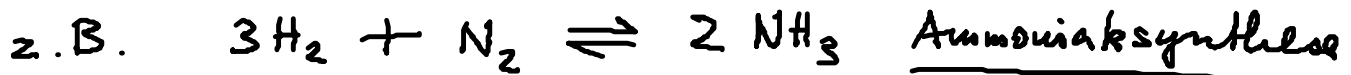


# 4.5 Chemische Reaktion



chem. Komponenten  $i=1 \hat{=} \text{H}_2$   
 $i=2 \hat{=} \text{N}_2$   
 $i=3 \hat{=} \text{NH}_3$

Molzahlen  $n_1 = 3$   
 $n_2 = 1$   
 $n_3 = 2$

Reaktionsgeschwindigkeit:  $\frac{d\xi}{dt} := -\frac{1}{3}\dot{n}_1 = -\dot{n}_2 = \frac{1}{2}\dot{n}_3$

allg.:  $\sum_i v'_{ig} X_i \rightleftharpoons \sum_i v''_{ig} X_i$   $\xi =$  Reaktionslaufzahl

$g = 1, 2, \dots, n$  Reaktionen

$X_i$  Komponenten

$\left. \begin{matrix} v'_{ig} \\ v''_{ig} \end{matrix} \right\}$  stöchiometr. Koeff. der  $\left. \begin{matrix} \text{Vorwärts-} \\ \text{Rückwärts-} \end{matrix} \right\}$  Reaktion

$$\delta n_i = \sum_g \underbrace{(v''_{ig} - v'_{ig})}_{=: v_{ig}} \delta \xi_g$$

bzw.  $\frac{dn_i}{dt} = \sum_g v_{ig} \frac{d\xi_g}{dt}$

z.B.  $v_1 = -3$   
 $v_2 = -1$   
 $v_3 = 2$

Betrachte System in Kontakt mit Wärme- und Druckbad, nur chem. Reaktionen möglich:

$$0 \stackrel{!}{=} \delta G = \sum_i \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P}}_{\tilde{\mu}_i} \delta n_i = \sum_i \tilde{\mu}_i \sum_p \nu_{ip} \delta \xi_p = - \sum_p A_p \delta \xi_p$$

mit der (molaren) Affinität der Reaktion  $p$

$$A_p := - \sum_i \nu_{ip} \tilde{\mu}_i$$

$\Rightarrow$  chem. Gleichgewicht ( $\delta G = 0$ ):  $A_p = 0$  ( $p = 1, 2, \dots$ )

NB: allg. Reaktionsbed.  $0 \stackrel{!}{=} \delta \Lambda = - \sum_p A_p d\xi_p$

mit Exergie (§ 3.5)  $\Lambda = u - u^0 - T^0 (s - s^0) + p^0 (V - V^0)$

isotherm, isobar:  $\delta \Lambda = \delta G$

isotherm, isochor:  $\delta \Lambda = \delta F$

isoliert:  $\delta \Lambda = -T \delta S$

Le Chatelier - Braun - Prinzip (Stabilität, § 3.6)

$$\Lambda \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{Entw.} \\ \Rightarrow \\ \text{bis 2. Ordnung} \end{array} \quad \boxed{\delta A_p \delta \xi_p \leq 0}$$

$\xi_p$  ext. Var. ( $M^0$ )

$A_p$  intensive, thermodyn. konj. Var. ( $\lambda^0$ )

$\hat{=}$  treibende thermodyn. Kraft der Reaktion

Reaktionswärme

( $T = \text{const.}$ ,  $V = \text{const.}$ )

Reaktionswärme  $Q_V^{(g)} := -\Delta U = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi_g}\right)_{T,V} \Delta \xi_g$

$= -\sum_i \nu_{ig} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \sum_i \nu_{ig} u_i(T)$

$\left(\frac{\partial}{\partial \xi_g} = \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial \xi_g} \frac{\partial}{\partial n_i}\right)$

$Q_V^{(g)} > 0$  exotherm  
 $< 0$  endotherm

$u_i(T) = \int c_{v,i}(T') dT'$  für ideale Systeme, unabh. v.  $V$

Reaktion unter  $T = \text{const.}$ ,  $p = \text{const.}$  :

Reaktionswärme  $Q_P^{(g)} := -\Delta H = \sum_i \nu_{ig} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \sum_i \nu_{ig} h_i(T)$

$h_i(T) = \int c_{p,i}(T') dT'$

Zus. hang mit Affinität

$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \tilde{\mu}_i dn_i$

Annahme:  $n_i$  ändert sich nur durch chem. Reaktion, nicht durch ext. Austausch:

$dn_i = \sum_g \nu_{ig} d\xi_g$

$dG = -SdT + Vdp - \sum_g A_g d\xi_g$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, \xi_g} = -\left(\frac{\partial A_g}{\partial \xi_g}\right)_{T,p} \quad **$

Maxwell-Rel.  $\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_g}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial A_g}{\partial T}\right)_{p, \xi_g} \quad *$

Reakt.wärme  $Q_P^{(g)} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_g}\right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial \xi_g} (G + TS)$

$$= \underbrace{\left( \frac{\partial G}{\partial \xi_p} \right)_{T, p}}_{** - A_p} + T \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial \xi_p} \right)_{T, p}}_{* \left( \frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_{p, \xi_p}}$$

$$Q_p^{(g)} = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{A_p}{T} \right)$$

im Reakt.gleichgewicht  $A_p = 0 \Rightarrow$   $Q_p^{(g)} = T \left( \frac{\partial A_p}{\partial T} \right)_{p, \xi_p}$

## Massenwirkungsgesetz

(mass action)

Voraussetz.: ideales System (verdünnte Lösung)

gleichgewicht  $A_p = -\sum_i \nu_{ip} \tilde{\mu}_i = 0$

Mit  $\tilde{\mu}_i = \underbrace{\phi_i(T) + RT \ln p}_{u_i(T) - T c_{p,i} \ln T + RT} + RT \ln x_i$  eingesetzt:

$$\sum_i \nu_{ip} \ln x_i = -\sum_i \nu_{ip} \ln p - \sum_i \nu_{ip} \frac{\phi_i(T)}{RT}$$

$$e^{\sum_i \nu_{ip} \ln x_i} = e^{\ln \prod_i x_i^{\nu_{ip}}} = \boxed{\prod_i x_i^{\nu_{ip}} = p^{-\sum_i \nu_{ip}} \cdot K(T)}$$

Massenwirkungsgesetz

mit Gleichgewichtskonst.  $K(T) = \exp \left\{ -\sum_i \nu_{ip} \frac{\phi_i(T)}{RT} \right\}$   
(Massenwirkungskonst.)

$$g_i(T, p) = \phi_i(T) + RT \ln p$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \left( \frac{\Phi_i(T)}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g_i(T, p)}{T} \right) = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial g_i}{\partial T} \right)_p - \frac{g_i}{T^2}$$

$$h_i = g_i + T s_i$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \left( \frac{\Phi_i(T)}{T} \right) = - \frac{h_i(T)}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \ln K(T) = \frac{1}{RT^2} \sum_i \nu_i h_i(T) = \frac{Q_p^{(g)}}{RT^2}$$

im Normalbereich:  $c_{p,i}(T) = \text{const.}$

$$\Rightarrow h_i(T) = \int_{T_0}^T c_{p,i}(T') dT' = c_{p,i} T + \text{const.}$$

$$\Rightarrow Q_p^{(g)} = Q_0^{(g)} + Q_1^{(g)} T$$

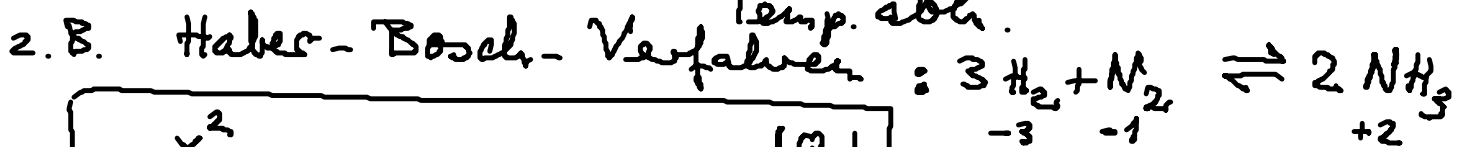
$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \ln K = \frac{Q_0^{(g)}}{RT^2} + \frac{Q_1^{(g)}}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{K(T)}{K_0} = - \frac{Q_0^{(g)}}{RT} + \frac{Q_1^{(g)}}{R} \ln T$$

$$K(T) = K_0 T^{\frac{Q_1^{(g)}}{R}} \exp \left\{ - \frac{Q_0^{(g)}}{RT} \right\}$$

dominante

Temp. abh.



$$\frac{x_3^2}{x_1^3 x_2} = p^2 K(T) \sim e^{\frac{|Q_0|}{RT}}$$

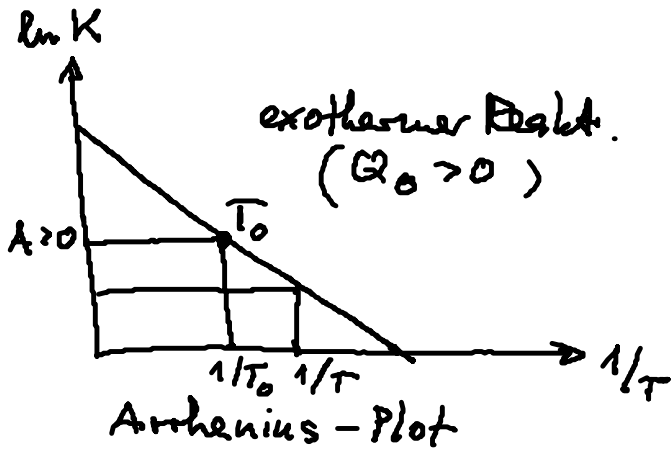
$Q_0 < 0$  endotherm

gewünscht  $x_3$  groß (Ammoniakausbeute)

$\Rightarrow T$  möglichst klein,  $p$  möglichst groß

↓  
aber: Reaktion wird langsam

# Stabilität



$$1 \text{ Reaktion } g: A = -\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i$$
$$\Rightarrow e^{A/RT} = e^{-\sum_i \nu_i \frac{\phi_i}{RT} - \sum_i \nu_i \ln(p x_i)}$$

$$e^{A/RT} = K(T) p^{-\sum_i \nu_i} \prod_i x_i^{-\nu_i}$$

Gleichgewicht  $A = 0$

$A > 0$  : spontane Vorwärtsreaktion

$A < 0$  : " Rückwärtsreaktion

Le Chatelier-Braun :  $T < T_0 \Rightarrow A > 0 \Rightarrow$  Vorwärtsreakt.

$\Rightarrow$  Wärme prod.  $\Rightarrow T$  steigt