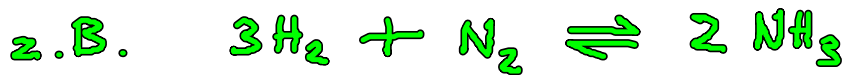


4.5 Chemische Reaktion



Ammoniaksynthese

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. $\sum_i v'_{i\beta} X_i \rightleftharpoons \sum_i v''_{i\beta} X_i$ $\xi =$ Reaktionslaufzahl

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

X_i Komponenten

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

$$\delta n_i = \sum_{\beta} \underbrace{(v''_{i\beta} - v'_{i\beta})}_{=: v_{i\beta}} \delta \xi_{\beta}$$

bzw. $\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\beta} v_{i\beta} \frac{d\xi_{\beta}}{dt}$

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 (mehrer) 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)

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

ξ_p ext. Var. (M^v)

A_p intensive, thermodyn. konj. Var. (λ^v)

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

Reaktionswärme

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

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

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

$$\left(\frac{\partial}{\partial \xi_g} = \sum_i \underbrace{\frac{\partial u_i}{\partial \xi_g}}_{v_{ig}} \frac{\partial}{\partial n_i}\right)$$

$Q_V^{(g)} > 0$ 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 $Q_P^{(g)} := -\Delta H = \sum_i v_{ig} \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,p} = \sum_i v_{ig} h_i(T)$

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

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:

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

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

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

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

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

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

in Reakt.gleichgewicht $A_j = 0 \Rightarrow$

$$Q_p^{(S)} = T \left(\frac{\partial A_j}{\partial T} \right)_{p, \xi_j}$$

Massenwirkungsgesetz

(mass action)

Voraussetz.: ideales System (verdünnte Lösung)

gleichgewicht $A_j = -\sum_i \nu_{ij} \tilde{\mu}_i = 0$

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

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

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

Massenwirkungsgesetz

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

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

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

$$h_i = g_i + T s_i$$

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

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

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.



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

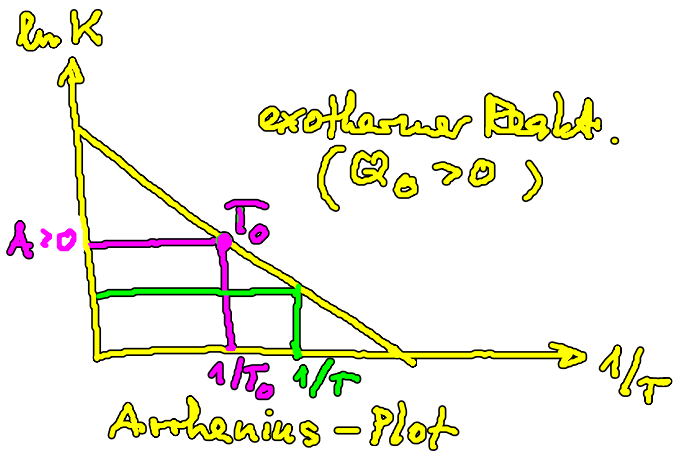
$Q_0 < 0$ endotherm

gewünscht x_3 groß (Ammoniakausbeute)

$\Rightarrow T$ möglichst klein, p möglichst groß

↓
aber: Reaktion wird langsam

Stabilität



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

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

Gleichgewicht $A = 0$

$A > 0$: Spontane Vorwärtsreaktion

$A < 0$: " Rückwärtsreaktion

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

\Rightarrow Wärme prod. $\Rightarrow T$ steigt