

**PC I**

# **Thermodynamik und Transportprozesse**

## **Kapitel 4**

# Chemische und Physikalische Umwandlungen

# Das chemische Gleichgewicht: Minimum der Freien Enthalpie

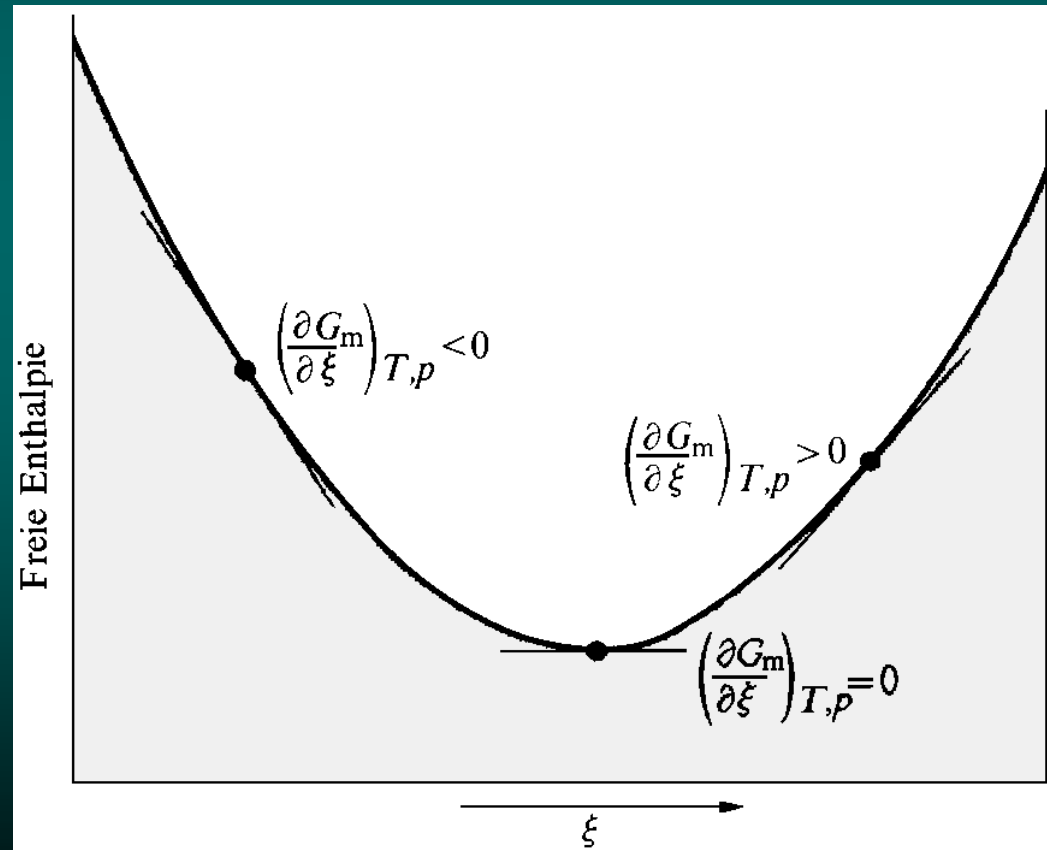
**Reaktionslaufzahl** :  $\xi$  für Reaktion:  $A \rightarrow B$

Änderung der Menge an A = - d $\xi$

Änderung der Menge an B = + d $\xi$

Kriterium  $(dG)_{T,p} \leq 0$  bedeutet für die Chemie, dass *bei konstantem Druck und konstanter Temperatur Reaktionen freiwillig ablaufen, wenn dabei die Freie Enthalpie abnimmt:*

$$\Delta G = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Edukte}}$$



# Das chemische Gleichgewicht: Chemisches Potential

Veränderung der Funktion  $G(p, T, n_1, n_2, \dots)$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p, T, n_1, \dots} dn_2 \dots$$

$n_1, n_2, \dots$  sind die Molzahlen der beteiligten Substanzen.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} = -S$$

$$\text{chemisches Potential } \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p, T, n_2, \dots}$$

Der Name ist analog zur Mechanik gewählt, wo sich Körper zum Minimum eines Potentials bewegen. Thermodynamische Systeme streben ins Minimum der freien Enthalpie.

$$dG = Vdp - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots$$

$$dG_{p, T} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p, T} = \mu_B - \mu_A$$

# Das chemische Gleichgewicht: Chemisches Potential

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$$

Für  $\mu_A > \mu_B$  läuft die Reaktion in der Richtung  $A \rightarrow B$ ;

für  $\mu_B > \mu_A$  läuft die Reaktion in der Richtung  $A \leftarrow B$ ;

für  $\mu_A = \mu_B$  erreicht die Reaktion ihr Gleichgewicht.

$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}$  Freie Reaktionsenthalpie oder Gibbssche Reaktionsenergie



$$dn_j = v_j d\xi$$

$$dG = \left(\sum_j v_j \mu_j\right) d\xi$$

$$\Delta_r G = \sum_j v_j \mu_j$$

Reaktionen mit  $\Delta_r G < 0$  nennt man *exergonisch*; sie laufen spontan ab.

Reaktionen mit  $\Delta_r G > 0$  heißen *endergonisch*. Spontan würden sie in der  
Gegenrichtung ablaufen.

Für eine Reaktion im Gleichgewicht ist  $\Delta_r G = 0$ .

# Gleichgewichtskonstante bei idealen Gasen

Freie Enthalpie bei Druck  $p$ :  $G(p) = G(p^\circ) + nRT \ln(p/p^\circ)$  Standarddruck  $p^\circ$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p/p^\circ)$$

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A = \{\mu_B^\circ + RT \ln(p_B/p^\circ)\} - \{\mu_A^\circ + RT \ln(p_A/p^\circ)\}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(p_B/p_A)$$

Gleichgewicht:  $\Delta_r G = 0$ , mit **Gleichgewichtskonstante  $K = p_B/p_A$**

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$$

$$K = \exp[-\Delta_r G^\circ / RT]$$

# Gleichgewichtskonstante bei idealen Gasen

Für beliebige Reaktion  $|v_A|A + |v_B|B \rightarrow |v_C|C + |v_D|D$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left[ \frac{(p_C/p^\circ)^{v_C} (p_D/p^\circ)^{v_D}}{(p_A/p^\circ)^{|v_A|} (p_B/p^\circ)^{|v_B|}} \right]$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_J v_J \Delta_b G_J^\circ$$

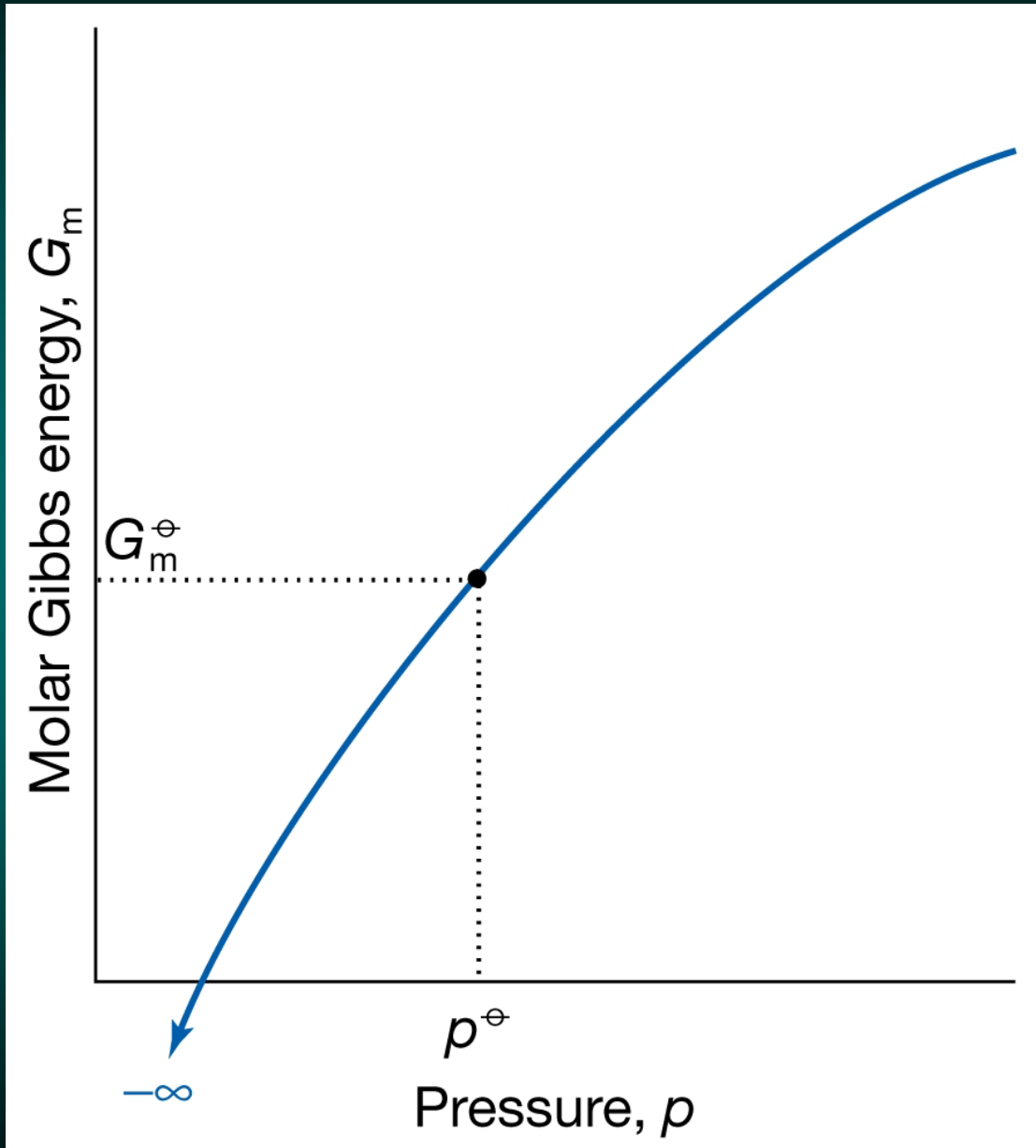
Im Gleichgewicht ist  $\Delta_r G = 0 \Rightarrow \mathbf{K} = \prod_J (p_J/p^\circ)^{v_{J,Gl}}$ .

$$\mathbf{RT \ln K = -\Delta_r G^\circ}$$

$$\mathbf{RT \ln K = -\sum_J v_J \Delta_b G_J^\circ}$$

# Chemisches Potential als Funktion des Drucks

bei idealen Gasen



Das chemische Potential  $\mu$  entspricht der Molaren Freien Enthalpie  $G_m$ :

$$G(p) = G(p^\ominus) + nRT \ln(p/p^\ominus)$$

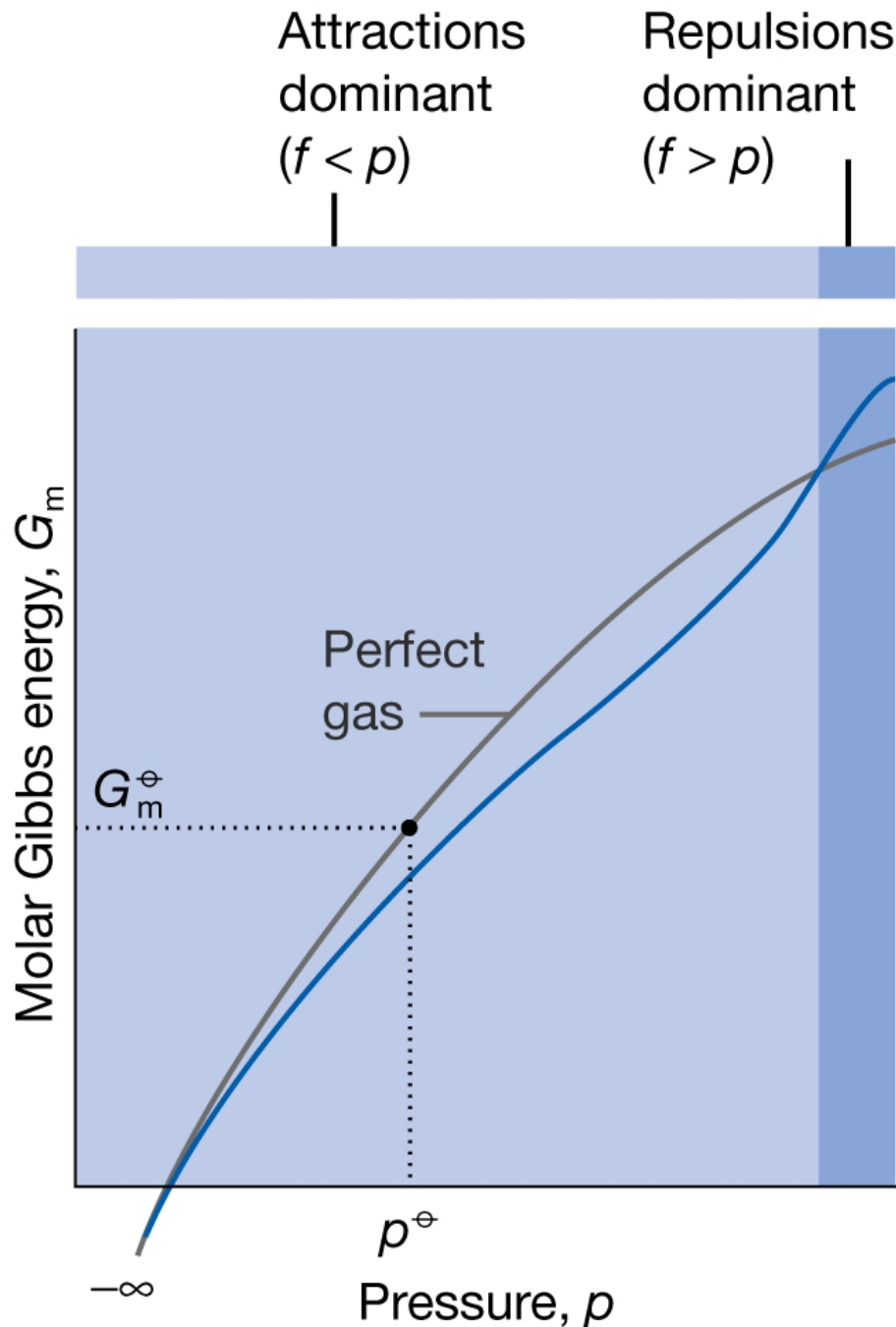
$$G_m(p) = G_m(p^\ominus) + RT \ln(p/p^\ominus)$$

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$



# Chemisches Potential ( $\mu \equiv G_m$ ) als Funktion des Drucks

bei realen und idealen Gasen



# Fugazität und Gleichgewichtskonstante bei realen Gasen

Partialdrücke  $p_j$  werden durch *effektive* Drücke (*Fugazitäten*) ersetzt:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f/p^\circ$$

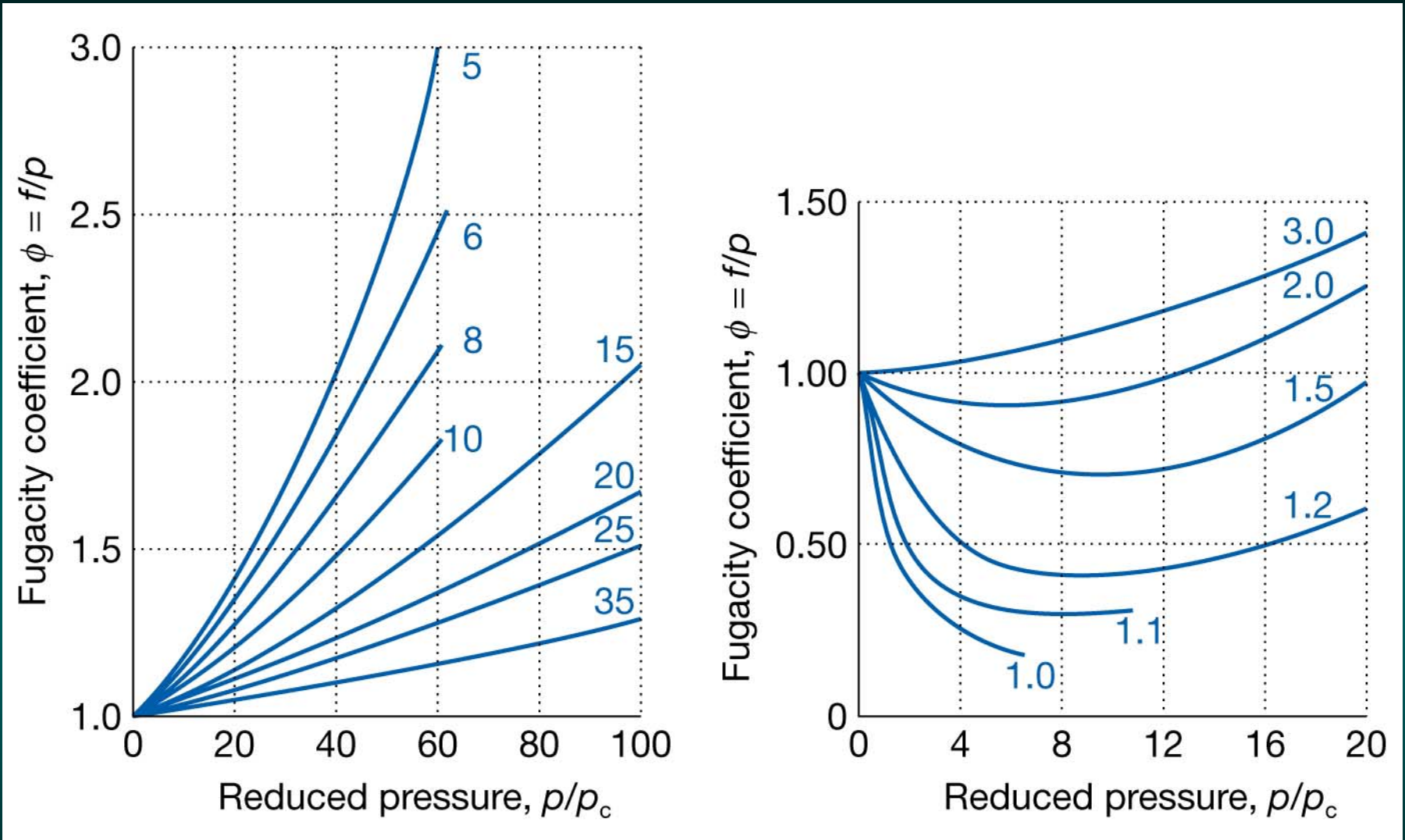
Fugazitätskoeffizienten  $\phi$ :  $f = \phi \cdot p$

$$\Delta_r G^\circ = - RT \ln K,$$

$$K = \prod_j (f_j/p^\circ)^{\nu_j}$$

mit Kompressionsfaktor  $Z$ :  $\ln \phi = \int_0^p (Z - 1)/p \, dp$

# Fugazitätskoeffizient eines van-der-Waals-Gases



Die reduzierten Variablen sind über die van-der-Waals Parameter leicht zu berechnen (s. Kap. I, van-der-Waals). Die blauen Kurven gelten für die angegebenen reduzierten Temperaturen.

# Aktivität und Gleichgewichtskonstante in Lösungen

Molenbruch  $x_J = p_J/p$  (mit  $P$  als Gesamtdruck)

$\Rightarrow \mu = \mu^\circ + RT \ln(x_J^P/p^\circ)$ . Beziehen wir das Bezugspotential  $\mu^\circ$  auf den aktuellen Gesamtdruck  $P$  der Mischung, dann gilt ( $P = p^\circ$ ;  $\mu^\circ = \mu(P)$ ):

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \ln x_J$$

Mit korrigiertem Konzentrationsmaß, der *Aktivität*  $a_J$ :

$$\mu_J = \mu_J^\circ + RT \ln a_J$$

Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$ :  $a_J = \gamma_J x_J$ .

Im Gleichgewicht ( $\Delta_r G = 0$ ):  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ ,  $K = \{\prod_J a_J^{\nu_J}\}_{GI}$

$$K = \{a_C a_D / a_A a_B\}_{GI} = \{\gamma_C \gamma_D / \gamma_A \gamma_B\} \{m_C^{m_C} m_D^{m_D} / m_A^{m_A} m_B^{m_B}\}_{GI} = K_\gamma K_m$$

# Kontrolle des chemischen Gleichgewichts

Prinzip von Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwanges):

*Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, reagiert das System so, dass die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist.*

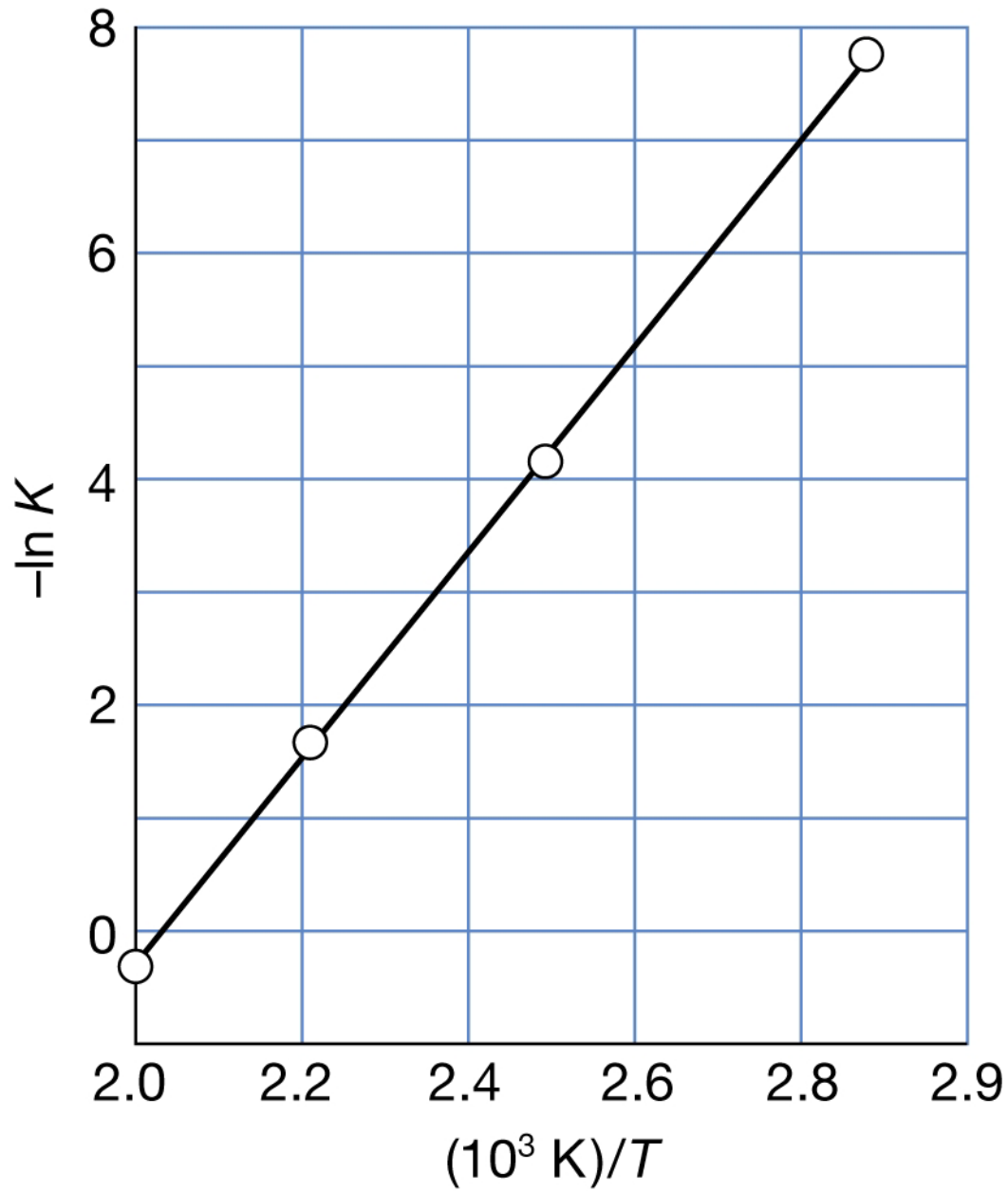
**1. Einfluss des Druckes auf das Gleichgewicht:**  $(\partial K / \partial p)_T = 0$

Trotz der Temperaturunabhängigkeit von  $K$  können sich die Gleichgewichtsdrücke ändern, wg. nichtlinearer Zusammenhänge:  $K = \prod_J (p_J / p^\circ)^{\nu_J}$

**2. Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht**

**Exotherme Reaktion:** Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Edukte.

**Endotherme Reaktion:** Eine Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Produkte.



# Säuren und Basen

Säure HA als Protonendonator



Base B als Protonenakzeptor



Gleichgewichtsreaktion der Säure HA in wässriger Lösung



Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{A}^-)}{a(\text{HA}) a(\text{H}_2\text{O})}$$

Für verdünnte Lösungen ist Aktivität  $a(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$ :

$$\mathbf{K_S = a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{A}^-) / a(\text{HA})}$$

Säurekonstante  $K_S$

# Säuren und Basen

Gleichgewichtsreaktion der Base B in wässriger Lösung



oder mit konjugierter/korrespondierender Säure formuliert



Brønsted und Lowrys Formulierung des Säure-Base-Gleichgewichts:

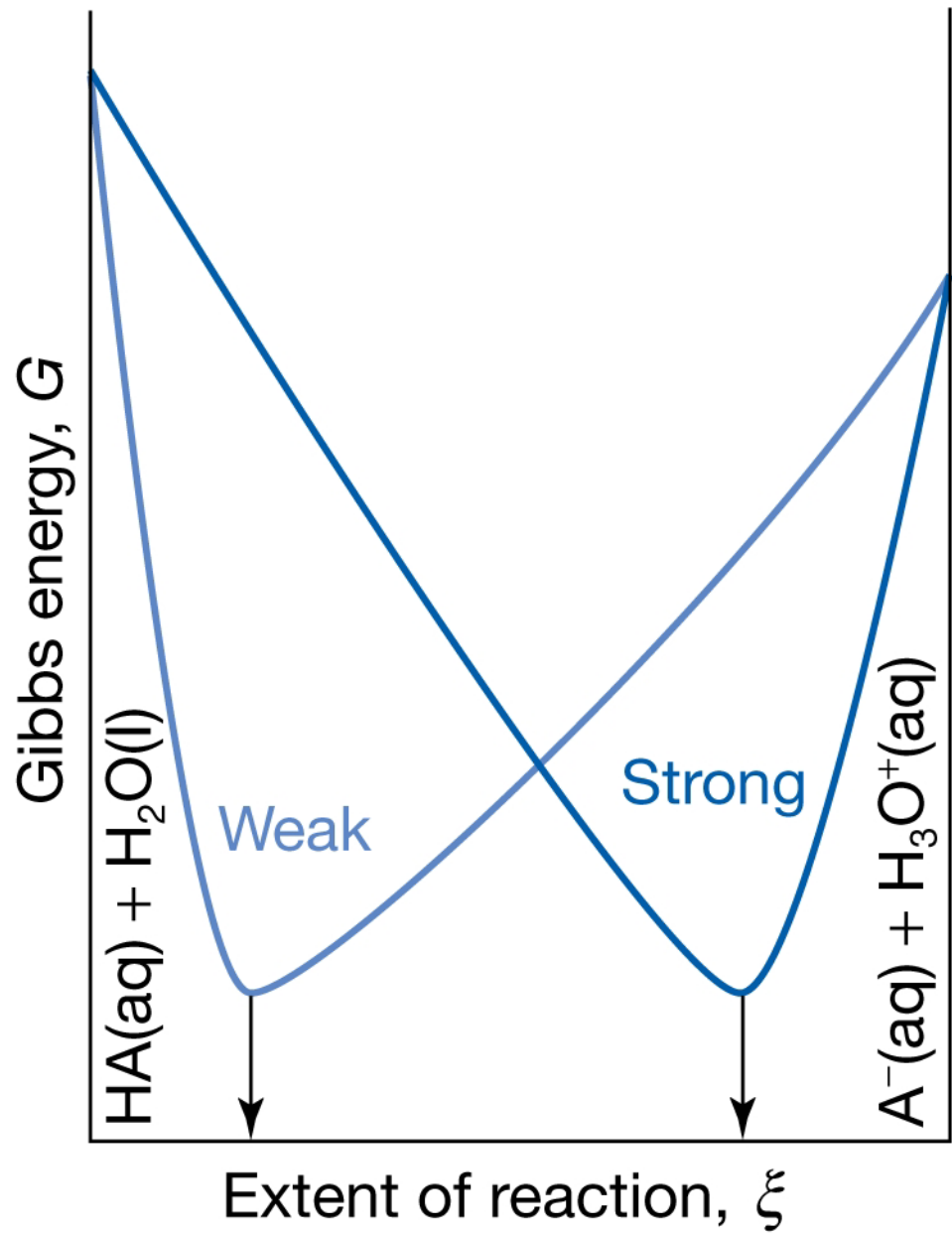


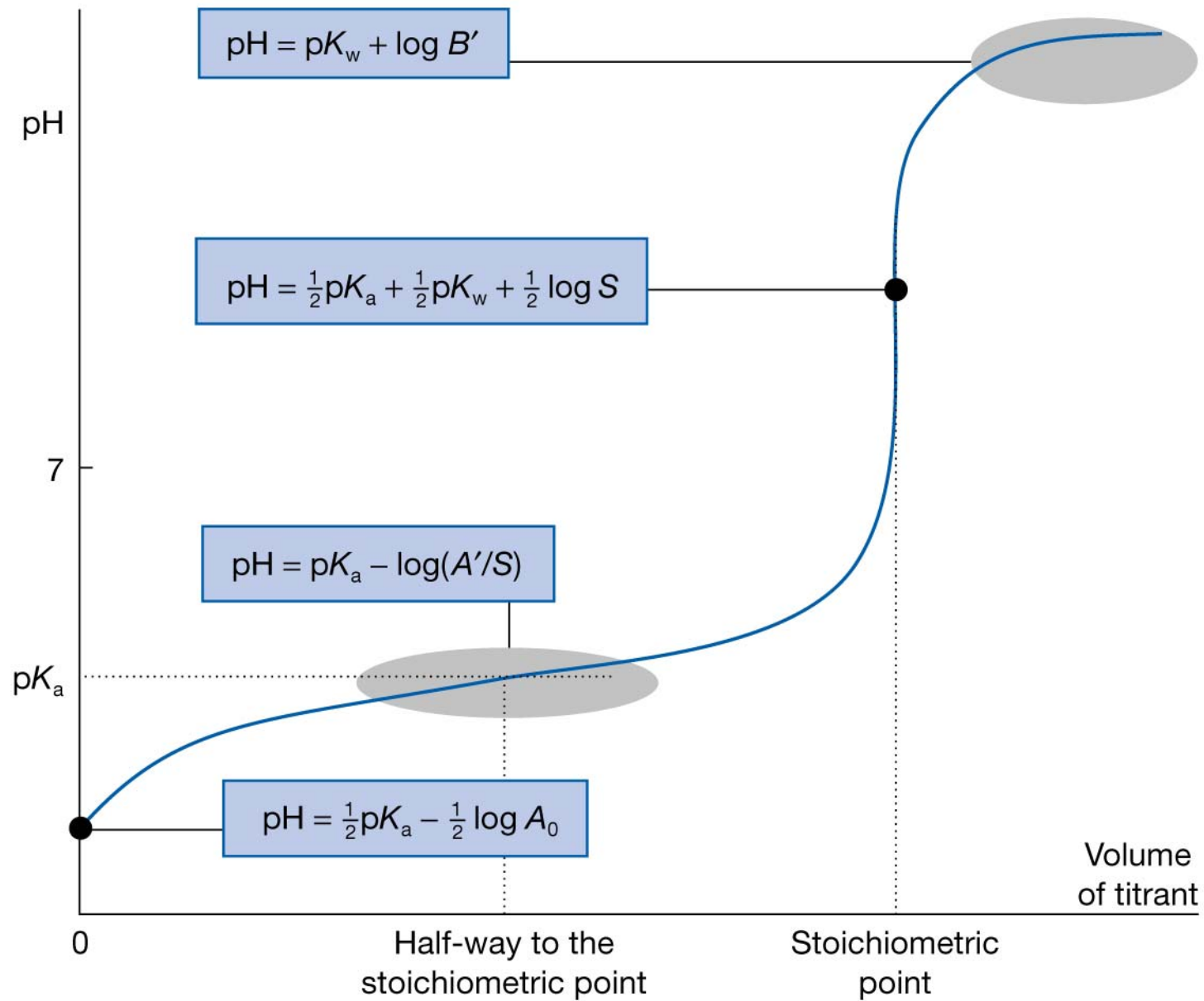
$$K_S = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{Base})}{a(\text{Säure})}$$

$$\text{p}K_S = -\lg K_S$$

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K_S = 2,303 RT \cdot \text{p}K_S$$







# Autoprotolyse und pH-Wert

Zwischen zwei Wassermoleküle kann es zum Protonentransfer kommen, wobei eines als **Säure**, das andere als **Base** fungiert:



Beschreibung als Autoprotolyse mit Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{W}}$ :

$$K_{\text{W}} = a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{OH}^-); \quad \text{p}K_{\text{W}} = -\lg K_{\text{W}}$$

$$K_{\text{W}} = 1,008 \cdot 10^{-14}$$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) \approx a(\text{OH}^-) \approx K_{\text{W}}^{1/2} = 1,004 \times 10^{-7}$$

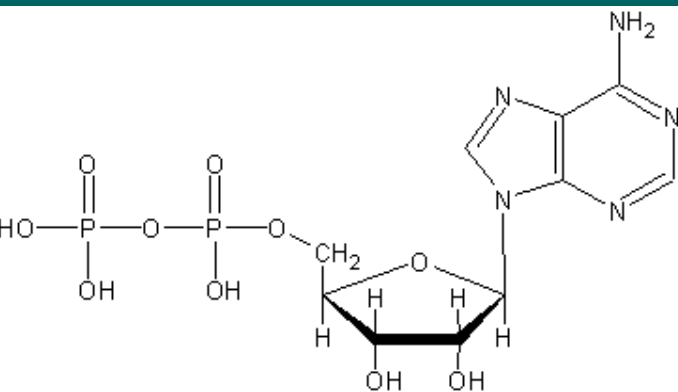
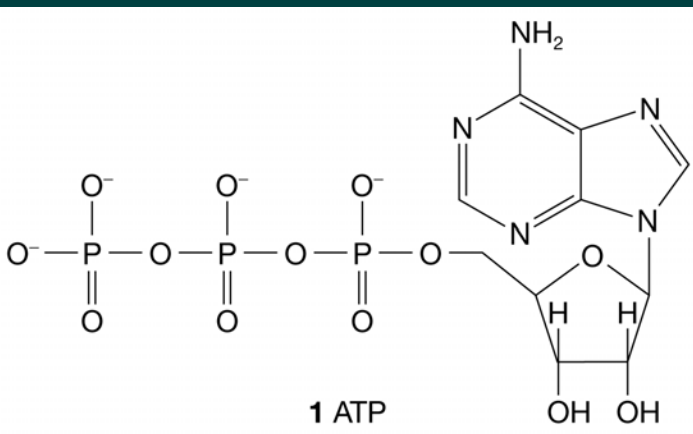
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+); \quad \text{pOH} = -\lg a(\text{OH}^-);$$

$$\text{p}K_{\text{W}} = \text{pH} + \text{pOH}$$

Für reines Wasser gilt

$$\text{pH} = \text{pOH}; \quad \text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{W}} = 7,00$$

# Thermodynamik des ATP in biologischen Prozessen



Die Wirkung des ATP beruht auf der hydrolytischen Abspaltung der terminalen Phosphatgruppe, was zu ADP führt.

Eine Reaktionsgleichung kann wie folgt lauten:



Das Substrat wird phosphoryliert, d.h. Substrat und Phosphat verbinden sich zu einem Molekül. Das Produkt ist „energiereicher“ als das Substrat.

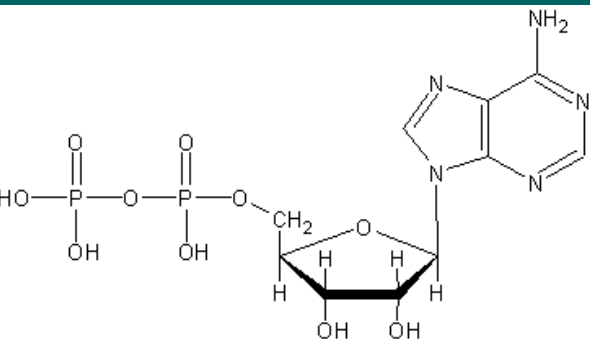
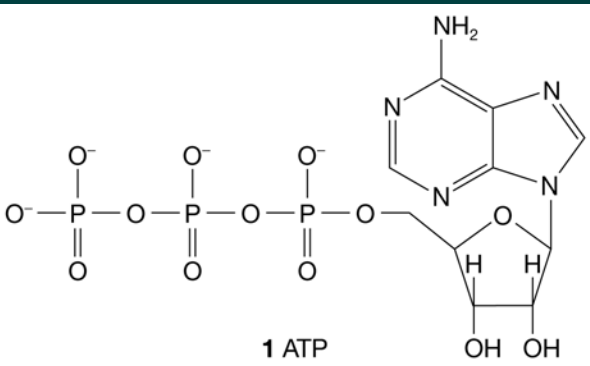
$$\Delta_r G^\ominus = -30 \text{ kJ/mol}; \Delta_r H^\ominus = -20 \text{ kJ/mol}; \Delta_r S^\ominus = +34 \text{ J/Kmol}$$

Das „energiearme“ ADP wird durch energieliefernde Reaktionen im Körper wieder zum „energiereichen“ ATP phosphoryliert.

Atkins:



# Thermodynamik des ATP in biologischen Prozessen



Die Energiequelle **anaerober Prozesse** ist die Glycolyse - partielle Oxidation zur Milchsäure (Lactose)

$$\Delta_r G^\ominus(37^\circ\text{C}) = -218 \text{ kJ/mol}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus(37^\circ\text{C}) &= -218 \text{ kJ/mol} - 2(-30 \text{ kJ/mol vom ADP}) \\ &= -158 \text{ kJ/mol (exergonisch; } 2\text{ADP} \rightarrow 2\text{ATP}) \end{aligned}$$

Bei der **aeroben** Verbrennung wird die Glucose vollständig oxidiert – für jedes verbrauchte Glucosemolekül werden 38 ATP gebildet.

Damit stehen  $38 \cdot 30 \text{ kJ/mol} = 1140 \text{ kJ/mol}$  (1140 kJ/ 180g Glucose) zur Verfügung.

Zur Synthese eines mittelgroßen Proteins braucht man ca. 500 ATP oder 13mol Glucose. (Verbrennungsenthalpie von Glucose: 2880 kJ/mol)

# Standardzustand für biologische Prozesse

Der Standardzustand (Symbol  $^\circ$ ) für H-Ionen ( $a(\text{H}^+) = 1$ ,  $\text{pH}=0$ ) ist auf biologische Bedingungen nicht anwendbar.

Biologischer Standardzustand:  $\text{pH}=7$ ,  $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$  (Symbol  $^\ominus$  bei Atkins:  $\oplus$ )

Umrechnung:  $\Delta_r G^\ominus = \Delta_r G^\circ + 7 \cdot \ln 10 \cdot \nu RT = \Delta_r G^\circ + 16,12 \cdot \nu RT$

für allgem. Reaktion  $\text{Edukte} + \nu \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Produkte}$

---

$$\Delta_r G = \mu(\text{Produkte}) - \mu(\text{Edukte}) - \nu \mu(\text{H}^+) = \mu^\circ(\text{Produkte}) - \mu^\circ(\text{Edukte}) - \nu \mu(\text{H}^+)$$

$$\mu(\text{H}^+) = \mu^\circ(\text{H}^+) + RT \ln a(\text{H}^+) = \mu^\circ(\text{H}^+) - \ln 10 RT \times \text{pH}$$

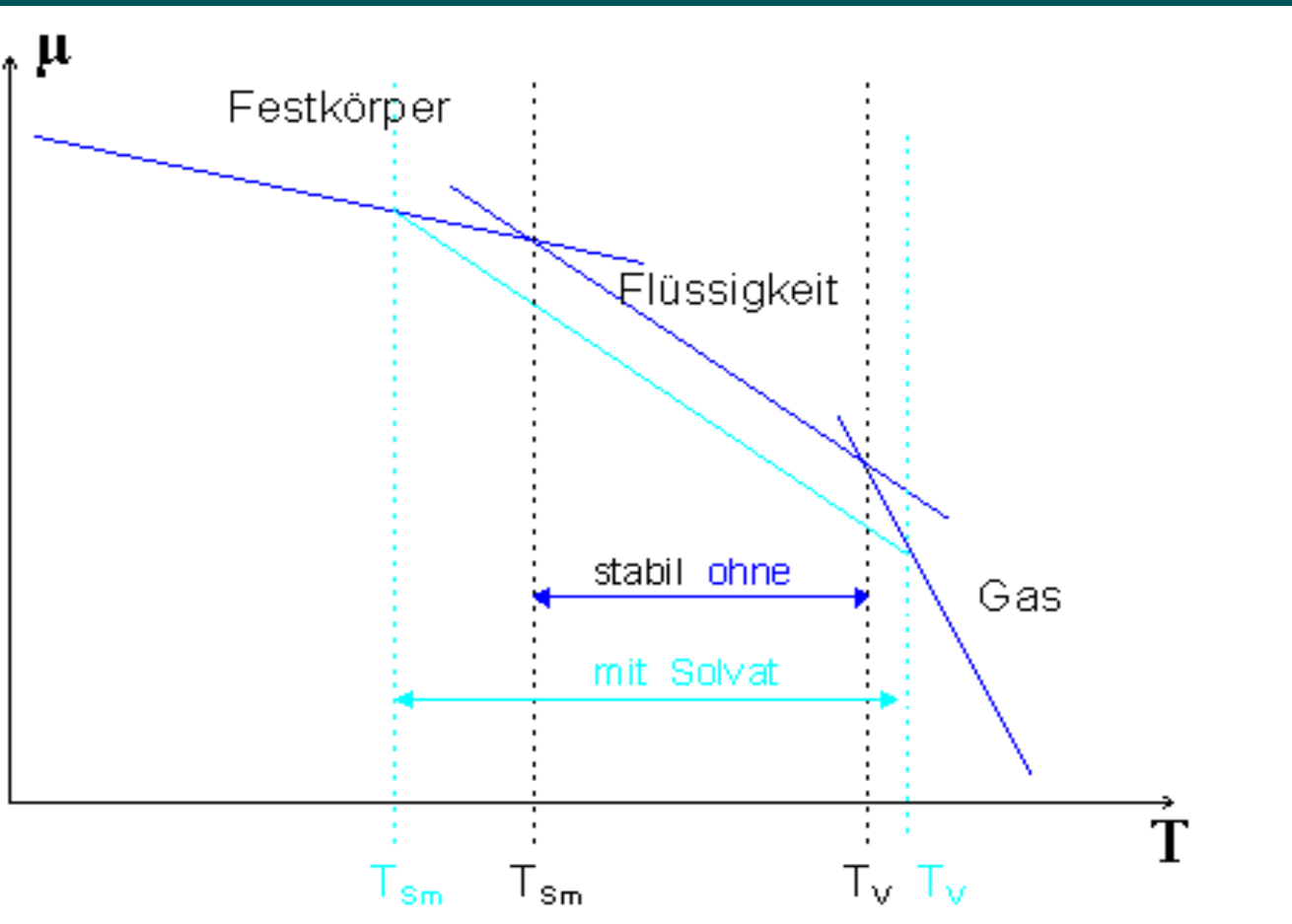
woraus sofort die obige Umrechnung folgt

# Feste, flüssige und gasförmige Phase

Temperaturabhängigkeit und Stabilität von Phasen:

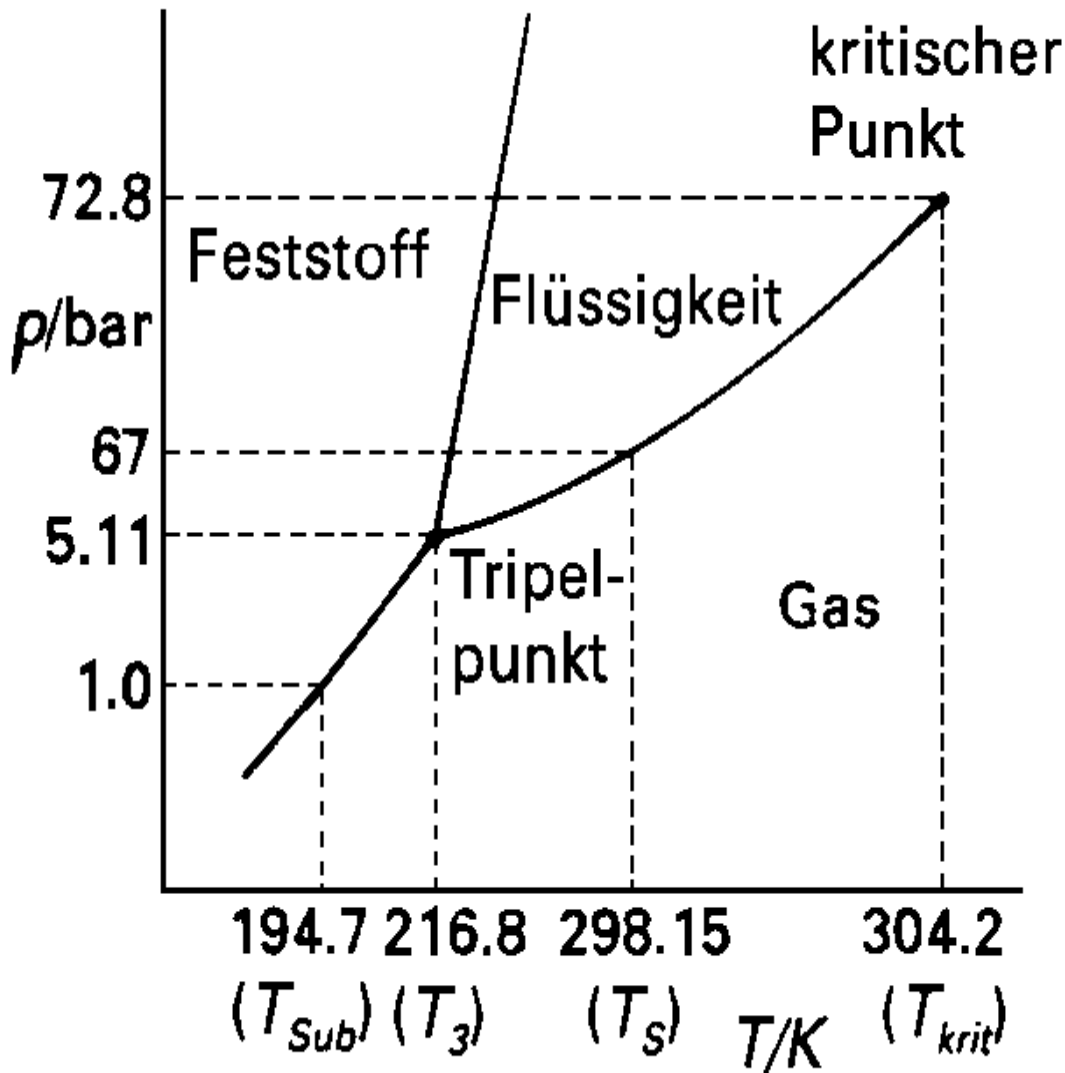
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S; \text{ bezogen auf ein Mol: } \left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

d.h. das chemische Potential eines Stoffes sinkt mit steigender Temperatur.



Chemisches Potential  $\mu$  für drei Phasen. Da die Entropie  $S$  jeweils von fest nach flüssig nach gasförmig zunimmt, nimmt auch die negative Steigung von  $\mu$  entsprechend zu.

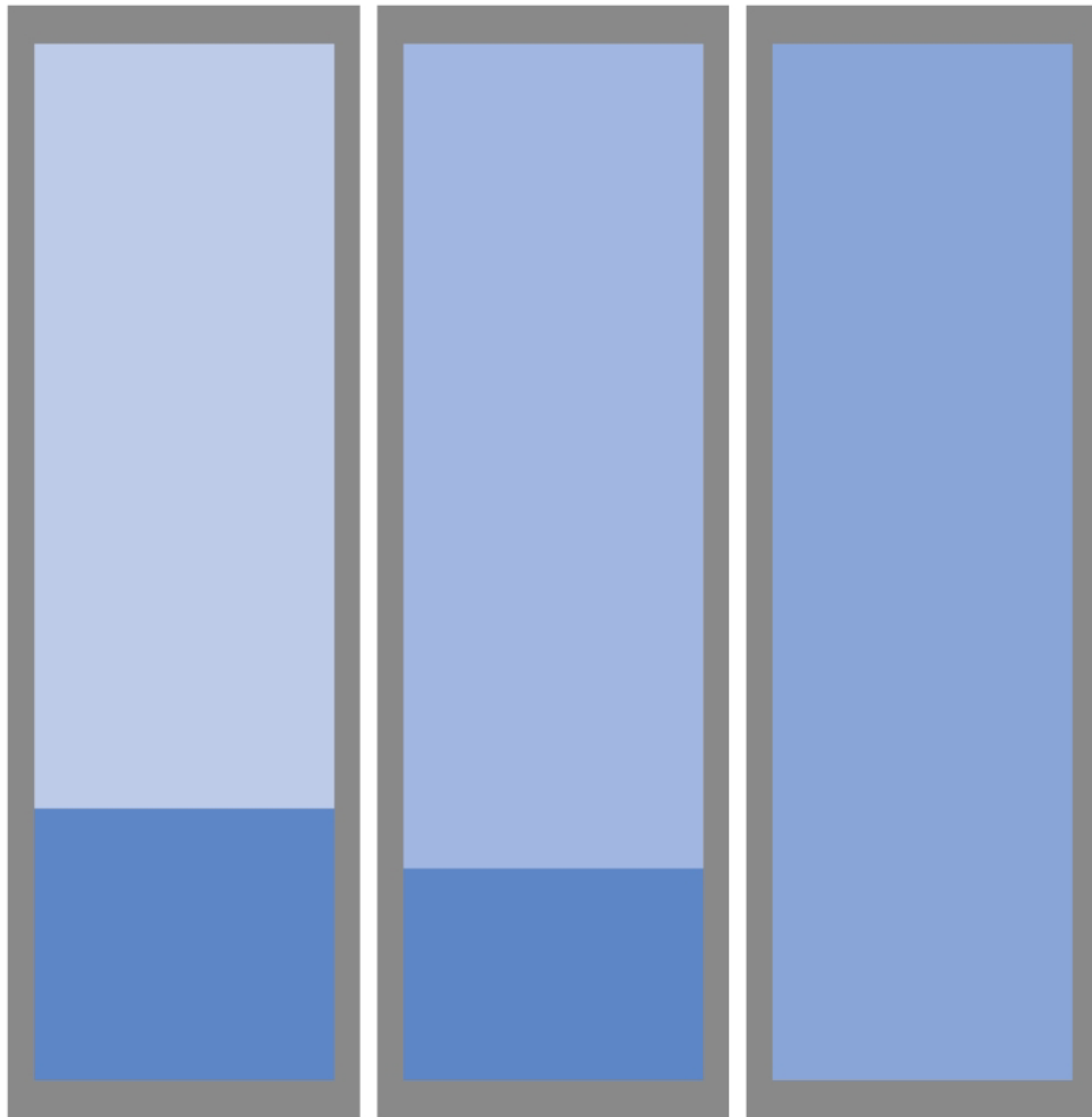
# Phasendiagramm (von CO<sub>2</sub>)



Das experimentell bestimmte Phasendiagramm (hier von Kohlendioxid) gibt an, wo gasförmige, flüssige und feste Phase am stabilsten sind, d.h. das niedrigste chemische Potential aufweisen. Am **kritischen Punkt** (Temperatur  $T_{krit}$ ) ist die Dichte des Dampfes gleich der Dichte der flüssigen Phase, d.h. die Phasengrenzfläche verschwindet. Im **Tripelpunkt** koexistieren die drei Phasen. Beim Kohlendioxid ist der Druck am Tripelpunkt wesentlich größer als der Atmosphärendruck. Unter normalen Bedingungen existiert daher kein flüssiges CO<sub>2</sub>.



*Annäherung an den  
kritischen Punkt  
(a)  $\Rightarrow$  (c)*

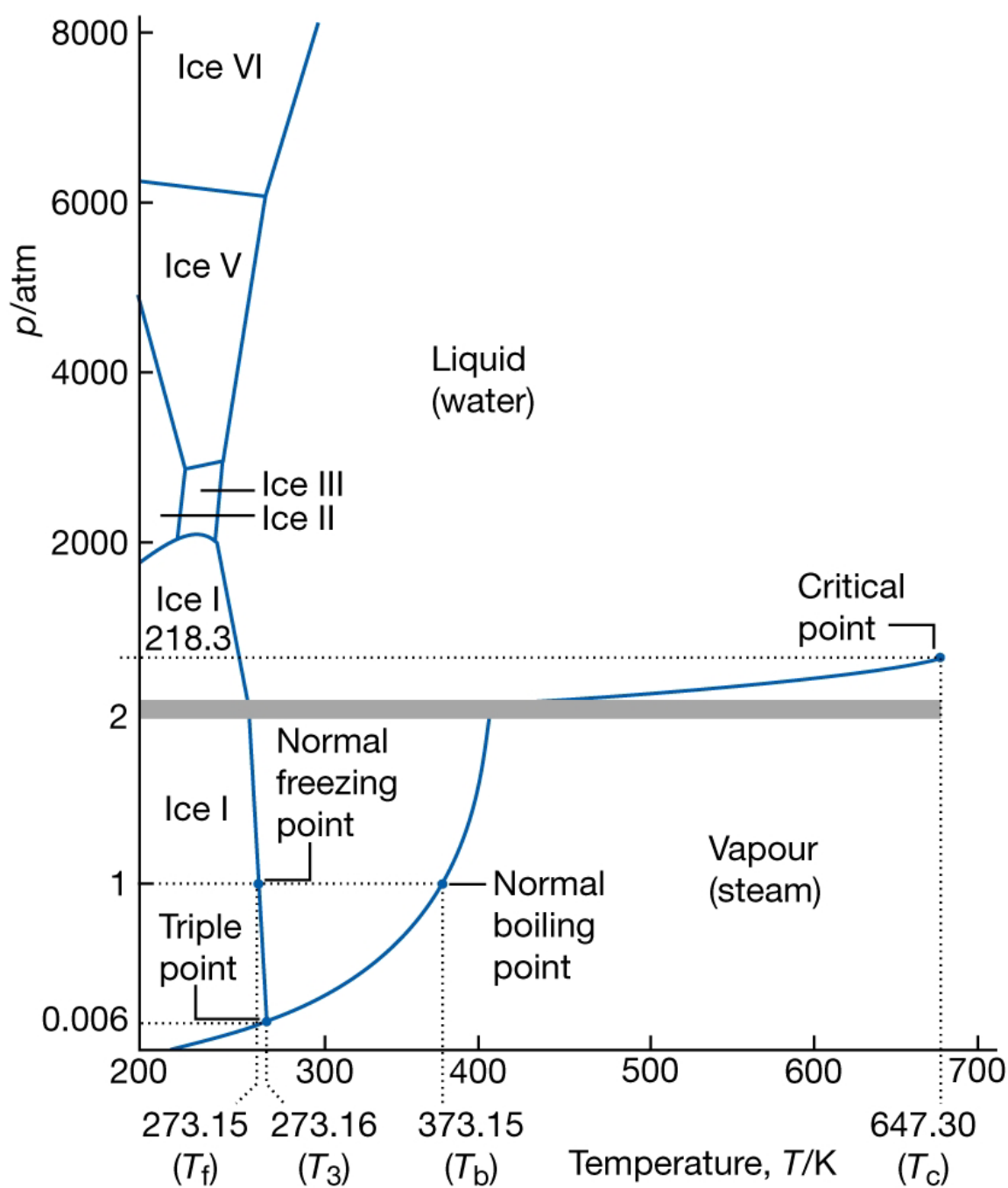


(a)

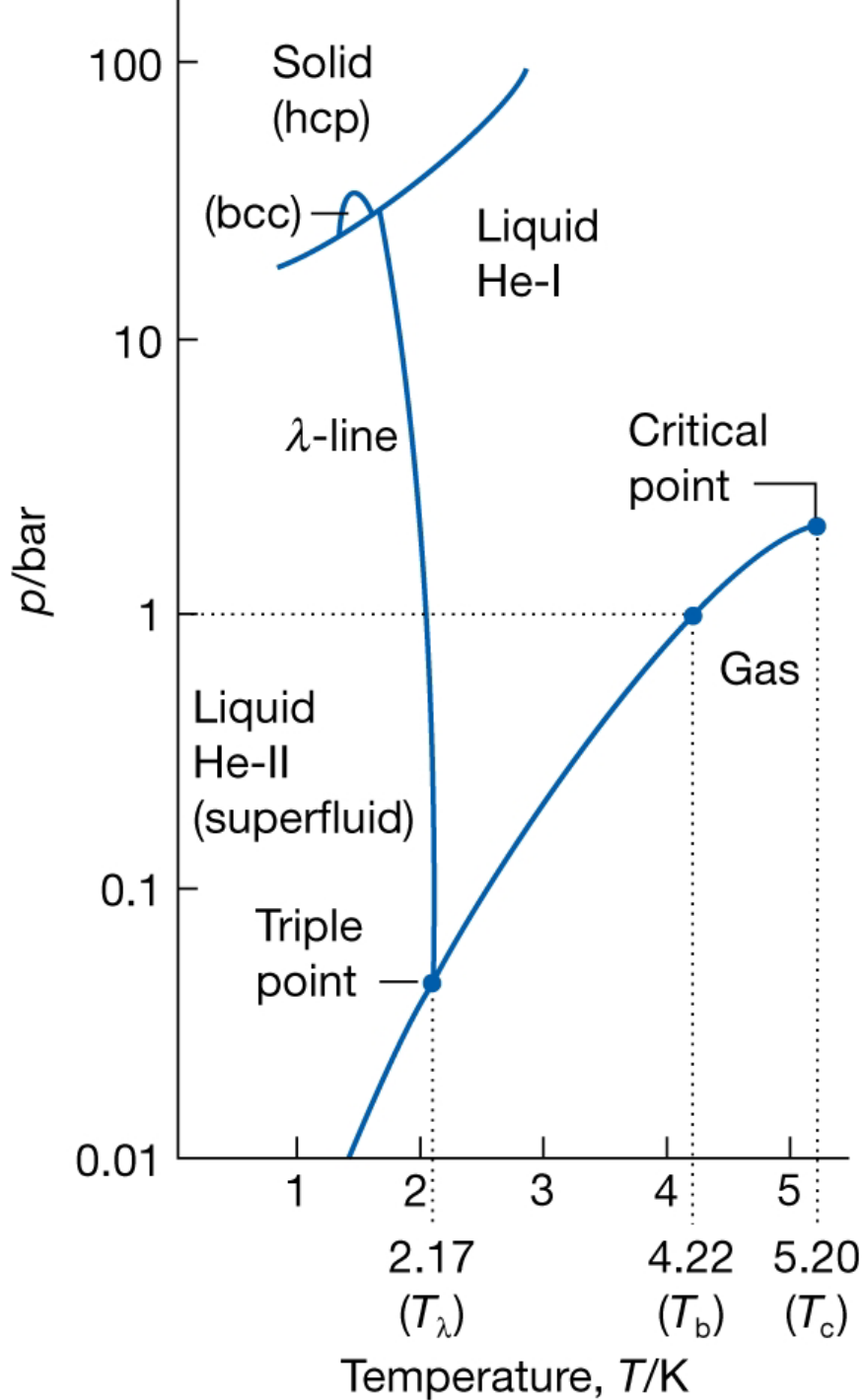
(b)

(c)

# Phasendiagramm von Wasser



# Phasendiagramm von Helium



# Die Gibbsche Phasenregel

Betrachtet wird ein System aus

P Phasen

K Komponenten

F Freiheitsgraden

F ist die Anzahl von Zustandsvariablen, die unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dass eine Phase verschwindet.

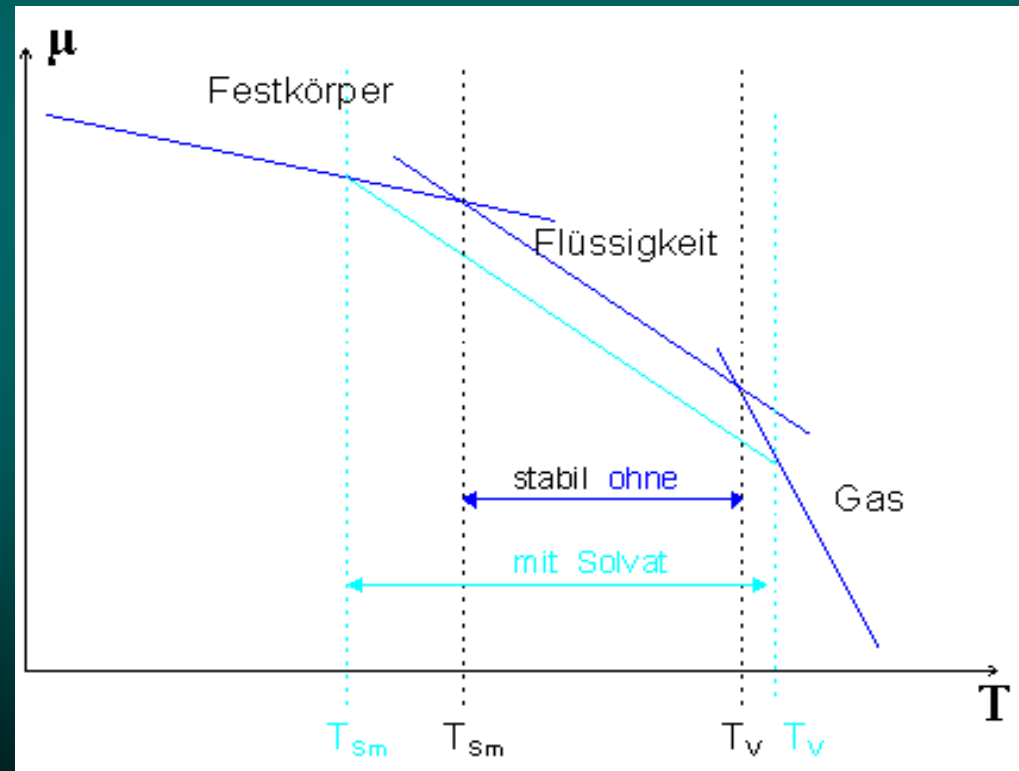
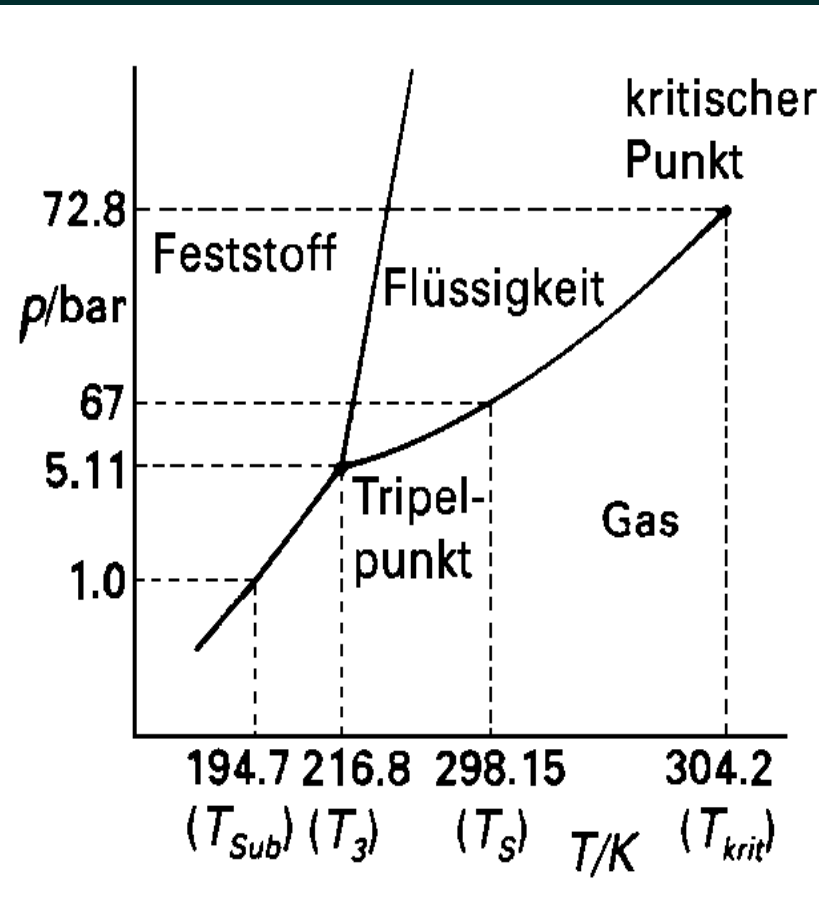
Phasenregel von Gibbs:  $F = K - P + 2$

Falls chemische Reaktionen möglich sind und R für die Zahl der *unabhängigen* chemischen Gleichgewichtsbedingungen steht, gilt:

$$F = K - P - R + 2$$

# Phasengrenzen

Temperaturabhängigkeit und Stabilität von Phasen:  $(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$ ;



# Phasengrenzen - Clapeyronsche Gleichung

## Phasengrenzlinien

Bedingung für zwei Phasen im Gleichgewicht

$$\mu^\alpha(p,T) = \mu^\beta(p,T)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dG/n = d\mu = -S_m dT + V_m dp \Rightarrow -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

**Clapeyronsche Gleichung:**  $dp/dT = \Delta S_m / \Delta V_m$

hierin sind  $\Delta S_m = S_m^\beta - S_m^\alpha$  und  $\Delta V_m = V_m^\beta - V_m^\alpha$  die Änderungen der molaren Entropie und des molaren Volumens des Systems während des Phasenübergangs.

# Phasengrenzen

## Die Phasengrenzlinie fest/flüssig

molare Schmelzentropie  $\Delta_{\text{sm}}H/T$

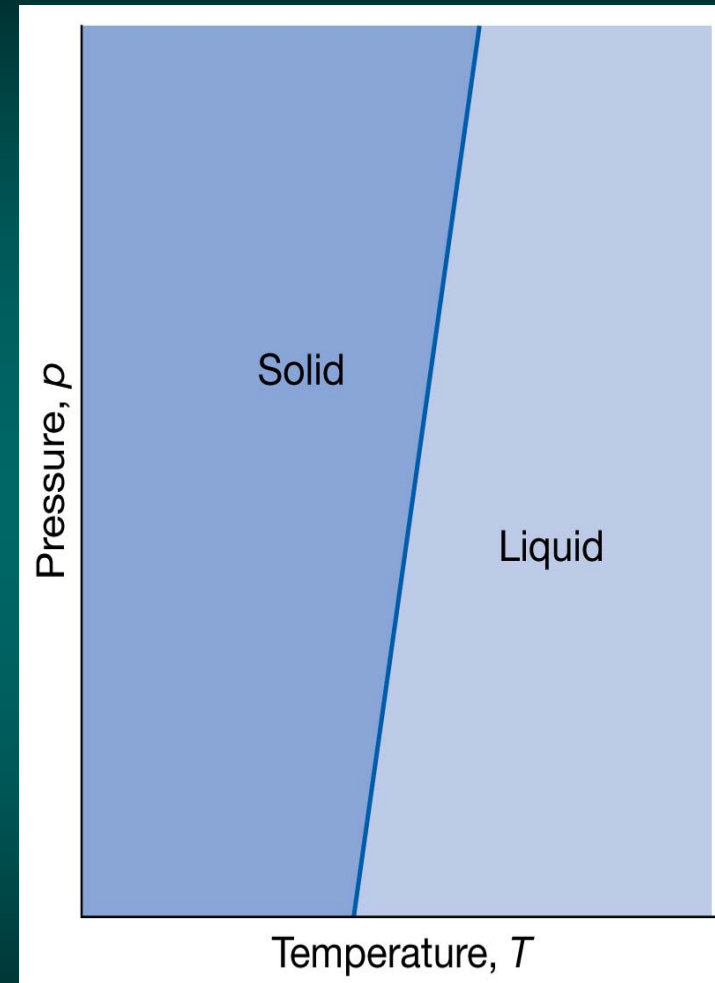
$$dp/dT = \Delta_{\text{sm}}H / T \Delta V_{\text{sm}}$$

Näherungsgleichung für die Phasengrenzlinie fest/flüssig

$$p = p^* + \Delta_{\text{sm}}H / \Delta V_{\text{sm}} \ln(T/T^*)$$

Für kleine Temperaturdifferenzen  $T - T^*$

$$p = p^* + \Delta_{\text{sm}}H / \Delta V_{\text{sm}} (T - T^*) / T^*$$



# Phasengrenzen

## Die Phasengrenzlinie fest/gasförmig

Volumenänderung  $\Delta V$  wird durch Gasphase bestimmt.

$$d \ln p / dT = \Delta_{\text{Sub}}H / RT^2$$

$$p = p^* \exp \left[ \Delta_{\text{Sub}}H / R \left( 1/T^* - 1/T \right) \right]$$

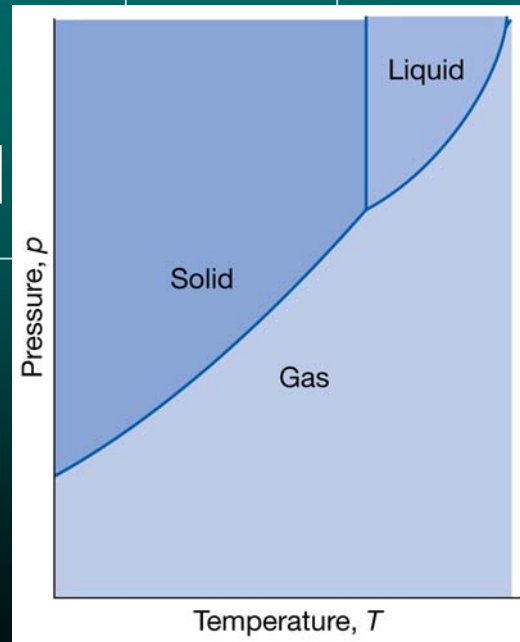
## Die Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig

$$\Delta V_v \approx V_m(g) = RT/p$$

**Clausius-Clapeyronsche-Gleichung:**

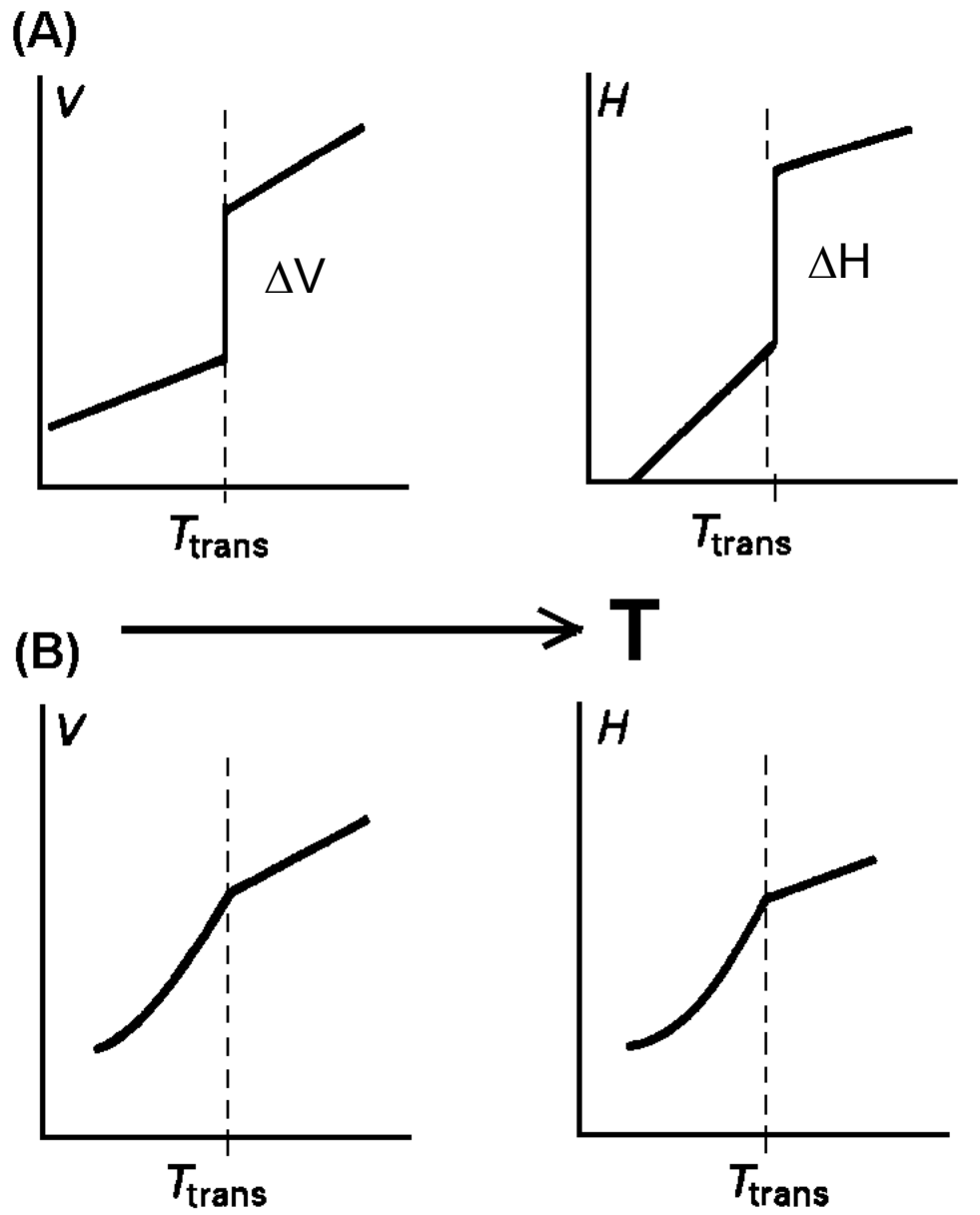
$$d \ln p / dT = \Delta_v H / RT^2$$

$$p = p^* \exp \left[ \Delta_v H / R \left( 1/T^* - 1/T \right) \right]$$





# Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung



## Erster Ordnung

V, H, S ändern sich bei infinitesimaler Temperaturänderung um einen endlichen Betrag; ebenso die ersten Ableitungen der chemischen Potentiale  $d\mu/dT$  nach Temperatur (und Druck) ändern sich sprunghaft.

## Zweiter Ordnung

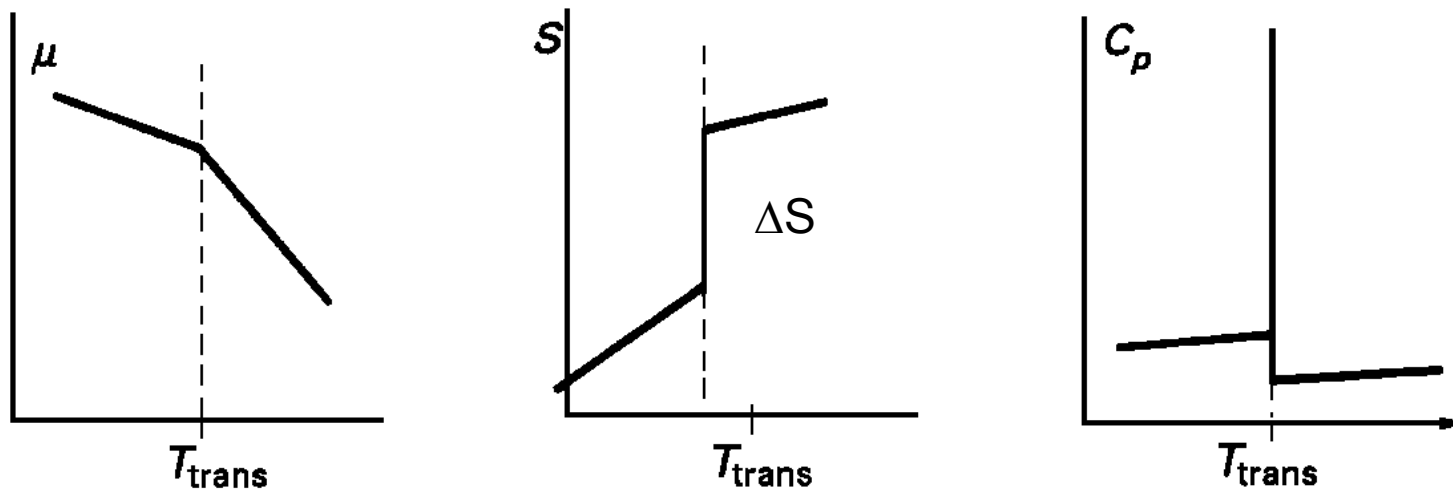
Zwar verlaufen V, H, S und die 1. Ableitung von  $\mu$  stetig, aber nicht die nächste Ableitung.

Die Wärmekapazität zeigt am Übergang zwar eine Unstetigkeit, wird aber nicht singulär.

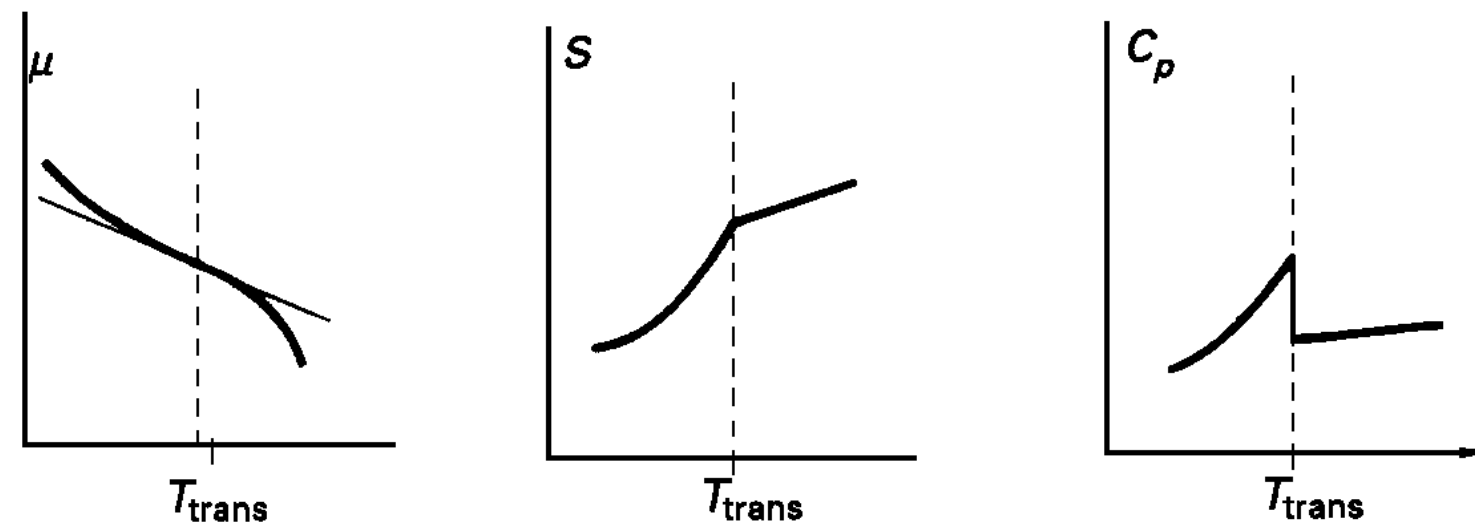
Beispiel: normal- zu supraleitende Phase.

# Phasenübergänge erster (A) und zweiter (B) Ordnung

(A)



(B)

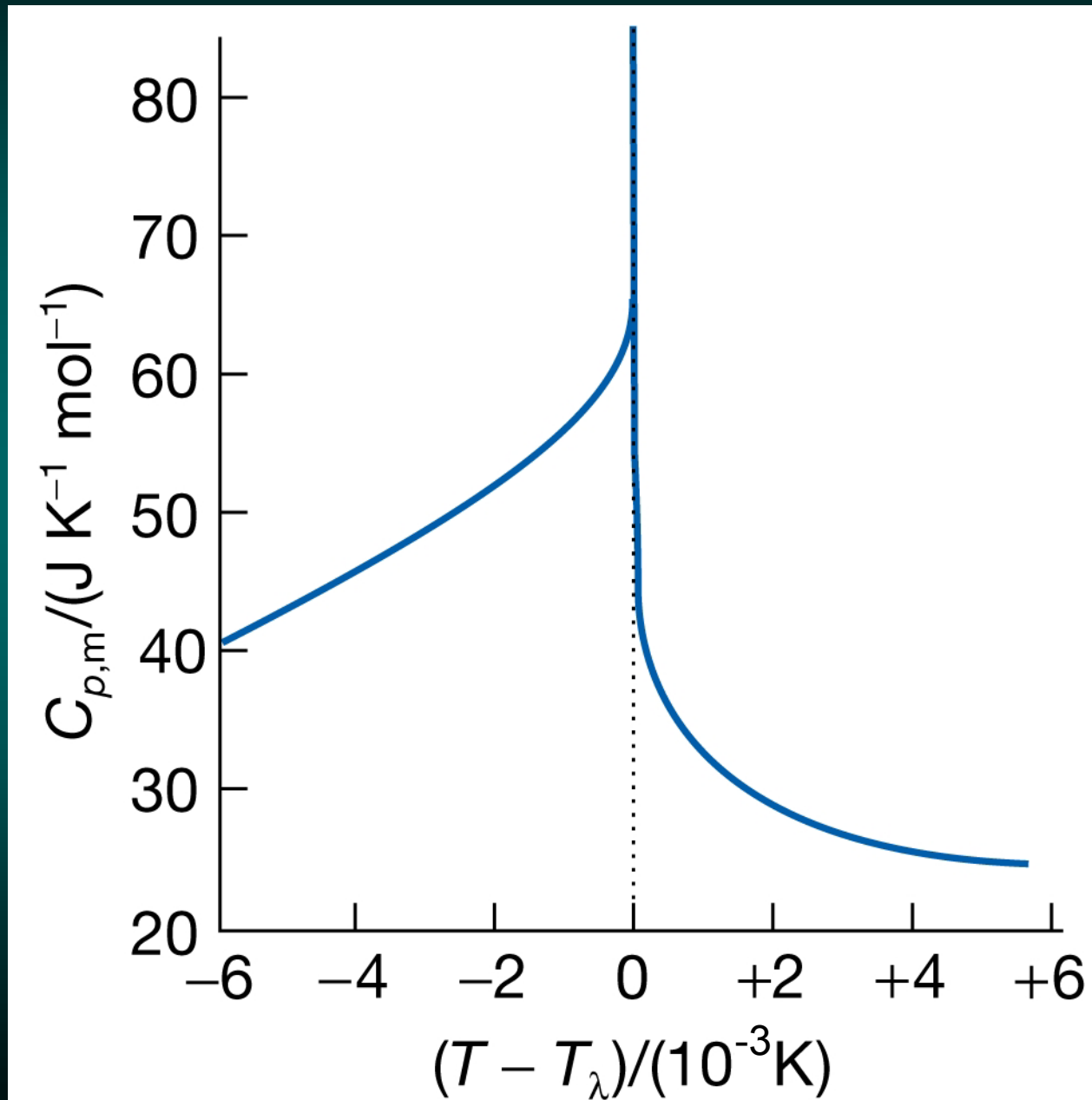


$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$$

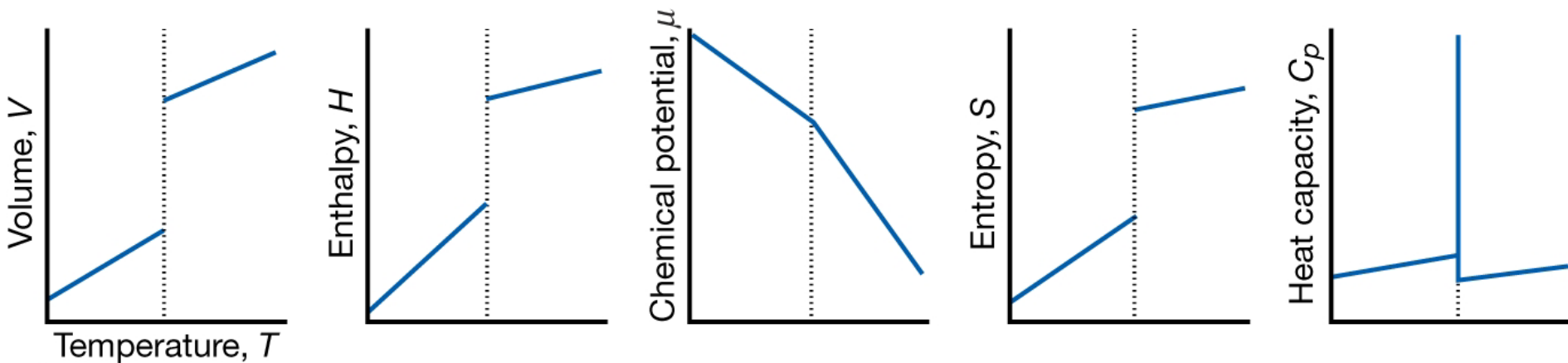
$$\mu^\alpha = \mu^\beta$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

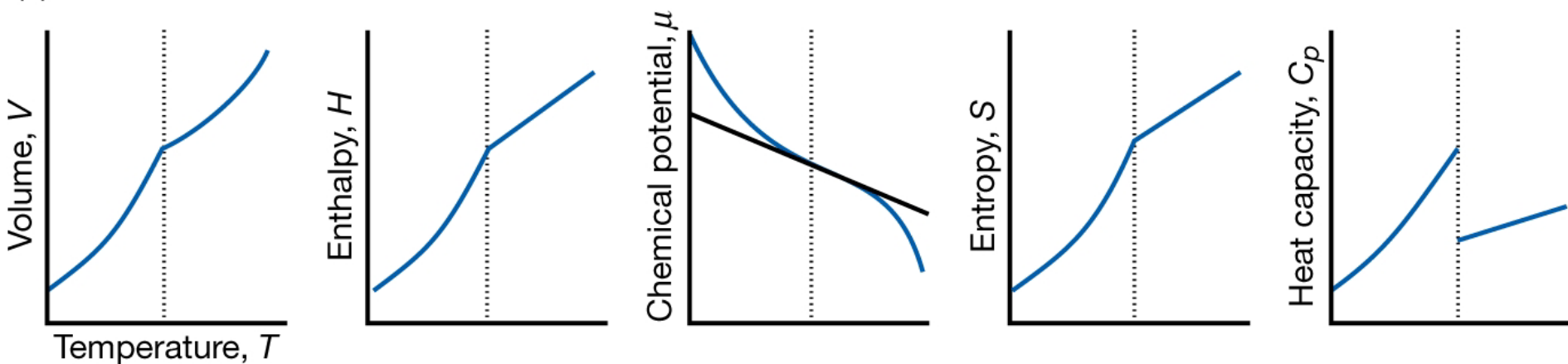
# Spez. Wärme von He beim Phasenübergang zur Superfluidität



# Phasenübergänge erster (a) und zweiter (b) Ordnung

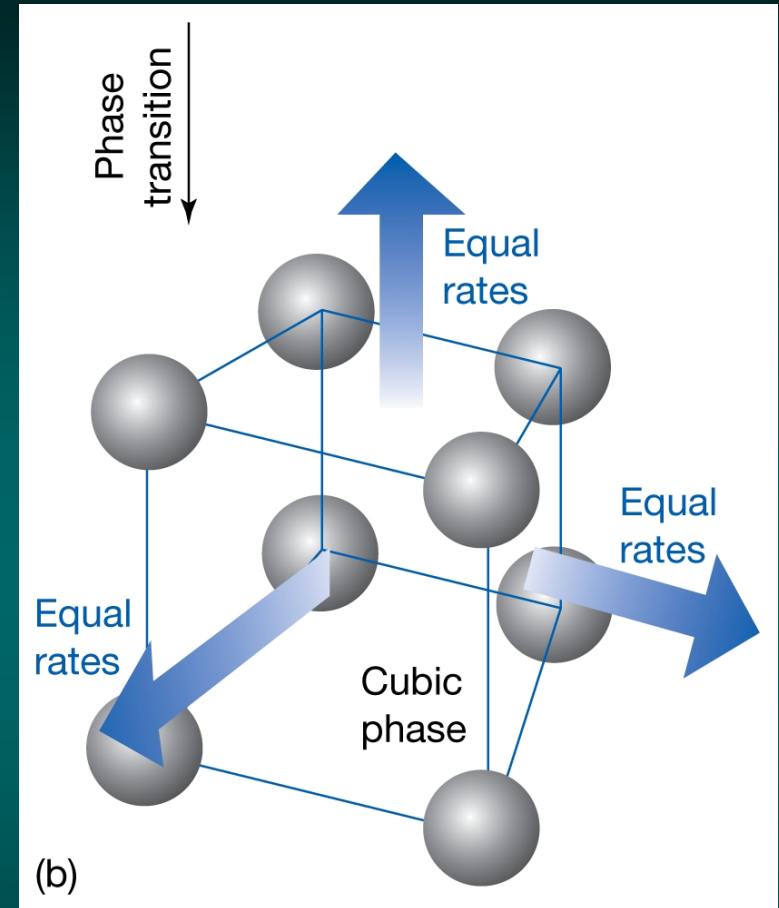
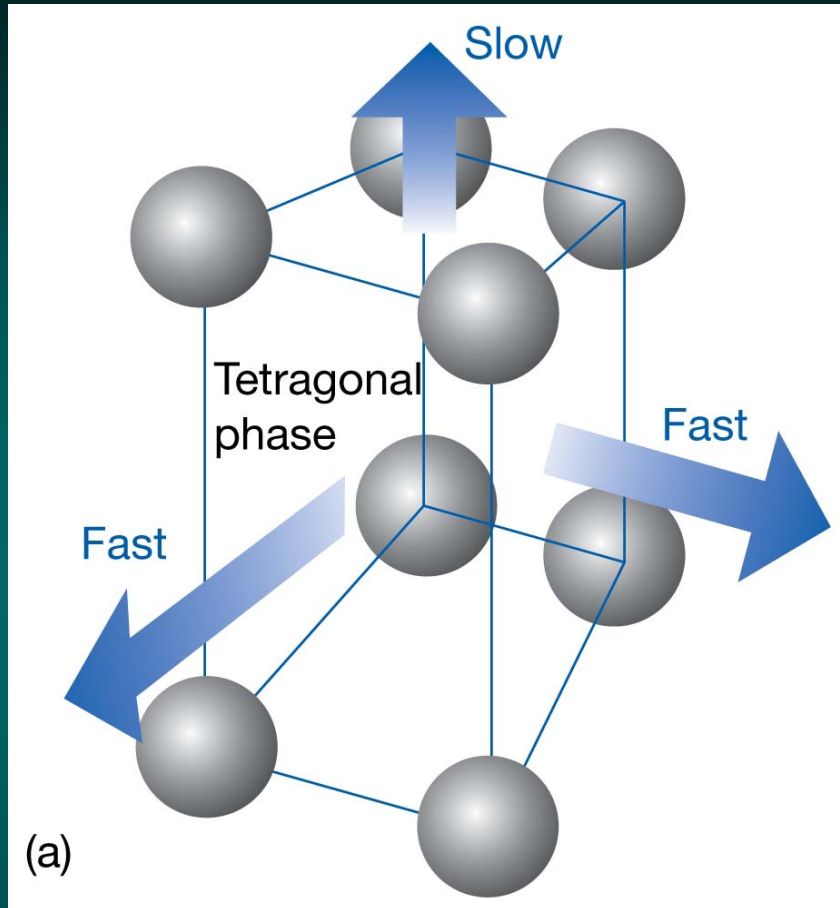


(a)



(b)

# Beispiel Phasenübergang zweiter Ordnung



Die tetragonale Phase (a) eines Gitters dehnt sich schneller (und stetig) in zwei Raumrichtungen aus, bis die kubische Symmetrie (b) erreicht ist.

Keine sprunghafte Änderung  $\Rightarrow$  keine sprunghafte Enthalpiezunahme