkurve im p - T Diagramm



Wenn T vorgegeben ist,
so kann man p
bestimmen

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

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

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

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

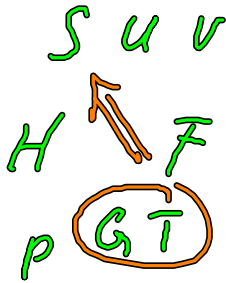
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T} = \frac{G}{N_i} = g_i \quad (\text{Enthalpie pro Teilchen})$$

Gibb'sche freie Energie $G \sim N_i$

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

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

(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)

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho_a - \rho_b}{\nu_a - \nu_b} \rightarrow \text{mp wirts das arbeits}$$

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

flüchtig für Phaseübergang interpretieren
(findet bei T statt, aber was ist ΔQ)

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

auslog zu

ZHS Austausch
pro Teilchen :

$$q_{ab} = T (\rho_b - \rho_a)$$

Phase flüchtig wird zu beiden beiden Phase a, b

ist mit Enthalpie differenz / Teilchen und

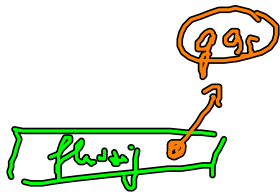
ein Volumen verbunden. $\Delta Q \rightarrow q_{ab}$

↗
betreffend mit der beiden Phase zugehen

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

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

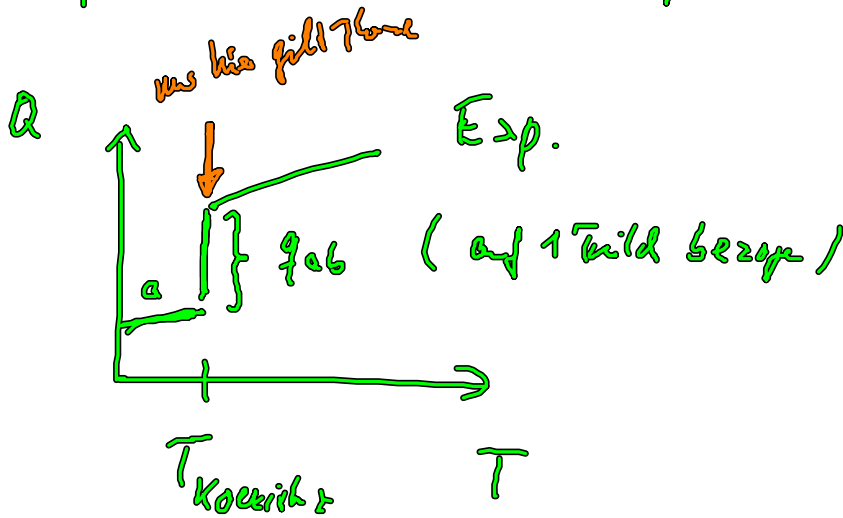
Wärme bei einem Phasenübergang



Unordn. ΔS_b
 Ordnung ΔS_a

Folge für den Übergang wird
 durch die Wärme q_{ab} auf-
 gebracht

q_{ab} wird dabei Umwandlungswärme genannt



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

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

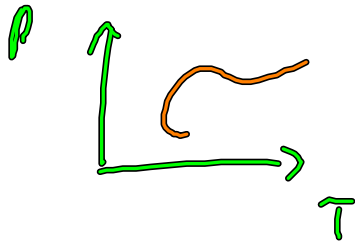
Dampfdruck und
 Clausius

g_{ab} ist nur oder wenig physikalisch
eingeführt und wird i. d. v. p, T abgelesen

typ. Annahme ist: $g_{ab}(p, T) = \text{konst}$

Beispiele

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



b) $g_a: b$, flüchtig: a

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

$\sim \frac{1}{\text{Dicke}}$

Unterschiedl. Platz f. Teilchen

(ii) ideal g_a für Phase b :

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

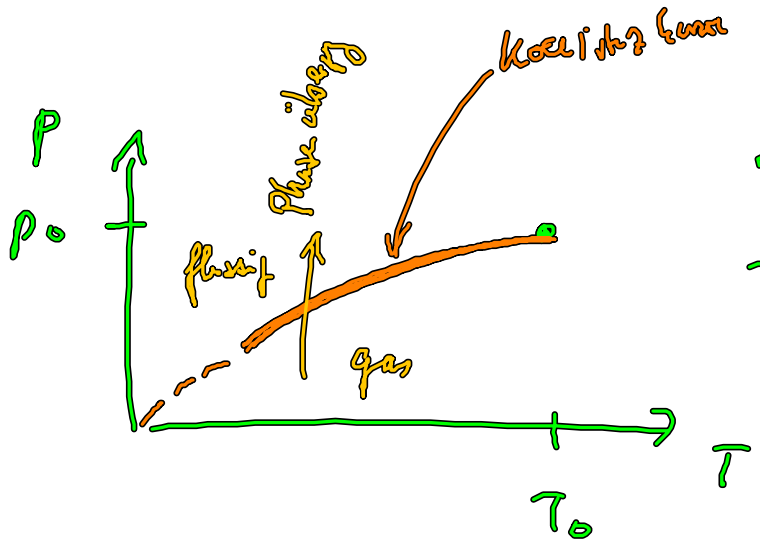
$$\frac{dp}{dT} = \frac{p q_{ab}}{kT^2} \quad (\nu_b \text{ Grad in Dampfdruckkurve})$$

$$q_a \ll q_b$$

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

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

p_0, T_0 sind Anfangsbedingungen auf der Koexistenzkurve.



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

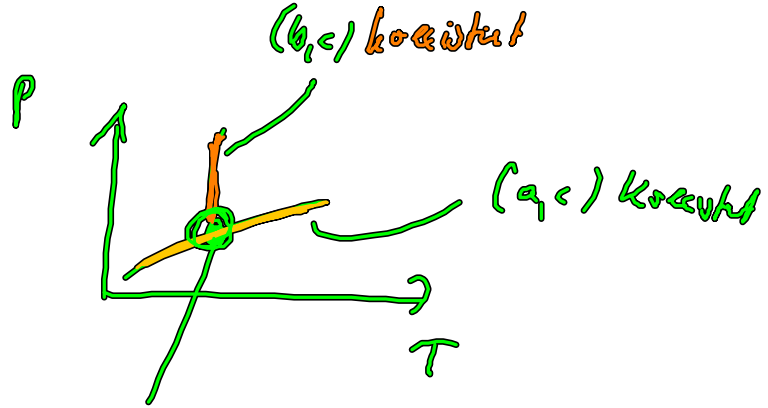
$$T \rightarrow 0 \Rightarrow p = 0$$

ein bestimmtes T erfordert ein bestimmtes p
damit die Phase flüssig existiert

c) 3 Phase

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

(oder Dennis)



Tripelpkt. wo
(a,b,c) existieren

d) Höhenabhängigkeit Siedepunkt:

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

(für kleinen Änderung)

3 km Höhe: Δp um 30% abgesunken

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

Siedepkt v. H_2O wird um 10° abgesenkt.

5.5.2. Chemische Reaktion: Massewirkungsgesetz

Nebenbedingung:

$$\text{Konst.} = \frac{\Delta N_i}{\nu_i} = \frac{\Delta N_j}{\nu_j}$$

Teilchenzahländerung muß
den Verhältnis der stöchiometrischen
Koeffizienten entsprechen

ξ : Reaktionszahl, 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

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

wicht $\mu_i = \mu_j$ sollte gemittelt mit ν_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
 Teilchenkonzeption Korrekturen λ und u_i

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

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

\uparrow Abh. v. T

Ziel Konzeption einführen

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



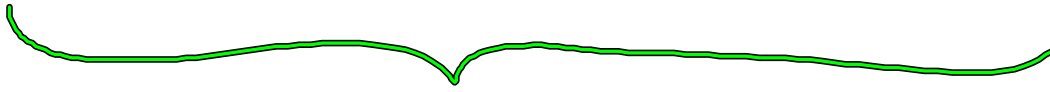
Konzeption der i -ten Reaktionspartikel

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

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

ideal gas

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



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

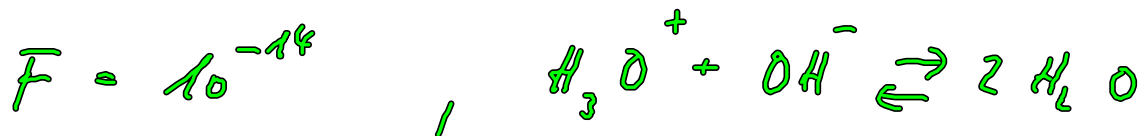
$$\ln \prod_i c_i^{\nu_i} = \ln \frac{K_0(T)}{p^{\sum \nu_i}} \quad | \exp$$

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 in folgender Weise festlegen.

Beispiel pH-Wert v. Wasser



Ausgang. der MWG:

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

Wasser (wässrige Lösung) $c_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$

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

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