

7. Stofflich offene Systeme

Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf stofflich abgeschlossene Systeme. Diese Einschränkung soll jetzt fallengelassen werden, d. h. es wird zugelassen, dass sich die Stoffmenge eines Systems durch Stoffzufuhr oder -abfuhr verändert.

7.1. Einkomponentensysteme

Nur eine Stoffsorte.

Zunächst: Der I. Hauptsatz kann nicht mehr in der einfachen Form $dU = \delta Q + \delta A$ verwendet werden.

Zusammenführung zweier identischer Systeme

$$\boxed{p, T, V} + \boxed{p, T, V} \quad \text{Es wird weder Arbeit geleistet noch Wärme zugeführt.}$$
$$\delta Q = 0 \quad ; \quad \delta A = 0, \text{ trotzdem verdoppelt sich } U.$$

Um dieses Dilemma zu umgehen, schreiben wir den I. Hauptsatz in der Form:

$$du = \delta q + \delta a \quad ; \quad \text{d. h. mit intensiven Größen (hier: molare Größen)}$$

Das oben genannte Problem tritt hier nicht auf, da sich durch Addition von Systemen u, q, a nicht ändern.

$$U = n \cdot u \quad ; \quad Q = n \cdot q \quad ; \quad A = n \cdot a$$
$$\delta q = T ds$$

$$du = T ds - p dv$$

Multiplikation mit n :

$$ndu = Tnds - p \cdot ndv$$
$$d(nu) = n \cdot du + u \cdot dn = dU$$
$$d(ns) = n \cdot ds + s \cdot dn = dS$$
$$d(nv) = n \cdot dv + v \cdot dn = dV$$

$$\underbrace{d(nu) - dn \cdot u}_{=} = \underbrace{Td(ns) - Tsdn}_{=} - \underbrace{pd(nv) + pdn \cdot v}_{=}$$

$$dU = TdS - pdV + (u + pv - Ts) \cdot dn$$

entspricht: $dU = TdS - pdV + gdn$

mit $g = u + pv - Ts$: freie Enthalpie/Mol

$$\text{Mit } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn$$

$$\text{gilt } \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = g$$

$$\text{und nach wie vor: } \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -p \quad .$$

Das ist die Gibbs'sche Fundamentalgleichung für stofflich offene Systeme. Der Term gdn berücksichtigt die Änderung der inneren Energie infolge Stoffzufuhr. Hier können die Molzahlen als zusätzliche unabhängige Variable betrachtet werden, d.h. es gilt jetzt: $U = U(V, S, n)$.

Auch die anderen thermodynamischen Potentiale hängen jetzt von n ab, z.B.

$$dh = Tds + vdp$$

$$ndh = Tnds + nvdP$$

$$d(n \cdot h) - h \cdot dn = Td(n \cdot s) - Tdn \cdot s + nvdP$$

$$dH = TdS + Vdp + \underbrace{(h - Ts)}_{u+pv-Ts=g} dn$$

$$dH = TdS + Vdp + g \cdot dn$$

7.2. Mehrkomponentensysteme

Wir betrachten ein homogenes System, das sich aus K verschiedenen Stoffen zusammensetzt (z. B. Gasmisch). Zu jedem Stoff gehört eine Molzahl n_i . Das thermodynamische Potential hängt jetzt nicht nur von n , sondern von den n_i ab.

$$U = U(S, V, n_i)$$

Das vollständige Differential lautet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_j} dV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\begin{array}{ccc} \parallel & \parallel & \uparrow \\ T & -p & \mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i} \end{array}$$

Die Größen $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$ bezeichnet man als chemische Potentiale der Stoffsorten i .

$$\text{Da } U = U(S, V, n_j) \Rightarrow \mu_i = \mu_i(S, V, n_j)$$

Für Systeme, die nur aus einer Stoffkomponente bestehen, ist das chemische Potential gleich der molaren freien Enthalpie:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} = g$$

$$\text{Änderung der inneren Energie schreibbar: } dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Analog für die anderen thermodynamischen Potentiale:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i(S, p, n_j) = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i(T, V, n_j) = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow \boxed{\mu_i(T, p, n_j) = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{n_j \neq n_i}}$$

Die Vertauschbarkeit der zweiten partiellen Ableitungen führt zu Gleichungen der Form

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j}$$

Gibbs-Duhem'sche Gleichung

mathemat. Einschub: eine homogene Funktion $f(x_1, \dots, x_n)$ vom Grad k hat folgende Eigenschaften

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n)$$

Differentiation nach λ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial (\lambda x_i)} x_i = k \lambda^{k-1} f, \text{ und speziell für } \lambda = 1$$

$$kf = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

$$\text{Andere Schreibweise: } k = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{f} \frac{\partial f}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \ln f}{\partial \ln x_i}$$

Die extensiven Größen der Thermodynamik sind homogene Funktionen vom Grade $k=1$ bezüglich ihrer unabhängigen extensiven Zustandsvariablen.

Beispiel: $\lambda F(T, V, n_i) = F(T, \lambda V, \lambda n_i)$, Verdopplung von Volumen und Molzahl bei konst. Temperatur führt zur Verdopplung der freien Energie

Wir gehen von der freien Enthalpie aus. G ist eine extensive Größe. Vergrößerung der Molzahlen um Faktor λ bei konstanten T und p .

$$\underbrace{G(T, p, \lambda n_i)} = \lambda G(T, p, n_i)$$

Mathematisch: G ist eine homogene Funktion vom Grade 1 in den Variablen n_i .

$$\frac{\partial G(T, p, \lambda n_i)}{\partial \lambda} = G(T, p, n_i)$$

$$\sum_{i=1}^K \frac{\partial G(T, p, \lambda n_i)}{\partial (\lambda n_i)} \cdot \underbrace{\frac{\partial (\lambda n_i)}{\partial \lambda}}_{n_i} = G$$

λ beliebig, z. B. = 1

$$\boxed{\sum_{i=1}^K \frac{\partial G}{\partial n_i} n_i = G} \quad \text{oder} \quad \boxed{\sum_{i=1}^K \mu_i n_i = G(T, p, n_j)} \quad \text{Gibbs-Duhem-Beziehung}$$

Wegen: $G = U - TS + pV = \sum_{i=1}^K \mu_i n_i$

folgt: $U - TS + pV - \sum_i \mu_i n_i = 0$ (andere Form der Gibbs-Duhem-Gl.)

oder(in differentieller Form): $dU - dT \cdot S - TdS + dpV + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = 0$

und unter Verwendung der Gibbs'schen Fundamentalglg.: $dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$

folgt $TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i - dT \cdot S - TdS + dpV + pdV - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = 0$

$$\boxed{SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0} \quad \text{Differenzielle Form der Gibbs-Duhem-Beziehung.}$$

Generell: Die intensiven thermodyn. Größen sind bzgl. ihrer unabh. extensiven Zustandsvariablen homogene Funktionen vom Grade $k=0$. So gilt z.B. $p(T, V, n) = p(T, \lambda V, \lambda n)$, d.h. Verdopplung von V, n bei konst. T führt nicht zur Änderung von p .

Chemische Potentiale sind intensive Variable (Differentialquotient zweier extensiver Größen). Sie ändern sich nicht, wenn alle Molzahlen n_i um den gleichen Faktor vergrößert werden.

daraus folgt z.B.:

$$\boxed{\sum_l n_l \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial n_l} \right)_{T,p,n_i} = 0 \cdot \mu_k = 0} \quad \text{Duhem-Margulesche Beziehung}$$

Als intensive Größen hängen die chemischen Potentiale $\mu_l = \mu_l(p, T, n_i) = \mu_l(p, T, n_1, \dots, n_k)$ von den n_i nur in der Form

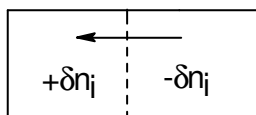
$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{n_i}{n} \quad : \quad \text{Molenbrüche}$$

ab, d.h. $\mu_l = \mu_l(p, T, x_i)$. Offensichtlich gilt: $\sum_{i=1}^K x_i = 1$

Besteht ein System aus k Stoffen, ist die Zahl der unabhängigen Molenbrüche gleich $k - 1$.

Gleichgewichtsbedingung für ein Mehrkomponentensystem

Im Gleichgewicht nimmt G ein Minimum an. Wir betrachten wieder eine Fluktuation, wobei bei $p = konst.$, $T = konst.$ und $n = \sum n_i = konst.$ einige Moleküle aus einer Hälfte des Systems in die andere übergehen:



System, bestehend aus zwei gleichen Teilen

$$\Delta G = (G(n_i + \delta n_i)) + (G(n_i - \delta n_i)) - 2G(n_i) > 0$$

Taylorreihenentwicklung:

$$\Delta G = \left\{ G + \sum_{i=1}^K \frac{\partial G}{\partial n_i} \delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^K \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \dots \right\} \quad \text{bei Änderung aller } K \text{ Molzahlen}$$

$$+ \left\{ G - \sum_{i=1}^K \frac{\partial G}{\partial n_i} \delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^K \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \right\} - 2G \stackrel{!}{>} 0$$

$$\delta^2 G = \sum_{i,j}^K \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} \delta n_i \delta n_j \stackrel{!}{>} 0 \quad , \quad \text{positiv definite quadratische Form}$$

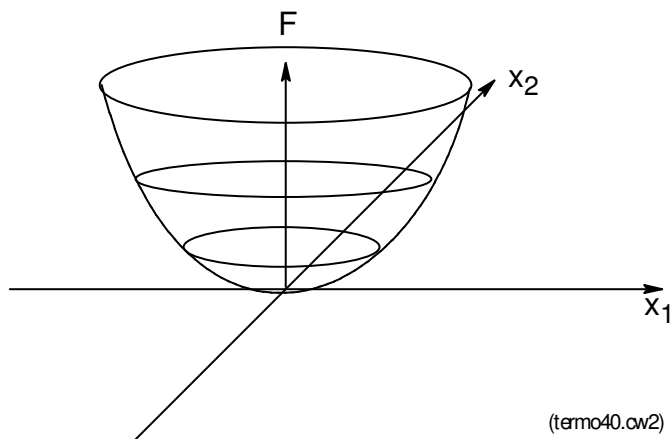
Es gilt: $\frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_j \partial n_i}$ und deshalb: $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}$

Etwas über quadratische Formen:

$$F = \sum_{i,j=1}^K a_{ij} x_i x_j \quad \text{mit } a_{ij} = a_{ji} \quad , \quad \text{Elemente einer symmetrischen Matrix } A = \{a_{ij}\}$$

$$K=2: \quad F = a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{21}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \quad , \quad F = a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2$$

Wann ist F , unabhängig von den Werten x_1, x_2 , immer >0 und nur $=0$ für $x_1 = x_2 = 0$?



Wir fordern, daß $F = 0$ keine nichttrivialen reellen Nullstellen hat.

$$x_1^2 + \left(\frac{2a_{12}}{a_{11}} x_2 \right) x_1 + \frac{a_{22}}{a_{11}} x_2^2 \stackrel{!}{=} 0$$

$$x_1 = -\frac{a_{12}}{a_{11}}x_2 \pm \sqrt{\left(\frac{a_{12}x_2}{a_{11}}\right)^2 - \left(\frac{a_{22}}{a_{11}}\right)x_2^2}$$

Zunächst muß gelten $a_{11} > 0$ und $a_{22} > 0$.

Denn wäre $a_{11} < 0$, dann $F < 0$ für $x_2 = 0$, für alle $x_1 \neq 0$; $F = a_{11}x_1^2$

oder wäre $a_{22} < 0$, dann $F < 0$ für $x_1 = 0$, für alle $x_2 \neq 0$; $F = a_{22}x_2^2$

Weiterhin: Damit keine reelle Nullstelle

$$\left(\frac{a_{12}}{a_{11}}\right)^2 - \frac{a_{22}}{a_{11}} < 0 \quad \left| \begin{array}{l} \times a_{11}^2 \\ \hline > 0 \end{array} \right.$$

$$a_{12}^2 - a_{11}a_{22} < 0 \quad ; \quad a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0$$

$$\text{In unserem Fall ist: } a_{11} \hat{=} \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \quad ; \quad a_{22} \hat{=} \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2}$$

$$a_{12} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \quad ; \quad a_{21} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1} = \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2}$$

Bedingung dafür, daß die quadratische Form positiv definit ist.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1 \partial n_2}\right) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial n_1}\right) > 0$$

sowie

$$\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial n_2^2} > 0$$

$$\text{oder: } \boxed{\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} > 0 \quad ; \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} > 0}$$

Allgemein:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_3} & \dots & \frac{\partial \mu_1}{\partial n_k} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} & & & \\ \vdots & & & & \\ \frac{\partial \mu_k}{\partial n_1} & \frac{\partial \mu_k}{\partial n_2} & & \dots & \frac{\partial \mu_k}{\partial n_k} \end{pmatrix} ; \text{ Bedingung: } \frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0$$

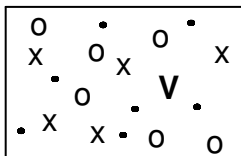
Alle Hauptdeterminanten > 0 . Für $K = 2$ erhält man obiges Resultat.

7.3. Mischung idealer Gase

K verschiedene ideale Gase werden durchmischt.

Keine chemische Reaktionen, keine anderen Wechselwirkungen.

Eigenschaften im gemischten Zustand



$$p_i V = n_i RT \quad \text{Gültigkeit der Zst.gl., für jedes Gas}$$

$$p = \sum_{i=1}^K p_i \quad p_i: \text{ Partialdrücke} \quad n = \sum_{i=1}^K n_i$$

$$V \sum_{i=1}^K p_i = RT \sum_{i=1}^K n_i = nRT$$

$$pV = nRT \quad \text{Gültigkeit der Zustandsgleichung, allgemein}$$

Dalton'sches Gesetz: Die Partialdrücke p_i eines Gemisches idealer Gase sind durch die Temperatur T und das Gesamtvolumen V über die Zustandsgleichung $p_i V = n_i RT$ bestimmt und der Gesamtdruck setzt sich additiv aus den Partialdrücken zusammen.

Ungemischter Zustand

p, T	p, T	p, T		p, T
V_1	V_2	V_3	\dots	V_k
n_1	n_2	n_3		n_k

$pV_i = n_iRT$ für jede Komponente

$$p \sum V_i = RT \sum n_i = nRT$$

$$\sum_{i=1}^K V_i = V \quad V_i: \text{Teilvolumina}$$

Beweglich, aber undurchlässige Trennwände.

Übergang vom ungemischten in den gemischten Zustand (nach Herausziehen der Trennwände): spontaner Prozeß

Entropieänderung bei Mischung

Entropie erhöht sich. Gesucht:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{ende}}}{V_{\text{anfang}}} \quad (\text{bereits bekanntes Resultat})$$

In unserem Fall:

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V}{V_i} \quad ; \quad \text{mit} \quad \left. \begin{array}{l} pV_i = n_i RT \\ pV = nRT \end{array} \right\} \frac{V}{V_i} = \frac{n}{n_i}$$

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{n}{n_i}$$

$$\Delta S = \sum_{i=1}^K \Delta S_i = R \sum_{i=1}^K n_i \ln \frac{n}{n_i} = -R \sum_{i=1}^K n_i \ln \frac{n_i}{n} \quad (**)$$

wegen $\frac{n_i}{n} < 1$ folgt $\Delta S > 0$ ΔS - „Mischungsentropie“

Entropieänderung bei Durchmischung ist stets positiv, d.h. Mischung ist ein spontaner Prozeß.

{Anmerkung: in der statistischen Thermodynamik kann man den folgenden Ausdruck für die Entropie herleiten:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

Steht in enger Beziehung zu **): Umformung $\Delta S = -Rn \sum_{i=1}^K \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n}$. Mit Definition:

$p_i = n_i/n$ (Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen der Sorte i anzutreffen). $n = 1$: Entropie

$$\text{pro Mol: } \frac{\Delta S}{n} = -R \sum_{i=1}^K \frac{n_i}{n} \ln \frac{n_i}{n} = -R \sum_{i=1}^K p_i \ln p_i$$

Entropie pro Teilchen:

$$\frac{\Delta S}{nL} = -\frac{R}{L} \sum_{i=1}^K p_i \ln p_i = -k \sum_{i=1}^K p_i \ln p_i$$

mit der Avogadro'schen Zahl L , und der **Boltzmann-Konstante**: $k = \frac{R}{L}$

Freie Enthalpie:

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$\Delta G_i = \Delta U_i + \Delta(pV)_i - T\Delta S_i$$

$$\begin{array}{c} \parallel \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} \parallel \\ 0 \end{array}$$

da vorher $pV_i = n_iRT$ nachher $p_iV = n_iRT$

ΔG_i nur aufgrund Entropieänderung

$$G_i(\text{nachher}) = G_i(\text{vorher}) - T\Delta S_i, \quad G_i(\text{vorher}) = G_i(p, T)$$

$$G_i(p, T, n_i) = G_i(p, T) - T\Delta S_i$$

$$G_i(p, T, n_i) = G_i(p, T) + RTn_i \ln \frac{n_i}{n}$$

$$G(p, T, n_i) = \sum_{i=1}^K g_i n_i + RT \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{n}$$

Unter Verwendung der Gibbs-Duhem-Beziehung: $G = \sum_{i=1}^K n_i \mu_i$ folgt

$$\mu_i = g_i(p, T) + RT \ln \frac{n_i}{n} = g_i(p, T) + RT \ln x_i$$

μ_i : chemisches Potential

p : Gesamtdruck (= Druck jeder einzelnen Komponente vor der Durchmischung)

Darstellung von μ mittels Konzentrationen:

$i = 1, \dots, K$ gelöste Stoffe , $i = 0$: Lösungsmittel

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^K n_i + n_0} = \frac{n_i/V}{\sum_{i=1}^K n_i/V + n_0/V}$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} : \text{Konzentration}$$

$$x_i = \frac{c_i}{\sum_{i=1}^K c_i + c_0} \approx \frac{c_i}{c_0} \text{ für } i > 0 \text{ falls } c_0 \gg c_i,$$

d. h. wenn Lösungsmittel in großem Überschuß vorliegt.

$$\mu_i \cong \underbrace{g_i(T, p) + RT \ln \frac{c_i}{c_0}}_{\text{Unabhängig von der Maßeinheit, in der Konzentrationen gemessen werden.}} \text{ für } i > 0$$

$$\mu_i = \underbrace{g_i(T, p) - RT \ln c_0}_{\mu_i^0(p, T)} + RT \ln c_i$$

μ_i^0 : Abhängig von Konzentrationsmaßeinheit, Konzentration c gemessen in *Mol/l* (molar)

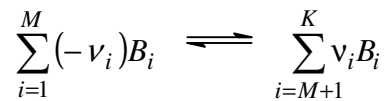
$\mu_i^0(p, T)$: chemisches Standardpotential, (chemisches Potential, wenn gelöster Stoff in Konzentration 1 molar vorliegt).

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i}$$

7.4. Chemische Reaktionen

Wir interessieren uns hier zunächst nur für das chemische Gleichgewicht.

Allgemein können wir eine chemische Reaktion folgendermaßen schreiben:



mit den Eingangsstoffen: B_1, \dots, B_M

und den Endstoffen: B_{M+1}, \dots, B_K

ν_i stöchiometrische Koeffizienten

$\nu_i < 0$ für $i = 1, \dots, M$

$\nu_i > 0$ für $i = M + 1, \dots, K$

z. B. monomolekulare Reaktion, $M = 1$, $K = 2$

$B_1 \rightleftharpoons B_2$, ein Mol B_1 geht über in ein Mol B_2 (oder 5 Mol in 5 Mol)

$\nu_1 = -1$; $\nu_2 = 1$

Bimolekulare Reaktion z. B. $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

($M = 2, K = 3$)

$B_1 = H_2$; $B_2 = Cl_2$; $B_3 = HCl$ $B_1 + B_2 \rightleftharpoons 2B_3$

$\nu_1 = -1$; $\nu_2 = -1$; $\nu_3 = 2$

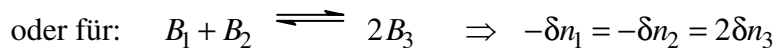
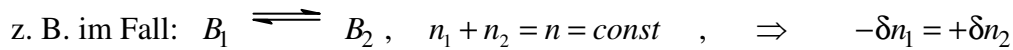
Wir nehmen an, daß die chemische Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft.

Gleichgewicht gekennzeichnet durch: $G \rightarrow \min$.

Fluktuationen von n_i möglich.

$$(\delta G)_{T,p} = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_i} \delta n_i = \sum_{i=1}^K \mu_i \delta n_i \stackrel{!}{=} 0$$

Bei chemischen Reaktionen sind die δn_i nicht unabhängig voneinander wählbar.



$\delta n_i = \nu_i \delta \xi$. oder: $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

ξ - Reaktionslaufzahl, $\xi = 1$: ein Formelumsatz

Beim Fortschreiten der Reaktion ändern sich die Molzahlen entsprechend den stöchiometrischen Koeffizienten.

Mit $\sum_{i=1}^K \mu_i \delta n_i = 0$

folgt $\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i \delta \xi = 0$; $\delta \xi \neq 0$ frei wählbar, also kürzbar

$$\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = 0$$

im chemischen Gleichgewicht, **allgemeinste Form der GG-Bedingung für**

eine (einzelne) chem. Reaktion bei $T, p = \text{konst.}$

Die Größe $A = -\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i$ wird **Affinität der Reaktion** genannt (Vorzeichenkonvention nicht eindeutig in Literatur). Hier so gewählt, dass $A > 0$ eine positive Reaktionsgeschwindigkeit bedingt, $\nu > 0$, Spontane Reaktion: $A > 0$.

chemisches Gleichgewicht: $A = 0$, Affinität verschwindet.

Monomolekulare Reaktion: $\nu_1 = -1$; $\nu_2 = 1$, $A = +\mu_1 - \mu_2$

$$\mu_1 = \mu_1^0(p, T) + RT \ln c_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^0(p, T) + RT \ln c_2$$

Daraus folgt: $A = +\mu_1^0 - \mu_2^0 + RT \ln c_1 - RT \ln c_2$

Chemisches Gleichgewicht $A = 0$:

$$RT \ln \frac{c_2^{eq}}{c_1^{eq}} = \mu_1^0 - \mu_2^0$$

Andererseits $\frac{c_2^{eq}}{c_1^{eq}} = K_{eq}$: Gleichgewichtskonstante

Verhältnis von Produkt- zu Substratkonzentrationen im Gleichgewicht

$$RT \ln K_{eq} = \mu_1^0 - \mu_2^0 \quad , \quad K_{eq} = e^{\frac{\mu_1^0 - \mu_2^0}{RT}}$$

somit Affinität darstellbar in der Form: $A = +RT \ln K_{eq} + RT \ln c_1 - RT \ln c_2$

$$A = RT \ln K_{eq} \frac{c_1}{c_2}$$

Reaktion spontan, wenn $A > 0$:

$$K_{eq} \frac{c_1}{c_2} > 1 \quad , \quad \frac{c_2}{c_1} < K = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$v_1 = k_1 c_1 - k_{-1} c_2 > 0$$

Allgemein: $\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i$

Im Gleichgewicht: $\sum_{i=1}^K v_i \mu_i = 0$

$$\sum_i \nu_i (\mu_i^0(p, T) + RT \ln c_i^{eq}) = 0$$

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \ln c_i^{eq} = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^0(p, T) = \ln K_{eq}(p, T)$$

Gleichgewichtskonstante nur von p , T abhängig (sowie deren numerischer Wert, wegen der Definition von μ_i^0 , von der gewählten Konzentrationseinheit)

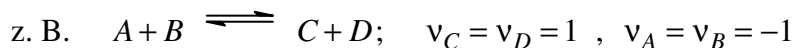
$$e^{\sum_{i=1}^K \nu_i \ln c_i^{eq}} = K_{eq}(p, T)$$

$$e^{(\nu_1 \ln c_1^{eq} + \nu_2 \ln c_2^{eq} + \dots + \nu_K \ln c_K^{eq})} = K_{eq}(p, T)$$

$$c_{1,eq}^{\nu_1} c_{2,eq}^{\nu_2} \dots c_{K,eq}^{\nu_K} = K_{eq}(p, T)$$

$$\boxed{\prod_{i=1}^K c_{i,eq}^{\nu_i} = K_{eq}(p, T)} \quad \text{Massenwirkungsgesetz}$$

Wegen $\nu_i < 0$ für Ausgangsstoffe. Konzentration der Eingangsstoffe im Nenner.



$$\frac{C_{eq} \cdot D_{eq}}{A_{eq} \cdot B_{eq}} = K_{eq}, \text{ hier } A_{eq} \text{ usw, Konzentrationen der jeweiligen Stoffe}$$

Massenwirkungsgesetz (MWG) wurde eingeführt von GULDBERG und WAAGE, 1867.

Es gestattet bei vorgegebenen Anfangsmolzahlen die Berechnung der Molzahlen nach Ablauf der chemischen Reaktion im Gleichgewicht.

Charakterisierung von chemischen Reaktionen durch ΔG -Werte:

$$dG = \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T} \delta n_i = \sum_{i=1}^K \mu_i \delta n_i$$

δn_i gekoppelt über stöchiometrische Koeffizienten.

$$\delta n_i = \nu_i \delta \xi \quad \text{Reaktionslaufzahl}$$

wenn $\delta \xi = 1$ dann $\Delta n_i = \nu_i$ (ein Formelumsatz in Mol)

Wenn Reaktionsgefäß sehr groß, bleibt Konzentration und deshalb das chemische Potential konstant.

$$\Delta G = \sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = -A \quad ; \quad A = 0 \hat{=} \Delta G = 0$$

hier ist ΔG die Änderung der freien Enthalpie pro Formelumsatz.

Wenn $\Delta G < 0$ dann ist $A > 0$: **spontane Reaktion.**

Van't Hoffsche Gleichung

Ausgangspunkt wieder: $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V \quad ; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S$$

außerdem galt: $\ln K_{eq}(p, T) = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i^0(p, T)$

und: $\mu_i^0 = g_i(T, p) - RT \ln c_0$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_{i=1}^K \nu_i \left(\frac{\partial g_i}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i v_i$$

ν_i : Molares Volumen des Stoffes i .

z. B. Monomolekulare Reaktion: $\nu_1 = -1$; $\nu_2 = +1$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{RT} (-\nu_1 + \nu_2) = \frac{\nu_1 - \nu_2}{RT} = -\frac{\Delta \nu}{RT}$$

$\Delta \nu = \nu_2 - \nu_1$ $\Delta \nu$: Änderung des molaren Volumens

wenn $\Delta \nu < 0 \Rightarrow \nu_2 < \nu_1$: Endstoffe haben ein kleines Volumen.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T > 0$$

Bei Druckerhöhung wird das Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe verschoben (Erhöhung der Gleichgewichtskonstante).

Allgemeiner: Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten des Zustandes mit kleinerem Volumen; ist wichtig bei Steuerung von Prozessen, z.B. wenn Gase in andere Aggregatzustände umgewandelt werden.

Ist $\Delta \nu = 0$ sind die Gleichgewichtsmolenbrüche (oder -konzentrationen) durch Druckänderung nicht zu beeinflussen.

$$\text{Ähnlich lässt sich herleiten: } \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

Δh : Änderung der molaren Enthalpien bei einem Formelumsatz ($\xi = 1$)

($\Delta h = q$) – also die bei der Reaktion freiwerdende oder zuzuführende Wärme (isobar!)

exotherme Reaktion: $\Delta h < 0$: Die Endstoffe haben einen kleineren Wärmehalt als die Eingangsstoffe

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p < 0 \Rightarrow$$

Bei Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben.

endotherme Reaktion:

$\Delta h = q > 0$ Temp.erhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Produkte.

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta v}{RT} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta h}{RT^2}} \quad : \quad \text{Van't Hoff'sche Gleichungen}$$