INSTITUT FÜR TECHNISCHE THERMODYNAMIK
UND KÄLTETECHNIK
DER UNIVERSITÄT KARLSRUHE (TH)
PROF. DR.-ING. K. SCHABER

76128 KARLSRUHE
Richard-Willstätter-Allee 2
Postfach 96 80
Tel-Nr.: 0721 608(0)-2322
Fax-Nr.: 0721 607102

# Skriptum
# Chemische Thermodynamik

K. Schaber

WS 1997/98

# Inhaltsverzeichnis


**1 Einleitung** **2**

**2 Grundlagen** **5**

**3 Standardwerte für Enthalpie und Entropie** **11**

**4 Charakterisierung von Mischphasen** **15**

**5 Fundamentalgleichung von Gemischen, chem. Potential** **19**

**6 Legendre–Transformation, Thermodyn. Potentiale** **21**

**7 Partielle molare Zustandsgrößen** **24**

**8 Gibbs–Helmholzsche Gleichungen, Maxwellsche Relationen** **30**

**9 Das thermodynamische Gleichgewicht** **32**
9.1 Das Phasengleichgewicht . . . . . 33
9.2 Das Reaktionsgleichgewicht . . . . . 35
9.3 Stabilität . . . . . 37

**10 Die Gibbssche Phasenregel** **42**

**11 Das chemische Potential von Fluiden** **44**
11.1 Das chemische Potential reiner Stoffe . . . . . 45
11.2 Das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung . . . . . 47

**12 Lösungsgleichgewichte von Feststoffen** **57**

**13 Dampf–Flüssigkeitsgleichgewichte (VLE)** **65**
13.1 Allgemeine Beziehungen . . . . . 65
13.2 Dampf–Flüssigkeitsgleichgewichte binärer Systeme . . . . . 68
13.2.1 Reale Gemische bei niedrigen Drücken . . . . . 68
13.2.2 Phasengleichgewichte mit überkritischen Komponenten (Hochdruckphasengleichgewichte) . . . . . 69
13.2.3 Praktische Berechnungen von Phasengleichgewichten . . . . . 72

**14 Mischungs- und Exzessgrößen** **77**

**15 Chem. Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz** **83**
15.1 Homogene Reaktionen . . . . . 84
15.2 Heterogene Reaktionen . . . . . 88

**16 Beispiele für chemische Gleichgewichte** **90**
16.1 Boudouardsches Gleichgewicht . . . . . 90
16.2 Verallgemeinertes Gesetz von Henry für schwache Elektrolyte . . . . . 92
16.3 Elektrolytlösungen . . . . . 99
16.4 Phasengleichgewichte mit chemischen Reaktionen . . . . . 105
16.4.1 Das $SO_2$ / Sulfit /Bisulfitsystem . . . . . 105
16.4.2 Das $CO_2$/Carbonat/Bicarbonatsystem . . . . . 108

**17 Bilanzierung von Systemen mit chem. Reaktionen** **110**
17.1 Entropieproduktion bei chemischen Reaktionen und Affinität . . . . . 110
17.2 Energieumsatz in geschlossenen Systemen . . . . . 116
17.3 Offene Systeme . . . . . 119

**18 Grenzflächen und spontane Phasenübergänge** **124**
18.1 Heterogene Systeme mit Grenzflächen . . . . . 124
18.2 Spontane Kondensation . . . . . 134

# Empfohlene Lehrbücher

**K. Stephan, F. Mayinger:** Thermodynamik, Bd. 2: Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen;
Springer-Verlag, 14. Auflage, 1992

**A. Münster:** Chemische Thermodynamik;
Verlag Chemie, 1969

**G.M. Barrow:** Physikalische Chemie;
Bohmann Verlag, Heidelberg, 1977

**G. Kortüm, H. Lachmann:** Einführung in die chemische Thermodynamik;
Verlag Chemie, Weinheim, 1981

**S.I. Sandler:** Chemical and Engineering Thermodynamics; 2nd ed.;
John Wiley & Sons, N.Y., 1989

**P.W. Atkins:** Physikalische Chemie;
VCH Weinheim, 1987

**M. Kahlweit:** Grenzflächenerscheinungen. Grundzüge der physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen; Steinkopf-Verlag Darmstadt, 1981

# Wichtige Kennzeichnungen:

| **oberer Index:** | **Phasen / Phasengrenze** |
|---|---|
| $G, V$ | Gasphase |
| $L$ | Flüssige Phase |
| $\infty$ | unendliche Verdünnung |

| **unterer Index:** | **Stoffe, Stufen** |
|---|---|
| $oi$ | reiner Stoff |
| $i$ | Komponente $i$, allgemein $i = 1 \ldots K$ |
| $B$ | Standardbildungsgrößen |
| $I$ | Inertgas |
| $R$ | Reaktion |

**Symbole:**

| | | |
|---|---|---|
| $A$ | Phasengrenzfläche | $m^2$ |
| $a_i$ | Aktivität der Komponente $i$ im Gemisch | – |
| $c_i$ | Konzentration der Komponente $i$ | $kmol/m^3$ bzw. $mol/l$ |
| $f_i$ | Fugazität der Komponente $i$ | $bar$ |
| $G$ | freie Enthalpie | $kJ$ |
| $\overline{G}$ | molare freie Enthalpie | $kJ/mol$ |

| | | |
|---|---|---|
| $g$ | spezifische freie Enthalpie<br>bzw. Erdbeschleunigung $9,81\,m/s^2$ | $kJ/kg$ |
| $H$ | Enthalpie | $kJ$ |
| $h$ | spezifische Enthalpie | $kJ/kg$ |
| $\overline{H}$ | molare Enthalpie | $kJ/mol$ |
| $H_{yx}, H_{px}$ | Henrykoeffizienten | |
| $L$ | Arbeit | $kJ$ |
| $I$ | spezifische Arbeit | $kJ/kg$ |
| $M_i$ | Molmasse | $kg/kmol$ |
| $\dot{M}$ | Massenstrom | $kg/s$ |
| $m$ | Masse | $kg$ |
| $\widetilde{m}_i$ | Molalität | $mol/(1000\,g$ Wasser$)$ |
| $n$ | Stoffmenge, Molzahl | $kmol$ |
| $\dot{N}$ | Stoffmengenstrom | $kmol/s$ |
| $p$ | Druck | $bar$ |
| $p_i$ | Partialdruck | $bar$ |
| $\dot{Q}$ | Wärmestrom | $kJ/s$ |
| $\mathbf{R}$ | universelle Gaskonstante<br>$\mathbf{R} = 8,314\,kJ/(kmol K) = 0,08314\,bar\,m^3/(kmol K)$ | |
| $S$ | Entropie | $kJ/(kmol\,K)$ |
| $t, T$ | Temperatur | $^\circ C, K$ |
| $V$ | Volumen | $m^3$ |
| $\dot{V}$ | Volumenstrom | $m^3/h$ |
| $v$ | spezifisches Volumen | $m^3/kg$ |
| $w$ | Geschwindigkeit | $m/s$ |
| $x_i, y_i$ | Molanteile der Komponente $i$ in flüssiger Phase / Gasphase | – |
| $\widetilde{Y}_i$ | Molbeladung in Gasphase | $kmol\,i/kmol$ Inertgas |
| $Y_i$ | Massenbeladung | $kg\,i/kg$ Inertgas |
| $z_i$ | Ladungszahl | – |
| $\varrho, \varrho_i$ | Dichte, Partialdichte bzw. Massenkonzentration | $kg/m^3$ |
| $\tau$ | Zeit | $s$ |
| $\mu_i$ | chemisches Potential | $kJ/kmol$ |
| $\gamma_i$ | Aktivitätskoeffizient | – |
| $\gamma_i^r$ | rationeller Aktivitätskoeffizient | – |
| $\varphi_i$ | Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$ | – |
| $\xi_i$ | Massenanteil | – |
| $\zeta$ | Reaktionslaufzahl | $kmol$ |

**Abkürzungen:**

| | |
|---|---|
| GG | Gleichgewicht |
| ZG | Zustandsgröße |
| HS | Hauptsatz |
| CTh | Chemische Thermodynamik |
| VLE | Phasengleichgewicht(e) (Vapour - Liquid - Equilibri-um(-a)) |
| NB | Nebenbedingungen |

# Vorwort

Das vorliegende Skriptum enthält den Vorlesungsstoff des Faches " Chemische Thermodynamik " für Studierende des Chemieingenieurwesens und der Verfahrenstechnik.
Der Textaufbau des Skriptums ist so gestaltet, daß genügend Raum für handschriftliche Notizen und Randbemerkungen vorgesehen ist. Ein Großteil der Skizzen wird in der Vorlesung an der Tafel farbig angelegt. Diese Skizzen sind im Skriptum vorgezeichnet und müssen vervollständigt werden.
Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß dieses Skriptum nicht ein begleitendes Literaturstudium ersetzt.

# Kapitel 1

# Einleitung

Die Thermodynamik gründet auf wenigen nicht weiter beweisbaren Erfahrungssätzen, aus denen mit Hilfe mathematischer Regeln alle weiteren Zusammenhänge hergeleitet werden können.

Es gibt prinzipiell zwei Methoden, das Lehrgebäude der Thermodynamik darzustellen. Man kann die Zusammenhänge zwischen einzelnen Phänomenen beschreiben, Gesetzmäßigkeiten erkennen, diese dann auf ganze Gruppen von Phänomenen verallgemeinern und schließlich auf einige wenige fundamentale Grundprinzipien (Hauptsätze, Axiome) schließen, aus denen alle beobachtbaren Phänomene hergeleitet werden können.

Man bezeichnet diese Vorgehensweise als **induktiv** (Schluß vom Einzelnen auf das Allgemeine). Nahezu alle Grundlagenvorlesungen der Thermodynamik sind in diese Weise aufgebaut.

Man kann eine Theorie auch auf umgekehrte Weise aufbauen: Man geht von allgemeingültigen Prinzipien aus, die postuliert aber nicht bewiesen werden, und leitet daraus alle speziellen Gesetze ab. Die Postulate rechtfertigen sich allein dadurch, daß alle Folgerungen aus ihnen in Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen. Diese Vorgehensweise bezeichnet man als **"deduktiv"** oder **"axiomatisch"**.

Axiome sind im Rahmen der betrachteten Theorie nicht herleitbare Sätze, die mehr oder weniger unmittelbar einsehbar, aber nicht beweisbar sind. Die Prüfung erfolgt durch Beweis aller aus den Axiomen folgenden Aussagen mit der Erfahrung.

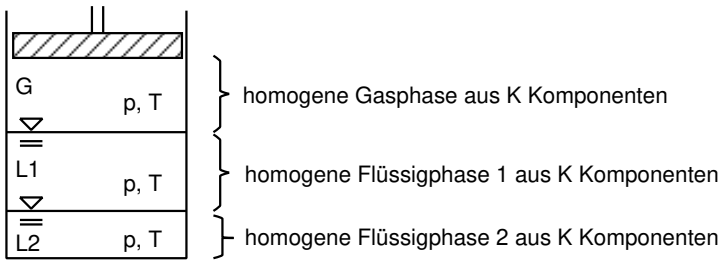
Die Axiome müssen widerspruchsfrei sein. Sie sind vollständig, wenn alle Aussagen der Theorie aus den Axiomen folgen.

Die Vorlesung "Chemische Thermodynamik" folgt weitgehend der deduktiven Methode.

Gegenstand der Chemischen Thermodynamik sind:

- Gleichgewichte in heterogenen Systemen (Mehrphasensystemen) mit und ohne chemische Reaktionen.
  Die grundlegende Fragestellung ist hierbei die Verteilung von Stoffen zwischen bzw. in den **homogenen** Phasen eines Mehrphasensystems im thermodynamischen Gleichgewicht.

Beispiel:




Welche **Konzentrationen** der **K Komponenten** stellen sich in den jeweiligen Phasen ein?

- Energieumsatz und **Bilanzierung** offener und geschlossener Systeme mit chemischen Reaktionen.

Der Begriff "Chemische Thermodynamik" umfaßt also auch die Begriffe "Thermodynamik der Gemische" oder "Mischphasen–Thermodynamik".

Die Chemische Thermodynamik ist die wichtigste Grundlage zur Beschreibung der Trennoperationen in der thermischen und chemischen Verfahrenstechnik.

In verfahrenstechnischen Apparaten finden Stoffübergangsvorgänge zwischen verschiedenen Phasen statt. Solche Vorgänge setzen ein **Nichtgleichgewicht** zwischen den Phasen und innerhalb der Phasen voraus:

Beispiel:
Stofftransport einer Komponente $i$ von einer Gasphase in eine Flüssigkeit. (Absorption eines Stoffes $i$), Abb. 1.0.1.

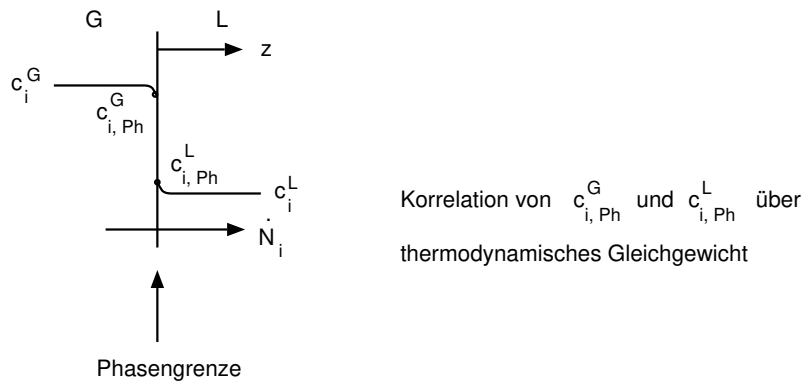



Abbildung 1.0.1: Konzentrationsprofil beim Stofftransport G → L

In der Transporttheorie (Thermodynamik der irreversiblen Prozesse) gelten die in der Gleichgewichtsthermodynamik für **homogene** Phasen definierten Zustandsgrößen und alle mathematischen Verknüpfungen zwischen diesen Größen **lokal** für **infinitesimale Volumenelemente** (Phasen). Zustandsgrößen werden dann als Felder (zeit- und ortsabhängig) behandelt.

Eines der grundlegenden **Postulate** der Transporttheorie ist die Annahme eines **thermodynamischen Gleichgewichtszustandes** zwischen infinitesimalen Volumenelementen beiderseits der Phasengrenze. Man spricht verkürzt vom sog. "Gleichgewicht an der Phasengrenze", Abb. 1.0.1

Die Kenntnis der entsprechenden thermodynamischen Gleichgewichte ist also auch für die Transporttheorie von zentraler Bedeutung.

# Kapitel 2

# Grundlagen

Die formale Struktur der Thermodynamik besteht aus Definitionen und einer Reihe von Postulaten bzw. Axiomen, die im folgenden kurz wiederholt werden.

a) Grundbegriffe und Definitionen

System = durch Systemgrenzen von Umgebung abgegrenztes Objekt, charakterisiert durch Zustandsgrößen (ZG) = Zustandsvariablen = Koordinaten.
Zustand: die Zustandsgrößen nehmen feste Werte an

System ↗ homogen (1 Phase)
System ↘ heterogen (mehrere Phasen)

Phase = Teilbereich eines Systems, an dessen Grenze (Phasengrenze) sich die Dichte $\varrho = m/V$ und optische Eigenschaften (Brechungsindizes etc.) sprunghaft ändern.
Eine Phase ist nicht notwendigerweise homogen!

Chemische Thermodynamik: Gleichgewichtsthermodynamik, d. h. es werden nur homogene Phasen betrachtet.

homogene Phase $\longrightarrow$ alle ZG haben innerhalb der Phase einen festen konstanten Wert, d. h. sind nicht ortsabhängig.

(Merke: Phase $\neq$ Aggregatszustand)

Extensive ZG ($E$, $U$, $V$): ZG $\sim$ Stoffmenge ($n$, $m$)
Intensive ZG ($p$, $T$): unabhängig von Systemgröße
Extensive ZG / $m$ $\longrightarrow$ spezifische ZG: $u$, $v$
Extensive ZG / $n$ $\longrightarrow$ molare ZG: $\bar{U}$, $\bar{V}$

Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen bezeichnet man als Zustandsfunktionen.

b) Zustandsgrößen und Zustandsfunktionen

ZG haben nur Werte und kein Gedächtnis für Werte oder Wertfolgen (d. h. für Prozesse) und sind somit wegunabhängig.
$\hookrightarrow$ Somit kann eine differentielle Zustandsänderung immer durch ein totales Differential beschrieben werden.

Zustandsfunktion $X = f(x, y)$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dy \tag{2.1}$$

Ist $dX$ ein totales Differential, gilt der Satz von Schwarz:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \tag{2.2}$$

Mit (2.2) ist der Test möglich, ob ein gegebenes Differential $dX$ auch ein totales Differential und somit $X$ eine ZG ist.

Typische Zustandsfunktion: Thermische Zustandsgleichung eines idealen Gases

$$\begin{aligned} pV &= n\mathbf{R}T \\ \mathbf{R} &= 8,314\,\frac{kJ}{kmol\,K} \end{aligned} \tag{2.3}$$

Bedeutung: Exakt gültiges Grenzgesetz für alle Fluide bei $p \longrightarrow 0$. Wichtiger Bezugszustand für Realverhalten.

c) 1. HS für geschlossene Systeme und Arbeitsformen

Jedes geschlossene System besitzt eine Zustandsgröße innere Energie $U$ , die nur durch Zu- oder Abfuhr von Arbeit und Wärme ($\rightarrow$ energieartige Prozeßgrößen) geändert werden kann (Axiom).

$$dU = dQ + dL \tag{2.4}$$

$dU$: ZG = totales Differential
$dQ$, $dL$: Prozeßgrößen, unvollständige Differentiale

$$dL = \sum_k K_k dX_k + dL_{diss} \tag{2.5}$$

$K_k$: generalisierte Kraft (intensive Größe)
$dX_k$: generalisierte Verschiebung (extensive Größe)

Die einem System zugeführte Arbeit $dL$ wird entweder in im System vorhandenen Koordinaten $X_k$ gespeichert und kann über diese Koordinaten $X_k$ wieder vollständig dem System entnommen werden (reversibler Prozeß) oder sie dissipiert teilweise, z. B. durch Reibung. Sie dissipiert vollständig, wenn das System keine Speicherungsfähigkeit für $X_k$ besitzt.

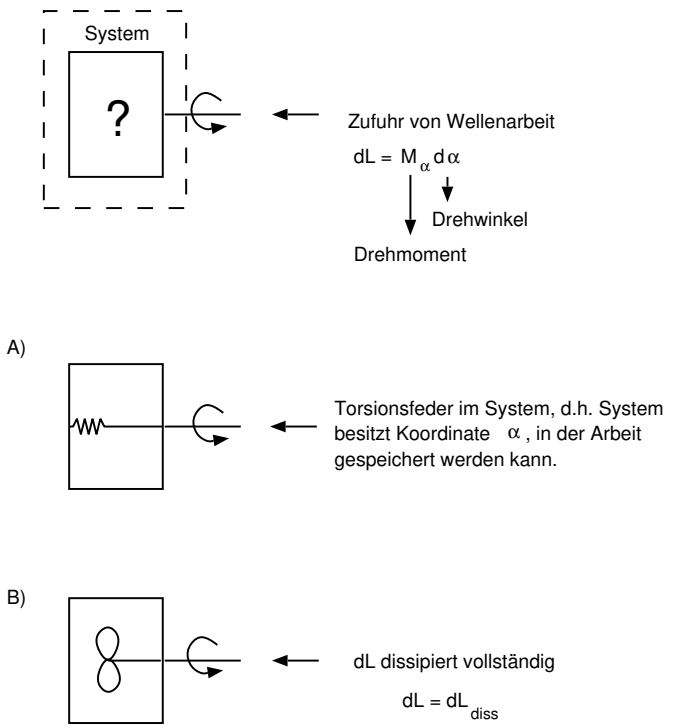



Abbildung 2.0.1: Dissipation und Speicherung von Wellenarbeit

Im Rahmen der Chemischen Thermodynamik betrachten wir zwei generalisierte Kräfte, den Druck und die Oberflächenspannung $\sigma$.

$$dL = -pdV + \sigma dA + dL_{diss} \tag{2.6}$$

d) Gibbssche Fundamentalgleichung und Entropie für Einstoffsysteme mit konstanter Stoffmenge

Postulat:
Die innere Energie $U$ eines Systems mit konstanter Stoffmenge und damit das System selbst ist eindeutig und vollständig charakterisiert durch extensive ZG, über welche Energieaustausch mit Umgebung erfolgt und damit eine Energieänderung möglich ist (Austauschvariable): Diese Koordinaten sind:

$\longrightarrow$ Generalisierte Verschiebungen $X_k$, also z. B. $V$, $A$ etc. (identisch den Koordinaten, über die Arbeit reversibel zu- und abgeführt wird)

$\longrightarrow$ Zufuhr von Wärme und dissipierter Energie sind in ihrer Auswirkung äquivalent und können somit durch eine extensive ZG beschrieben werden.

Postulat:
Es existiert eine extensive (und damit additive) ZG Entropie $S$, die den über Wärme und dissipierte Arbeit erfolgenden Energieaustausch eines Systems beschreibt.

Die innere Energie $U$ eines (im allgemeinen Fall heterogenen) Einstoffsystems wird somit vollständig und eindeutig durch folgende Funktion beschrieben:

$$U = U(S, V) \tag{2.7}$$

Das totale Differential dieser Funktion lautet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \tag{2.8}$$

Vergleich mit (2.4)/(2.5) liefert für $dS = 0$ ($dQ = 0$, $dL_{diss} = 0 \hookrightarrow S = const.$)

$$dU = -pdV$$

$$\hookrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \tag{2.9}$$

Definition:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{thermodynamische Temperatur} \tag{2.10}$$

Nachweis möglich: $T$ ist bis auf beliebig wählbaren Faktor mit Gasthermometertemperatur identisch. Wahl des Faktors $\rightarrow 1$ (Skriptum Thermodynamik I).
Gibbssche Fundamentalgleichung für einfache Einstoffsysteme (Systeme mit Arbeitskoordinate $V$):

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \tag{2.11}$$

$U(S, V)$ ist ein thermodynamisches Potential

Alle ZG des Systems sind durch Differentiation eindeutig aus der Potentialfunktion $U(S, V)$ zu bestimmen.

Postulat:
$S$ ist eine monoton wachsende, stetige und differenzierbare Funktion von $U$ und $V$
$\hookrightarrow$ (2.11) ist eindeutig nach $dS$ auflösbar.

$$\boxed{dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV} \tag{2.12}$$

Gl. (2.12) ist das totale Differential der Potentialfunktion $S(U, V)$.

Entropie fließt mit Wärme und dissipierter Arbeit in ein geschlossenes System, läßt sich also in zwei Beiträge aufspalten:

$$dS = d_a S + d_i S \tag{2.13}$$

$d_a S$: Entropiefluß zusammen mit $Q$
$d_i S$: Entropieerzeugung aufgrund irreversibler Prozesse

$$\left.\begin{array}{rcl} \text{a} & = & \text{äußere} \\ \text{i} & = & \text{innere} \end{array}\right\} \text{Entropieänderung}$$

Aus (2.11), (2.6) und (2.4) folgt:

$$dS = \frac{dQ}{T} + d_i S \tag{2.14}$$

e) Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik (Axiom)

Es existieren eine Reihe verschiedener Formulierungen des 2. HS der Thermodynamik, von denen hier nur zwei kurz wiederholt werden sollen:

- $d_i S \geq 0 \begin{cases} = 0 \text{ reversibler Prozeß} \\ > 0 \text{ irreversibler Prozeß} \end{cases}$

  Es gibt keine Entropiesenken, nur Entropiequellen!

- In Abwesenheit aller inneren Hemmungen eines abgeschlossenen Systems ($U = const.$) wird im thermodynamischen GG $S$ maximal

Thermodynamisches GG: $\boxed{(\delta S)_U = 0}$ (2.15)

$\delta$ = virtuelle Verrückung im Sinne der analytischen Mechanik
= gedachte Änderung, die folgenden Bedingungen genügt:

$\longrightarrow$ Zustandsänderung muß möglich, d. h. mit allgemeinem Systemverhalten vereinbar sein

$\longrightarrow$ die Entropie ist auch für den variierten Zustand definiert

f) 1. HS für offene Systeme

Wir betrachten ein System mit veränderlicher Stoffmenge, Abb. 2.0.2

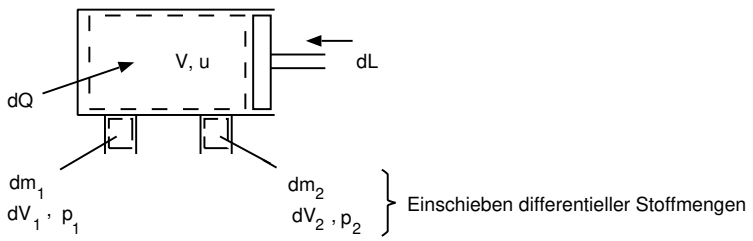



Abbildung 2.0.2: Offenes System

Im Gegensatz zu einem geschlossenen System kann sich nunmehr die Systemenergie $U$ auch durch Zufuhr von Materieströmen ändern.

$$dU = dQ + dL + \underbrace{\sum_i dm_i u_i}_{\text{Änderung von } U \text{ infolge Materiezufuhr}} + \underbrace{\sum_i p_i v_i dm_i}_{\text{Verschiebearbeit beim Einschieben der Volumenelemente mit Größe } dV_i = dm_i v_i}$$

$i =$ Summation über alle Stoffströme

Dabei ist $L = L_t$ definiert als Nutzarbeit ohne die Verschiebearbeit der Stoffströme.
Man kann den Ausdruck $u_i + p_i v_i$ zu einer neuen energieartigen Zustandsgröße zusammenfassen, die man Enthalpie $h_i$ nennt.

$$h_i = u_i + p_i v_i \tag{2.16}$$

bzw. allgemein:

$$H = U + pV \tag{2.17}$$

Damit ergibt sich:

$$\boxed{dU = dQ + dL + \sum_i h_i dm_i} \tag{2.18}$$

# Kapitel 3

# Standardwerte für Enthalpie und Entropie

a) Enthalpie

Allgemeine Darstellung einer chemischen Reaktion:

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \tag{3.1}$$

$$n_i = n_i^o + \nu_i \zeta \tag{3.2}$$

$\zeta$ in $mol$ = Zahl der abreagierten Mole = Reaktionslaufzahl
$n_i^o$ = Molzahl $i$ zu Beginn der Reaktion
$\nu_i$ = stöchiometrische Koeffizienten

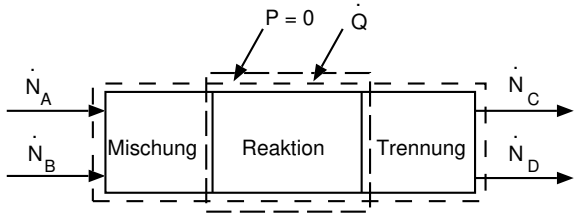



Abbildung 3.0.1: Kontrollraum (stationär)

Die Anwendung des 1. HS auf den in Abb. 3.0.1 dargestellten Kontrollraum ergibt:

$$\dot{Q} = \dot{N}_C \bar{H}_C + \dot{N}_D \bar{H}_D - \dot{N}_A \bar{H}_A - \dot{N}_B \bar{H}_B \tag{3.3}$$

Bei der chemischen Reaktion verschwinden A und B; die Stoffe C, D entstehen neu ( Prinzip der Massenerhaltung gilt aber nach wie vor).

$\longrightarrow$ Problem: Enthalpiedifferenzen zwischen gleichen Stoffen treten in Gleichung (3.3) nicht mehr auf. Hieraus folgt die Notwendigkeit, Enthalpienullpunkte für jeden Stoff zu definieren.

$\longrightarrow$ Problem: Stoffströme treten als Gemisch in den Reaktor ein und aus dem Reaktor aus. Die vollständige Beschreibung des o. g. Problems erfordert Kenntnis der Enthalpieänderung durch Mischungseffekte $\longrightarrow$ Mischphasenthermodynamik (später)

Definition:
Bildungsenthalpie: Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme) bei der Bildung von 1 Mol eines Stoffes aus den Elementen bei $p, T = const$.

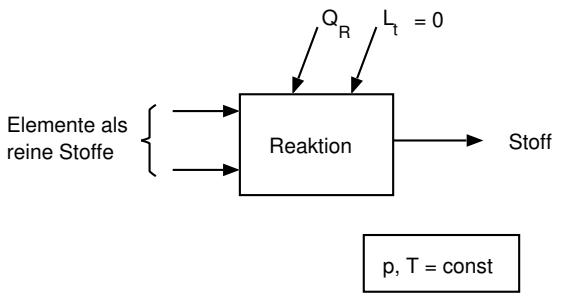



Abbildung 3.0.2: Zur Definition der Bildungsenthalpie

$$\boxed{\nu_A A + \nu_B B \longrightarrow C} \qquad \nu_C = 1$$

$$\boxed{\Delta\bar{H}_B = \bar{H}_C - \nu_A \bar{H}_A - \nu_B \bar{H}_B} \tag{3.4}$$

Messung der Bildungsenthalpie = Messung der zu- bzw. abgeführten Wärmemenge, nachdem Reaktionsendprodukte wieder auf Ausgangstemperatur zurückgekühlt sind (Kalorimetrie).

Standardbildungsenthalpien $\Delta\bar{H}_B^{\ominus}$
bei $25\,^{\circ}C$ $(T = 298,15\,K)$ und $p = 1\,atm$ $(p = 1,013\,bar)$ vertafelt, Tabelle 3.1

$$\left(\begin{array}{ll} \Delta H_B < 0 & \text{exotherme Reaktion} \\ \Delta H_B > 0 & \text{endotherme Reaktion} \end{array}\right)$$

$\Delta\bar{H}_B$ ist eine Zustandsgröße, d. h. sie hängt nur von Anfangs- und Endzustand ab, unabhängig davon, ob die Reaktion direkt oder über Zwischenschritte abläuft.

Vereinfachte Nomenklatur:

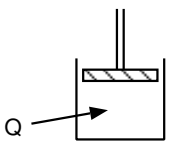
$$\Delta\bar{H}_B^{\ominus} \equiv \bar{H}_B^{\ominus}$$

$\bar{H}_B^{\ominus}$: Enthalpie einer chemischen Verbindung bei $p = 1\,atm$; $t = 25°C$

Festlegung:
Elemente: $\bar{H}_B^{\ominus} = 0$

b) 3. Hauptsatz, Standardentropie

Berechnung der Entropieänderung bei $p, T = const$ durch reversible Wärmezufuhr:




$$dQ = dH = n\bar{C}_p dT \qquad \text{bei } p = \text{const}$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = n\bar{C}_p \frac{dT}{T}$$

$$\bar{S}(p,T) = S_0 + \int_{T_0}^{T_S} \bar{C}^S \frac{dT}{T} + \frac{\Delta\bar{H}_S}{T_S} + \int_{T_S}^{T_V} \bar{C}^L \frac{dT}{T} + \frac{\Delta\bar{H}_V}{T_V} + \int_{T_V}^{T} \bar{C}_p^G \frac{dT}{T} \qquad (3.5)$$

3. HS in der Formulierung von Planck:
Die Entropie eines vollkommen geordneten reinen Kristalls nähert sich für $T \to 0$ beliebig dem Wert Null.

$$\lim_{T\to 0} S(T,p) = S_0 \to 0 \qquad (3.6)$$

Die Entropie $S$ kann somit aus (3.5) berechnet werden.
Molare Standardentropien sind aus Tabelle 3.1 zu entnehmen:

Tabelle 3.1: Molare Standardbildungsenthalpien und molare Standardentropien einiger Stoffe bei 298 K und 1 atm

Der Aggregatszustand ist angegeben durch die Bezeichnung:
$(g)$ = gasförmig, $(l)$ = flüssig, $(s)$ = fest

| Stoff | $\bar{H}_B^\ominus$ $[kJ/mol]$ | $\bar{S}^\ominus$ $[J/(mol\,K]$ | Stoff | $\bar{H}_B^\ominus$ $[kJ/mol]$ | $\bar{S}^\ominus$ $[J/(mol\,K]$ |
|---|---|---|---|---|---|
| H(g) | + 216.3 | 114.7 | C(Graph.) | 0 | 5.69 |
| $H_2$ | 0 | 130.7 | C(Diam.) | + 0.92 | 2.47 |
| O(g) | + 247.4 | 161.1 | $CH_4$ | − 74.9 | 186.7 |
| $O_2$ | 0 | 205.2 | $C_2H_2$ | + 226.9 | 201.1 |
| OH(g) | + 38.9 | 183.8 | $C_2H_4$ | + 52.7 | 219.6 |
| $H_2O$(g) | − 242.1 | 189.0 | $C_2H_6$ | − 84.6 | 229.8 |
| $H_2O$(l) | − 286.1 | 70.1 | $C_6H_6$(g) | + 80.4 | 270.0 |
| N(g) | + 356.2 | 153.3 | $C_6H_6$(l) | + 46.9 | 175.4 |
| $N_2$ | 0 | 191.7 | CO | − 110.5 | 198.1 |
| $NH_3$ | − 46.05 | 192.7 | $CO_2$ | − 393.6 | 213.9 |
| $N_2O$ | + 82.0 | 220.1 | $CH_3OH$(l) | − 239.4 | 126.8 |
| NO | + 90.4 | 210.7 | $C_2H_5OH$(l) | − 278.4 | 160.7 |
| $NO_2$ | + 33.5 | 240.6 | HCN(g) | + 128.5 | 201.9 |
| $F_2$ | 0 | 203.4 | Si | 0 | 18.8 |
| HF | − 268.7 | 173.8 | $SiO_2$(Quarz) | − 871.9 | 42.3 |
| Cl(g) | + 121.0 | 165.2 | P(weiß) | 0 | 44.4 |
| $Cl_2$ | 0 | 223.2 | $PH_3$ | − 9.63 | 210.8 |
| HCl(g) | − 91.7 | 186.9 | As | 0 | 35.2 |
| Br(g) | + 112.6 | 175.0 | Na | 0 | 51.1 |
| $Br_2$(g) | + 32.0 | 245.4 | NaOH | − 427.0 | 57.8 |
| $Br_2$(l) | 0 | 154.0 | NaCl | − 411.9 | 72.4 |
| HBr(g) | − 32.7 | 198.8 | K | 0 | 63.6 |
| J(g) | + 107.2 | 180.8 | $NH_4Cl$ | − 314.0 | 96.3 |
| $J_2$(g) | + 62.4 | 260.7 | $Al_2O_3$ | − 1666.0 | 52.3 |
| $J_2$(s) | 0 | 116.8 | Fe | 0 | 27.2 |
| HJ(g) | + 25.5 | 206.6 | FeO | − 269.0 | 58.6 |
| S(rhomb.) | 0 | 32.15 | $Fe_3O_4$ | − 1117.0 | 146.5 |
| $H_2S$ | − 20.1 | 205.7 | $Fe_2O_3$ | − 817.1 | 90.0 |
| $SO_2$ | − 296.8 | 247.9 | | | |
| $SO_3$(g) | − 388.5 | 267.1 | | | |
| $H_2SO_4$(l) | − 812.1 | - | | | |

# Kapitel 4

# Charakterisierung von Mischphasen

Konzentrationsmaße beziehen sich im allgemeinen auf homogene (molekular disperse) Mischphasen (z. B. Gasphase G oder Flüssigkeit L). Eine Mischphase besteht aus K Komponenten und wird durch die Molzahlen $n_i$ oder die Massen $m_i$ der einzelnen Komponenten i charakterisiert (Abb. 4.0.1).

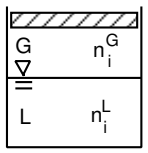



Abbildung 4.0.1: Mehrphasen-System

Hinweis: Anstelle des Begriffs Molzahl wird in neueren Arbeiten der Begriff "Stoffmenge" benutzt. Hier soll aber weiterhin mit dem Begriff "Molzahl " operiert werden.

Die Molzahl ist ein Maß für die Anzahl der Einzelteilchen einer Materiemenge, z. B. die Anzahl an Molekülen, Atomen, Ionen, etc.

1 Mol = Materiemenge, die aus ebenso viel Einzelteilchen besteht wie $12\,g\,^{12}\mathrm{C}$ ($\approx 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen).

$$n = \sum_{k=1}^{K} n_k = \text{Gesamtmolzahl einer Mischphase} \tag{4.1}$$

$K$ = Zahl der Komponenten
$k$ = Summationsindex

$$m = \sum_{k=1}^{K} m_k = \text{Gesamtmasse einer Mischphase} \tag{4.2}$$

Bezeichnet man die Gasphase mit "$V$" (Vapour) oder "$G$" (Gas) und die Flüssigphase mit "$L$" (Liquid), so gilt:

$$n^L = \sum_{k=1}^{K} n_k^L \quad ; \quad n^G = \sum_{k=1}^{K} n_k^G \quad \text{etc.} \tag{4.3}$$

Als Konzentrationsmaße werden aber in aller Regel nicht die extensiven Parameter $n_i$ oder $m_i$ benutzt, sondern spezifische Größen, die wie folgt definiert sind:

a) Molanteile $x_i, y_i$ [–]

$$x_i = \frac{n_i^L}{n^L} \quad \text{Molanteil in der flüssigen Phase (L)} \tag{4.4}$$

$$y_i = \frac{n_i^G}{n^G} \quad \text{Molanteil in der Gasphase (G)} \tag{4.5}$$

Es gelten die Schließbedingungen

$$\sum_{1}^{K} x_k = 1 \quad ; \quad \sum_{1}^{K} y_k = 1 \tag{4.6}$$

b) Massenanteile $\xi_i^L, \xi_i^G$ [–]

$$\xi_i = \frac{m_i}{m} \quad ; \quad \sum_{1}^{K} \xi_k = 1 \tag{4.7}$$

c) Molkonzentrationen $c_i^L, c_i^G$ in $kmol/m^3$ oder $mol/l$

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad ; \quad \sum_{1}^{K} c_k = c \quad ; \quad c = \frac{n}{V} \tag{4.8}$$

d) Partialdichte $\varrho_i$ (Massenkonzentration) in $kg/m^3$

$$\varrho_i = \frac{m_i}{V} \quad ; \quad \sum_{1}^{K} \varrho_k = \varrho \quad ; \quad \varrho = \frac{m}{V} \tag{4.9}$$

e) Massenbeladung $Y_i$ einer Gasphase [–]

$$Y_i = \frac{m_i}{m_1} \tag{4.10}$$

$m_1$ = Trägerkomponente, z. B. Luft bei Wasserdampf–Luft–Gemischen

f) Molalität $\widetilde{m}_i$ in $mol/kg$ Lösungsmittel

$$\widetilde{m}_i \equiv [i] = \frac{n_i}{m_1} \tag{4.11}$$

$1 =$ Lösungsmittel (Wasser)

g) Der Partialdruck und das Gesetz von Dalton

Der Gesamtdruck $p$ eines Gemisches idealer Gase ist gleich der Summe des Drücke der Einzelgase, wenn diese bei der Temperatur $T$ das Volumen $V$ des Gemisches einnehmen.

$$p = \sum_{1}^{K} p_k \tag{4.12}$$

$p_i =$ Partialdruck der Komponente i

Für ein ideales Gasgemisch gilt gemäß der Definition für $p_i$

$$\begin{aligned} p_i V &= n_i \mathbf{R} T \\ pV &= n \mathbf{R} T \end{aligned} \tag{4.13}$$

Division ergibt:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = y_i \tag{4.14}$$

Der Partialdruck ist ein Konzentrationsmaß für die Gasphase.

Zur Umrechnung der Konzentrationseinheiten kann die Umrechnungstabelle (Abb. 4.0.2) benutzt werden.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung einer Mischung und zur Umrechnung von Konzentrationsmaßen ist die mittlere Molmasse $M$ eines Gemisches.

$$M = \sum_{1}^{K} x_k M_k \tag{4.15}$$

bzw. bei der Berechnung von Massenanteilen gilt:

$$\frac{1}{M} = \sum_{1}^{K} \xi_k \frac{1}{M_k} \tag{4.16}$$

$M_i =$ Molmasse der Komponente i

| gesucht / gegeben | $y_i =$ | $\xi_i =$ | $c_i =$ | $\varrho_i =$ | $p_i =$ [1] | $\widetilde{Y}_i =$ | $Y_i =$ | $[i]$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Molanteil $y_i = \frac{n_i}{n}$ | — | $y_i \frac{M_i}{M}$ | $y_i c$ | $y_i M_i c$ | $y_i p$ | $\frac{y_i}{y_1}$ | $\frac{M_i}{M_1}\frac{y_i}{y_1}$ | $\frac{x_i}{M-\sum_2^k x_j M_j}$ |
| Massenanteil $\xi_i = \frac{m_i}{m}$ | $\xi_i \frac{M}{M_i}$ | — | $\xi_i \frac{\varrho}{M_i}$ | $\xi_i \varrho$ | $\xi_i \frac{Mp}{M_i}$ | $\frac{\xi_i}{\xi_1}\frac{M_1}{M_i}$ | $\frac{\xi_i}{\xi_1}$ | $\frac{\xi_i/M_i}{1-\sum_2^k \xi_j}$ |
| Mol-konzentration $c_i = \frac{n_i}{V}$ | $\frac{c_i}{c}$ | $c_i \frac{M_i}{\varrho}$ | — | $c_i M_i$ | $c_i \mathbf{R} T$ | $\frac{c_i}{c_1}$ | $\frac{c_i}{c_1}\frac{M_i}{M_1}$ | $\frac{c_i}{cM-\sum_2^k c_j M_j}$ |
| Partialdichte $\varrho_i = \frac{m_i}{V}$ | $\frac{\varrho_i M}{\varrho M_i}$ | $\frac{\varrho_i}{\varrho}$ | $\frac{\varrho_i}{M_i}$ | — | $\varrho_i \frac{\mathbf{R}T}{M_i}$ | $\frac{\varrho_i}{\varrho}\frac{M_1}{M_i}$ | $\frac{\varrho_i}{\varrho_1}$ | $\frac{\varrho_i/M_i}{\varrho-\sum_2^k \varrho_j}$ |
| Partialdruck $p_i$ [1] | $\frac{p_i}{p}$ | $\frac{M_i p_i}{Mp}$ | $\frac{p_i}{\mathbf{R}T}$ | $\frac{M_i p_i}{\mathbf{R}T}$ | — | $\frac{p_i}{p_1}$ | $\frac{p_i M_i}{p_1 M_1}$ | — |
| Molbeladung $\widetilde{Y}_i = \frac{n_i}{n_1}$ | $\frac{\widetilde{Y}_i}{1+\sum_2^k \widetilde{Y}_j}$ | $\frac{\widetilde{Y}_i M_i}{M_1+\sum_2^k \widetilde{Y}_j M_j}$ | $c\frac{\widetilde{Y}_i}{1+\sum_2^k \widetilde{Y}_j}$ | $\frac{\widetilde{Y}_i \varrho M_i}{M(1+\sum_2^k \widetilde{Y}_j)}$ | $\frac{\widetilde{Y}_i p}{1+\sum_2^k \widetilde{Y}_j}$ | — | $\widetilde{Y}_i \frac{M_i}{M_1}$ | |
| Massenbeladg. $Y_i = \frac{m_i}{m_1}$ | $\frac{M}{M_i}\frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$ | $\frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$ | $\frac{\varrho}{M_i}\frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$ | $\varrho\frac{Y_i}{1+\sum_2^k Y_j}$ | $\frac{pMY_i}{M_i\left(1+\sum_2^k Y_j\right)}$ | $Y_i \frac{M_1}{M_i}$ | — | — |
| Molalität [2] $[i] = \frac{n_i}{m_1} = \widetilde{m}_i$ | $\frac{[i]M}{1+\sum_2^k [j]M_j}$ | $\frac{[i]M_i}{1+\sum_2^k [j]M_j}$ | $\frac{[i]\varrho}{1+\sum_2^k [j]M_j}$ | $\frac{[i]M_i\varrho}{1+\sum_2^k [j]M_j}$ | — | —— | — | — |

Abbildung 4.0.2: Umrechnungstabelle für Konzentrationen

[1] nur für ideale Gase

[2] nur für wäßrige Lösungen $mol/kg$ W (Komp. 1 = Wasser)

$M = \sum_1^k y_i M_i$ bzw. $1/M = \sum_1^k (\xi_i/M_i)$

$M_i$ = Molmasse Komponente i

$\varrho = m/V$ Dichte der Phasen

$n = \sum_1^k n_j \qquad m = \sum_1^k m_j$

$c = n/V$ ideales Gas: $c = \frac{p}{\mathbf{R}T}$

$c_1 = n_1/V$

$\mathbf{R} = 8.314\, kJ/(kmol\, K) = 0.08134\, bar\, m^3/(kmol\, K)$

Indices: 1 Bezugskomponente (Trägergas/Wasser)

In Flüssigkeiten werden anstelle $y$ und $Y$ die Zeichen $x$ und $X$ benutzt.

# Kapitel 5

# Fundamentalgleichung von Gemischen, chem. Potential

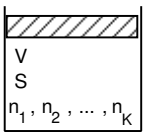



Abbildung 5.0.1: Mischphase

Die Innere Energie eines Mehrkomponentensystems (Mischphase) ist vollständig und eindeutig charakterisiert durch die **extensiven** Variablen (**Austauschvariablen**):

- Volumen $V$, bzw. weitere generalisierte Verschiebungen $X_k$, über die ein reversibler Austausch mechanischer und elektrischer Energie erfolgen kann
- Entropie $S$, die den Austausch von Wärme mit der Umgebung beschreibt und Dissipation berücksichtigt
- alle Molzahlen $n_i$, die die Zusammensetzung des Systems beschreiben

Somit lautet die thermodynamische Potentialfunktion für ein einfaches (d. h. nur die Arbeitskoordinate $V$ tragendes) Mehrkomponentensystem (Mischphase):

$$U = U(S, V, n_1 \dots n_K) \tag{5.1}$$

$$\text{oder abgekürzt} \quad U = U(S, V, n_i)$$

Das totale Differential ergibt:

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}}_{-p} dV + \sum_{1}^{K} \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V,S,n_{j\neq k}} dn_k \tag{5.2}$$

Definition:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} \tag{5.3}$$

chemisches Potential der Komponente $i$ in einer Mischphase

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k} \tag{5.4}$$

totales Differential der Funktion $U(S, V, n_i)$

Wie (2.11) ist (5.4) ebenso eindeutig in Entropieform darstellbar (Postulat)

$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T}dn_k} \tag{5.5}$$

als totales Differential der Funktion $S(U, V, n_i)$

$$\left.\begin{array}{l} S(U, V, n_i) \\ U(S, V, n_i) \end{array}\right\} \text{ Thermodynamische Potentiale}$$

Durch eine Potentialfunktion ist eine Mischphase vollständig charakterisiert. Durch Differentiation erhält man aus $U(S, V, n_i)$ $(K + 2)$ intensive Variable als Funktion extensiver ZG.
$\longrightarrow$ Zustandsgleichungen

$$\left.\begin{array}{ll} T = T(S, V, n_1 \ldots n_K) & \\ p = p(S, V, n_1 \ldots n_K) & \\ \mu_i = \mu_i(S, V, n_1 \ldots n_K) & i = 1 \ldots K \end{array}\right\} (K + 2) \text{ Zustandsgleichungen}$$

$(K + 2)$ Zustandsgleichungen sind einer Fundamentalgleichung äquivalent.

Auflösen von $T = T(S, V, n_i)$ nach $S \longrightarrow$ einsetzen in $p(S, V, n_i)$ liefert die thermische Zustandsgleichung $p(T, V, n_1 \ldots n_K)$.

# Kapitel 6

# Legendre–Transformation, Thermodynamische Potentiale

Trotz der überragenden Bedeutung des Potentials $U(S, V, n_i)$ bzw. des totalen Differentials $dU(S, V, n_i)$ (Gibbssche Fundamentalgleichung) ist ihre Anwendung unpraktisch, da sie als Variablen zwei Größen enthalten ($S$, $V$), die nicht direkt meßbar bzw. unzweckmäßig sind. Sinnvoller ist dahingegen eine Potentialfunktion, welche die direkt meßbaren intensiven Parameter $T$ und $p$ enthält.
Gesucht ist eine mathematische Operation, die das Potential $U(S, V, n_i)$ so transformiert, daß die ursprünglichen Variablen dieser Funktion $S$ und $V$ durch neue Variablen ersetzt werden, wobei die neuen Variablen die partiellen Ableitungen

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

der Funktion $U$ sind.
Grundvoraussetzung: Die vollständige mathematische Inf. der Funktion $U(S, V, n_i)$ soll erhalten bleiben.
Die Methode hierfür ist die **Legendre–Transformation**. Gegeben sei eine Funktion $y(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Die Variablen $x_1, x_2, \ldots, x_n$ sollen durch die partiellen Ableitungen $P_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$ ersetzt werden.
Als transformierte Funktion ergibt sich dann

$$\Psi = y - \sum_k P_k x_k = f(P_1, P_2, \ldots, P_n) \quad ; \quad P_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \tag{6.1}$$

Mit dieser Transformation lassen sich verschiedene Potentiale berechnen, wenn man die Variablen einer Funktion ganz oder teilweise ersetzt, z. B. das für die Thermodynamik der Gemische besonders bedeutende Potential, die freie Enthalpie G.

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV \tag{6.2}$$

Differenziert man (6.2), so ergibt sich das totale Differential

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \tag{6.3}$$

Einsetzen von (5.4) ergibt:

$$\boxed{dG = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dn_k} \tag{6.4}$$

Da $dG$ das totale Differential von $G(T, p, n_i)$ ist, gilt:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{6.5}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{6.6}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{6.7}$$

In der Thermodynamik der Gemische spielen sowohl Reinstoffgrößen, beispielsweise als Bezugszustände, als auch gemischspezifische Größen eine Rolle.
Somit ergibt sich die Notwendigkeit, diese Größen durch eine eindeutige Kennzeichnung auseinander zu halten.
Abweichend von der für die Einstoffthermodynamik benutzten Nomenklatur gilt im weiteren folgendes:

$\longrightarrow$ Die Zustandsgröße eines reinen Stoffes trägt den Index $oi$

$\longrightarrow$ Die Zustandsgröße eines Stoffes $i$ im Gemisch trägt den Index $i$

Beispiel: Freie Enthalpie eines reinen Stoffes:

$$n_1 \ldots n_K \rightarrow n$$

$$G(p, T, n) = n\bar{G}(p, T)$$

↖ Kennzeichnung der Einstoffthermodynamik

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = G_{oi} = \mu_{oi}(p, T) \tag{6.8}$$

Im weiteren gilt:
$\bar{G}$ = molare freie Enthalpie der Mischung (aus $K$ Komponenten)
$G_{oi} = \mu_{oi}$ = molare freie Enthalpie einer reinen Komponente
= chemisches Potential der reinen Komponete $i$

Weitere Anwendungen der Legendre–Transformation ergeben die wichtigen Potentiale:

Enthalpie:

$$H(S,p,n_i) = U + pV \tag{6.9}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k \tag{6.10}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n_i} = T \tag{6.11}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_i} = V \tag{6.12}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{6.13}$$

Freie Energie:

$$F(T,V,n_i) = U - TS \tag{6.14}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \tag{6.15}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S \tag{6.16}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p \tag{6.17}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{6.18}$$

# Kapitel 7

# Partielle molare Zustandsgrößen

Für eine beliebige extensive Zustandsfunktion $Z(\underbrace{T,p}_{\substack{\text{intensive}\\ \text{Variable}}}, \underbrace{n_1,\ldots,n_K}_{\substack{\text{extensive}\\ \text{Variable}}})$ mit den Molzahlen $n_i$ als extensive Variablen gilt folgender Zusammenhang:

$$Z(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\ldots,\lambda n_K) = \lambda Z(T,p,n_1,\ldots,n_K) \tag{7.1}$$

$\lambda$ = beliebiger Faktor

In Worten: Bei Veränderung aller Molzahlen $n_i$ eines Systems um den Faktor $\lambda$ ändert sich die ZG $Z$ ebenfalls um den gleichen Faktor $\lambda$.
Man nennt $Z$ eine homogene Funktion 1. Ordnung in den Variablen $n_1 \ldots n_K$.
Für diese Funktion gilt der Satz von Euler, der nachstehend hergeleitet wird.

Differentiation von (7.1) nach $\lambda$ ergibt:

$$Z(T,p,n_1,\ldots,n_K) = \frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_1)}\frac{d(\lambda n_1)}{d\lambda} + \cdots + \frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_K)}\frac{d(\lambda n_K)}{d\lambda} = \sum_1^K \frac{\partial Z}{\partial(\lambda n_k)} n_k$$

Da Gl. (7.1) für beliebige Werte von $\lambda$ gilt, also auch für $\lambda = 1$ , folgt der Satz von Euler:

$$Z(T,p,n_1,\ldots,n_K) = \sum_1^K n_k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_K}\right)_{T,p,n_{j\neq k}} \tag{7.2}$$

Mit der Definition der **partiellen molaren Zustandsgröße**:

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{7.3}$$

ergibt Gl. (7.2):

$$Z = \sum_{1}^{K} Z_k n_k \tag{7.4}$$

$Z_i$ ist laut Definition eine intensive, d. h. mengenbezogene Zustandsgröße. Wird das System $\lambda$–fach vergrößert, bleibt $Z_i$ unverändert.

**Partielle molare Zustandsgrößen können daher prinzipiell als Funktion von $T, p$ und den Molanteilen $x_i$ dargestellt werden**. Unter Beachtung der Schließbedingung für die Molanteile gilt damit:

$$\boxed{Z_i = Z_i(T, p, x_1, \ldots, x_{K-1})} \tag{7.5}$$

**Beispiele**:

$$G = \sum_{1}^{K} G_k n_k = \sum_{1}^{K} \mu_k n_k \tag{7.6}$$

$$G_i \equiv \mu_i \tag{7.7}$$

$$\bar{G} = \sum_{1}^{K} \mu_k x_k \tag{7.8}$$

Die partielle molare freie Enthalpie ist mit dem chemischen Potential identisch. Aus $G = H - TS$ folgt:

$$\mu_i = H_i - TS_i \tag{7.9}$$

$H_i(p, T, x_1, \ldots, x_{K-1})$ partielle molare Enthalpie
$S_i(p, T, x_1, \ldots, x_{K-1})$ partielle molare Entropie

Differentiation von (7.6) ergibt:

$$dG = \sum_k \mu_k dn_k + \sum_k n_k d\mu_k$$

Nach (6.4) ist aber:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dn_k$$

Aus dem Vergleich beider Differentiale folgt die Gleichung von Gibbs–Duhem:

$$\boxed{-SdT + Vdp - \sum_k n_k d\mu_k = 0} \tag{7.10}$$

Sie liefert einen Zusammenhang zwischen den $K+2$ intensiven Variablen.
Division durch $n$ ergibt:

$$\boxed{-\bar{S}dT + \bar{V}dp - \sum_k x_k d\mu_k = 0} \tag{7.11}$$

Beispiel:
$T, p = const \quad K = 2$

$$d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\mu_2 \qquad p, T = const$$

Ist $\mu_1$ bekannt, kann daraus $\mu_2$ berechnet werden.

Weitere partielle molare ZG:

$$H = \sum_k H_k n_k \qquad \bar{H} = \sum_k H_k x_k \tag{7.12}$$

$$V = \sum_k V_k n_k \qquad \bar{V} = \sum_k V_k x_k \tag{7.13}$$

partielles molares Volumen

Partielle molare ZG eines reinen Stoffes sind gleich den molaren ZG:

$$\left.\frac{\partial Z(T,p,n)}{\partial n}\right|_{T,p} = \left.\frac{\partial [n\bar{Z}(T,p)]}{\partial n}\right|_{T,p} = Z_{oi} \tag{7.14}$$

Im Folgenden soll eine Euler–Gleichung für $U$ hergeleitet werden. $U(S, V, n_i)$ ist eine homogene Fkt. in den Variablen $S, V, n_i \longrightarrow$ auch hierfür gilt der Satz von Euler

$Y(X_1, \ldots, X_N)$ $\qquad$ $X_1 \ldots X_N$ extensive Variablen

$$Y = \sum_k X_k \left(\frac{\partial Y}{\partial X_k}\right)_{X_{i \neq k}}$$

$\longrightarrow$ Übertragung auf $U$ ergibt:

$$U = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}}_{T} S + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}}_{-p} V + \sum_k \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{S,V,n_{i\neq k}}}_{\mu} n_k$$

$$\boxed{U = TS - pV + \sum_k \mu_k n_k} \tag{7.15}$$

Differentiation:

$$dU = \underline{TdS} + SdT - \underline{pdV} - Vdp + \underline{\sum_k \mu_k dn_k} + \sum_k n_k d\mu_k$$

mit $dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$ folgt:

$$-Vdp + SdT + \sum_k n_k d\mu_k = 0$$

bzw.

$$-SdT + Vdp - \sum_k n_k d\mu_k = 0$$

Dies ist die Gibbs–Duhem–Gleichung nach Gl. 7.10.

Berechnung von partiellen molaren Zustandsgrößen $Z_i$ aus molaren Zustandsgrößen $\bar{Z}$.

Die Gleichung von Gibbs-Duhem läßt sich auf beliebige partielle molare ZG verallgemeinern:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp - \sum_k n_k dZ_k = 0 \tag{7.16}$$

für $T, p = const$ gilt:
$$\sum_k n_k dZ_k = 0 \tag{7.17}$$

bzw.
$$\sum_k x_k dZ_k = 0 \tag{7.18}$$

Division von Gl. (7.4) durch $n$ ergibt weiterhin

$$\bar{Z} = \sum_{k=1}^{K} Z_k x_k \tag{7.19}$$

Differentiation von (7.19):

$$d\bar{Z} = \underbrace{\sum_{k=1}^{K} x_k dZ_k}_{=0 \quad nach \quad (7.18)} + \sum_{k=1}^{K} Z_k dx_k$$

$$d\bar{Z} = \sum_{1}^{K} Z_k dx_k = \sum_{1}^{K-1} Z_k dx_k + Z_K dx_K \tag{7.20}$$

Aus $\sum_{k=1}^{K} x_k = 1$ bzw. $dx_K = -\sum_{k=1}^{K-1} dx_k$ folgt:

$$d\bar{Z} = \sum_{k=1}^{K-1} Z_k dx_k - Z_K \sum_{1}^{K-1} dx_k$$

$$d\bar{Z} = \sum_{k=1}^{K-1} (Z_k - Z_K) dx_k \qquad (T, p = const) \tag{7.21}$$

$$d\bar{Z}(T, p, x_1, \ldots, x_{K-1}) = \sum_{k=1}^{K-1} \left( \frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_k} \right) dx_k \qquad (T, p = const) \tag{7.22}$$

(7.22) ist das totale Differential der Funktion $\bar{Z}(T, p, x_i)$ bei $p, T = const.$ Gleiches gilt für (7.21). Koeffizientenvergleich von (7.21) und (7.22) ergibt

$$\left( \frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}} = Z_k - Z_K \tag{7.23}$$

Aus (7.19) folgt:

$$\bar{Z} = \sum_{1}^{K-1} Z_k x_k + Z_K x_K$$

mit $x_K = 1 - \sum_{k}^{K-1} x_k$ ergibt sich

$$\bar{Z} = \sum_{k}^{K-1} Z_k x_k + Z_K - \sum_{1}^{K-1} Z_K x_k$$

$$\text{bzw.} \qquad \bar{Z} = Z_K + \sum_{1}^{K-1} (Z_k - Z_K) x_k \tag{7.24}$$

Einsetzen in (7.23) ergibt:

$$\boxed{Z_K = \bar{Z} - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left( \frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_k} \right)_{T,p,x_{j \neq k}}} \tag{7.25}$$

Für binäre Gemische gilt:

$$Z_1 = \bar{Z} - x_2 \left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{7.26}$$

$$Z_2 = \bar{Z} - x_1 \left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{7.27}$$

mit $dx_1 = -dx_2$ ergibt (7.26)

$$Z_1 = \bar{Z} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{7.28}$$

Bei gegebenen molaren Größen $\bar{Z}$ sind somit die partiellen molaren Größen aus (7.25) berechenbar,
z. B. $V_i$ aus $\bar{V}(p, T, x_1, \ldots, x_{K-1})$
oder $H_i$ aus $\bar{H}(p, T, x_1, \ldots, x_{K-1})$

Gl. (7.27) und (7.28) lassen sich in einfacher Weise graphisch interpretieren, Abb. 7.0.1: Hierzu trägt man z. B. Meßwerte der Größe $\bar{Z}$ über $x_1$ bei $p, T = const$ auf. Die Werte bei $x_1 = 0$ und $x_1 = 1$ entsprechen dabei den jeweiligen molaren Reinstoffgrößen $Z_{oi}$.

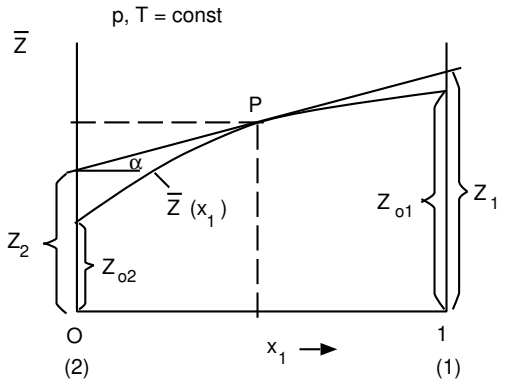



Abbildung 7.0.1: Ermittlung partieller molarer Zustandsgrößen $Z_i$ aus molaren Zustandsgrößen

Gl. (7.27) ist als Gleichung einer Tangente an einen beliebigen Punkt P interpretierbar. Für $\bar{Z}$ an einem Punkt P gilt:

$$\bar{Z} = Z_2 + x_1 \left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \text{ mit } \tan\alpha = \left(\frac{\partial \bar{Z}}{\partial x_1}\right)_{T,p}$$

$Z_2$ ist der Ordinatenabschnitt bei $x_1 = 0$. Gleiches gilt für (7.28).

# Kapitel 8

# Gibbs–Helmholzsche Gleichungen, Maxwellsche Relationen

Aus den in Kap. 6 hergeleiteten Beziehungen folgt:

$$
\begin{aligned}
G &= H - TS \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} &= -S \\
G &= H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i}
\end{aligned}
\tag{8.1}
$$

Im Folgenden wird ein Zusammenhang $G(T)$ abgeleitet:
Umschreiben von (8.1) ergibt:

$$
\begin{aligned}
\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} - \frac{G}{T}} &= -\frac{H}{T} \\
T\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{p,n_i} &= -\frac{H}{T}
\end{aligned}
$$

Die linke Seite der Gleichung ergibt mit der Quotientenregel der Differentiation:

$$
\boxed{\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\frac{H}{T^2}}
\qquad \text{Gibbs–Helmholzsche Gleichung} \tag{8.2}
$$

Gl. (8.2) gilt auch für Enthalpieänderungen $\Delta H, \Delta G$, die bei Phasenwechseln auftreten.

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right)_{p,n} &= -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (8.3) \\
\text{bzw. für reine Stoffe} \qquad \frac{\partial (\Delta \mu_{oi}/T)}{\partial T} &= -\frac{\Delta H_{oi}}{T^2}
\end{aligned}
$$

Anwendung des Schwarzschen Satzes auf Potentialfunktion ergibt die Maxwellschen Relationen

Beispiel: $G(T, p, n_i)$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = \mu_i$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{8.4}$$

ebenso:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} \tag{8.5}$$

$V_i =$ partielles molares Volumen

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -S_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{8.6}$$

$S_i =$ partielle molare Entropie

mit $\mu_i = H_i - TS_i$ bzw.

$$H_i = \mu_i + TS_i$$

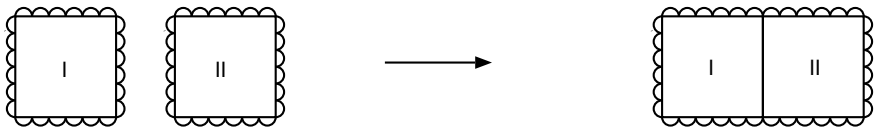
Alle partiellen molaren Größen lassen sich aus dem chemischen Potential $\mu_i$ berechnen.
$\mu_i$ ist somit die Schlüsselgröße für die Mischphasenthermodynamik.

# Kapitel 9

# Das thermodynamische Gleichgewicht

$$\text{2. HS:} \qquad (\delta S)_U = 0 \tag{9.1}$$

$U = const \quad \longrightarrow \quad$ abgeschlossenes System $\quad \longrightarrow \quad V = const, n = const$
Die Bedeutung von (9.1) wird in Abb. 9.0.1 näher erläutert.




2 Systeme, jeweils jedes für sich im inneren GG, d. h. abstrakt:
2 Potentialfunktionen
$S_I(U_I, V_I)$
$S_{II}(U_{II}, V_{II})$

$\Longrightarrow$

1 Gesamtsystem, charakterisiert durch 1 Potentialfunktion $S(U, V)$ dergestalt, daß nach Ausgleichsvorgang unter der Randbedingung $U = U_I + U_{II} = const$ $S$ einen Extremwert annimmt (Maximum).

Abbildung 9.0.1: Ausgleichsvorgang und thermodynamisches Gleichgewicht

Der 2. HS in der Form (9.1) ist nur ein Sonderfall des übergeordneten Prinzips der Extremaleigenschaften von thermodynamischen Potentialen im thermodynamischen GG.

$$\text{So gilt für } U\text{:} \qquad (\delta U)_S = 0 \tag{9.2}$$

Die Gleichungen (9.1) und (9.2) sind die allgemeinen Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen. Natürlich kann (9.2) nicht für ein abgeschlossenes System gelten! Sonst wäre $S$ nicht konstant. Um beim Ausgleichsvorgang $S$ konstant zu halten, muß die Entropie an die Umgebung abgeführt werden. Folglich sinkt auch $U$. $\longrightarrow$ Minimum von $U$ im GG
(9.2) beschreibt also einen Ausgleichsvorgang mit den Nebenbedingungen (NB)
$S = S_I + S_{II} = const$

GG–Bedingungen sind transformierbar auf $F$ und $G$, die ebenfalls Minimalwerte im GG besitzen.

Es gilt:

$$(\delta G)_{T,p,n_i} = 0 \tag{9.3}$$

NB: $n_{ges} = \sum n_i = const$ ; $\delta n_{ges} = 0$ ; $T.p = const$

$$(\delta F)_{T,V,n_i} = 0 \tag{9.4}$$

NB: $\delta n_{ges} = 0$ ; $T = const$ ; $V = V_I + V_{II} = const$

Anmerkung:
Hauptgegenstand der Chemischen Thermodynamik ist die Formulierung verschiedener Spezialfälle für das thermodynamische GG (Phasen–GG, chemisches GG, osmotisches GG, etc.). Bis ca. 1930 hat man hierfür für jeden Spezialfall einen reversiblen Kreisprozeß konstruiert. Heute benutzt man allgemein die Gibbssche Methode, die von (9.1) bis (9.4) ausgehend auf rein mathematischem Wege alle Spezialfälle deduziert.

**Thermodynamisches Gleichgewicht:**
Wir betrachten ein abgeschlossenes System, das aus 2 Teilsystemen A und B besteht (Abb. 9.0.2).

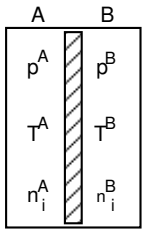



Abbildung 9.0.2: Teilsysteme im Gleichgewicht

Läßt man einen Austausch von Wärme zwischen System A und B zu und macht den Kolben verschiebbar, ermöglicht also einen Volumenaustausch, so erhält man aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung $\delta S = 0$ ($\delta G = 0$), die aus der Thermodynamik bekannten Bedingungen für das

$$\begin{aligned} \textbf{thermische Gleichgewicht}: \quad & T^A = T^B \quad \text{Austausch von Wärme} \\ \text{und das } \textbf{mechanische Gleichgewicht}: \quad & p^A = p^B \quad \text{Austausch von Volumen} \end{aligned} \tag{9.5}$$

Läßt man nun darüber hinaus durch die Wand einen Austausch einzelner oder aller Komponenten i zu, stellt sich ein sogenanntes **stoffliches Gleichgewicht** ein, das im Folgenden näher betrachtet werden soll.

## 9.1 Das Phasengleichgewicht

Stellvertretend für ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Phasen sei ein Dampf (G)–Flüssigkeits (L)–Gleichgewicht betrachtet (Abb. 9.1.1).

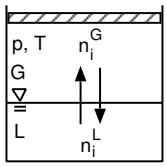



Abbildung 9.1.1: Phasengleichgewicht L - G

Das Phasengleichgewicht setzt mechanisches und thermisches Gleichgewicht voraus.

$$T^G = T^L = T \quad ; \quad p^G = p^L = p \tag{9.6}$$

Die Komponenten $i = 1 \ldots K$ verteilen sich entsprechend dem Phasengleichgewicht auf die beiden Phasen. Die freie Enthalpie des Systems setzt sich additiv aus den freien Enthalpien der beiden Systeme zusammen.

$$G = G^G + G^L$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:

$$\delta G = \delta G^G + \delta G^L = 0 \tag{9.7}$$

Zur Berechnung der Stoffverteilung zwischen den Phasen lassen wir nun eine virtuelle infinitesimal kleine Änderung $\delta n_i$ der Komponente i in einer der beiden Phasen als Abweichung aus dem Gleichgewichtszustand zu. Während dieser Änderung bleiben Druck $p$ und Temperatur $T$ konstant und die Molzahlen aller übrigen Komponenten gleich.

$$dp = dT = dn_{j \neq i} = 0$$

Da für das geschlossene Gesamtsystem stets gilt:

$$n_i^{ges} = n_i^G + n_i^L = const \quad ; \quad \delta n_i^{ges} = \delta n_i^G + \delta n_i^L = 0 \tag{9.8}$$

folgt

$$\delta n_i^G = -\delta n_i^L = \delta n_i$$

Die infinitesimale Änderung von $n_i$ in einer Phase hat auch eine Änderung der freien Enthalpie zur Folge. Für $dT = dp = dn_{j \neq i} = 0$ mit (6.4) lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$dG|_{T,p,n_{i,ges}} = \delta G = \delta G^G + \delta G^L = (\mu_i^G - \mu_i^L)\delta n_i = 0 \tag{9.9}$$

Gl. (9.9) ist nur dann erfüllt, wenn gilt

$$\boxed{\mu_i^G = \mu_i^L \quad ; \quad i = 1 \ldots K} \tag{9.10}$$

Gl. (9.10) ist die **allgemeine Bedingung** für das **Phasengleichgewicht** zwischen einer flüssigen Phase (L) und einer Gasphase (G).

Gl. (9.10) kann man in analoger Weise auch dann anwenden, wenn **mehrere Phasen (1,2,...,P) im Gleichgewicht** stehen. Es gilt dann neben der Gleichheit der Temperaturen und der Drücke:

$$\boxed{\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \ldots = \mu_i^{(P)}} \tag{9.11}$$

## 9.2 Das Reaktionsgleichgewicht

Eine in einem System ablaufende chemische Reaktion kann durch folgende stöchiometrische Gleichung beschrieben werden:

$$\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D \tag{9.12}$$

$\nu_i$ = stöchiometrische Koeffizienten
Nach Ablauf der Reaktion stellt sich bei vorgegebenen Werten von $T, p$ ein Gleichgewichtszustand zwischen den Konzentrationen bzw. Molzahlen der an der Reaktion beteiligten Stoffe ein. Dieser Gleichgewichtszustand entspricht einem stofflichen Gleichgewicht und wird **Reaktionsgleichgewicht** genannt. Hierfür gilt die allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsbedingung, die bei festgehaltenen Werten von $T$ und $p$ ($dT = dp = 0$) für eine infinitesimale Verschiebung des chem. Gleichgewichtes lautet:

$$dG|_{T,p} = \delta G = \sum_1^K \mu_k \delta n_k = 0 \tag{9.13}$$

Über die stöchiometrische Gleichung (9.12) existiert ein fester Zusammenhang zwischen den Molzahlen $n_i$ der einzelnen an der Reaktion beteiligten Komponenten.
Einführen der Größe: $d\zeta = \frac{1}{\nu_i} dn_i$: Molzahländerung einer Bezugskomponente,
bzw.

$$dn_i = \nu_i d\zeta \tag{9.14}$$

Integration:

$$n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \zeta \quad ; \quad \zeta = 0 \hookrightarrow n_i = n_i^{(0)} \tag{9.15}$$

$\zeta =$ Reaktionslaufzahl in $kmol$ (gibt an, wieviele Mole einer Komponente bereits abreagiert sind)
Festlegung:

$$\begin{aligned} \nu_i &= + \text{ für entstehende Stoffe (C, D)} \\ \nu_i &= - \text{ für verschwindende Stoffe (A, B)} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für (9.13) mit $d\zeta$

$$\delta G = \left( \sum_1^K \mu_k \nu_k \right) \delta \zeta = 0 \tag{9.16}$$

(9.16) ist nur erfüllt, wenn gilt

$$\boxed{\sum_1^K \mu_k \nu_k = 0} \tag{9.17}$$

Gl. (9.17) ist die **allgemeine Bedingung** für ein Reaktionsgleichgewicht. Sie gilt auch dann, wenn die Reaktionspartner über **mehrere Phasen** verteilt sind (**heterogene Reaktionen**), wie man mit folgender Überlegung leicht nachweisen kann, Abb. 9.2.1.

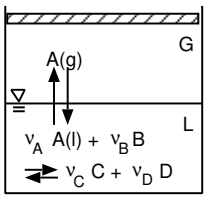



Abbildung 9.2.1: Reaktionsgleichgewicht

Ein Stoff in einer Gasphase G löst sich in der Flüssigkeit L und reagiert dort mit B unter Bildung von C und D. Es gilt gemäß Gl. (9.17) in der flüssigen Phase L

$$\mu_C^L \nu_C + \mu_D^L \nu_D - \mu_B^L |\nu_B| - \mu_A^L |\nu_A| = 0 \tag{9.18}$$

Da aber für den Stoff A stets auch die Bedingung für das Phasengleichgewicht gilt

$$\mu_A^L = \mu_A^G, \tag{9.19}$$

kann in Gl. (9.18) auch das chemische Potential der Komponente A in der Gasphase eingesetzt werden.

## 9.3 Stabilität

Die allgemeinen Gibbsschen GG-Bedingungen sagen aus, daß $S, U, G, F$ im GG Extremaleigenschaften besitzen. Offen bleibt dabei die Frage, ob das GG stabil ist, d. h. ob das System bei einer Auslenkung aus der GG-Lage (Störung) wieder in diese zurückkehrt, d. h. eine "Rückstellkraft besitzt".
Die Aussage des 2. Hauptsatzes lautet: $S$ wird maximal bei $U = const.$

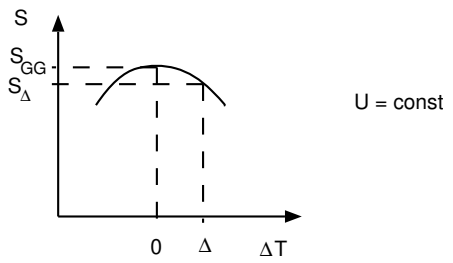



Abbildung 9.3.1: Entropieverlauf in Gleichgewichtsnähe eines Systems

Den Verlauf der Entropie in Gleichgewichtsnähe zeigt Abb. 9.3.1. Wir definieren eine Auslenkung aus dem GG:

$$\Delta S = S_\Delta - S_{GG} \tag{9.20}$$

Gemäß dem 2. HS folgen dann die Bedingungen für stabiles GG wie folgt:

$$(\Delta S)_{U,V,n_i} < 0 \quad \text{Maximum} \tag{9.21}$$
$$(\Delta U)_{S,V,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{9.22}$$
$$(\Delta F)_{T,V,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{9.23}$$
$$(\Delta G)_{T,p,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{9.24}$$
$$(\Delta H)_{S,p,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{9.25}$$

Abb. 9.3.2 zeigt die mechanischen Analoga für stabile und instabile Gleichgewichte.

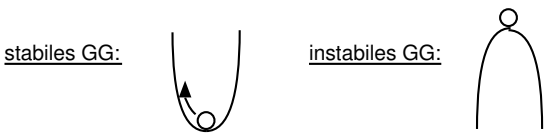



Abbildung 9.3.2: Mechanische Analoga

Im Falle instabiler GG sind die Zeichen $<$ bzw. $>$ in Gl. (9.21) umzukehren.

Merke: Instabile GG läßt die Thermodynamik nicht zu. Es können allenfalls in sehr kurzen Zeitspannen (Millisekundenbereich) Zustände durchlaufen werden, die instabilen Gleichgewichten entsprechen (Keimbildungsvorgänge).

Beispiele:

a) mechanische Stabilität

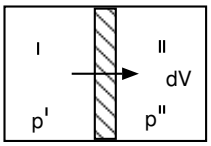



Abbildung 9.3.3: Modellvorstellung zur mechanischen Stabilität

Im Gleichgewicht gilt:

$$p = p' = p''$$

Für das GG gelten folgende Nebenbedingungen (NB):

$$\begin{aligned} T' = T'' = T &= const \\ n_i', n_i'' &= const \\ V' + V'' = V &= const \end{aligned}$$

Wir wählen zweckmäßigerweise $F$ als Potentialfunktion, da $T$ und $V$ gemäß den Nebenbedingungen konstant zu halten sind.

Taylorentwicklung von $F$ um den Gleichgewichtswert $F_0$:

$$F' = F_0' + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_0' \delta V' + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0' \delta V'^2 \tag{9.26}$$

$$F'' = F_0'' + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_0'' \delta V'' + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0'' \delta V''^2 \tag{9.27}$$

$$\begin{aligned} F &= F' + F'' \quad und \quad F_0 = F_0' + F_0'' \\ \delta V' &= -\delta V'' \end{aligned}$$

Gemäß (6.17) ist

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

Addition von (9.26) und (9.27) ergibt

$$F - F_0 = (\Delta F)_{T,V,n_i} = (p' - p'')_0 \delta V' + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0' + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0''\right] \delta V'^2 > 0$$

Im GG (0) ist $p' = p''$ $\longrightarrow$ $\big[\ldots\big] = 0$

Da beide Teilsysteme beliebig vertauschbar sind, muß für jedes Teilsystem gelten:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0 > 0 \qquad (T, n_i = const) \tag{9.28}$$

da $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p$ folgt für mechanische Stabilität:

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} < 0} \tag{9.29}$$

Wir betrachten hierzu eine Van der Waals–Isotherme im $p, V$–Diagramm, Abb. 9.3.4

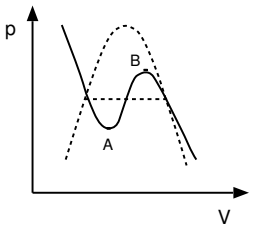



Abbildung 9.3.4: Van der Waals–Isotherme

Zwischen A und B gilt $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$ $\longrightarrow$ instabil

Thermodynamische Zustände zwischen A und B können somit nicht existieren.

b) thermische Stabilität

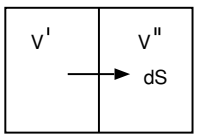



Abbildung 9.3.5: Modellvorstellung zur thermischen Stabilität

NB: $V', V'' = \text{const.}$
$n_i', n_i'' = \text{const.}$

reversible Verschiebung aus GG: $S' + S'' = S = const.$

$$\delta S' = -\delta S''$$

Wahl der Potentialfunktion: $U(S, V)$

Analoger Rechengang zu a) führt auf

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 > 0 \quad (V, n_i = const) \tag{9.30}$$

mit $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} = T$ folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n_i} > 0 \quad \text{thermische Stabilität} \tag{9.31}$$

Bei isochorer Wärmezufuhr muß die Temperatur ansteigen.

$$\begin{aligned} dU &= TdS - p\underbrace{dV}_{=0} + \sum_i \mu_i \underbrace{dn_i}_{=0} \\ \hookrightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,n_i} \quad \longrightarrow \quad \text{Div. durch } n \\ \bar{C}_V &= T\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\right)_{V,x_i} \end{aligned}$$

mit (9.31) folgt:

$$\bar{C}_V > 0 \tag{9.32}$$

c) <u>Stabilität hinsichtlich Stoffaustausch</u>

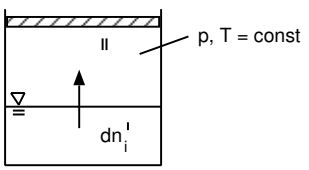



Abbildung 9.3.6: Modellvorstellung zur Stabilität hinsichtlich Stoffaustausch

$$\begin{aligned} n_i &= n_i' + n_i'' \\ \delta n_i' &= -\delta n_i'' \end{aligned}$$

Man wählt als Potentialfunktion $G(T,p)$.

Eine analoge Herleitung wie in a) führt auf

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_0 > 0 \qquad T,p = const \tag{9.33}$$

wegen $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i$ gilt somit

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} > 0} \tag{9.34}$$

Stabilität hinsichtlich Stoffaustausch:
Materiezufuhr ($dn_i > 0$) muß bei $p,T = const$ mit einem Anstieg von $\mu_i$ verbunden sein!

Metastabiles Verhalten

Abbildung 9.3.7: Metastabilität. Mechanisches Analogon.

Ein metastabiles System ist stabil bei kleinen Auslenkungen aus dem Gleichgewicht. Bei endlichen Auslenkungen erfolgt ein Übergang zum stabilen GG. Das metastabile GG hat im thermodynamischen Sinne (Gl. (9.21) - (9.25)) keine selbständige Bedeutung, d. h. metastabile Systeme sind im Rahmen dieser Theorie stabil. Der Sachverhalt ist besser mit dem Begriff "Hemmung" beschrieben.

Beispiele: unterkühlte Flüssigkeit / übersättigter Dampf

# Kapitel 10

# Die Gibbssche Phasenregel

Wir betrachten ein heterogenes System aus K Komponenten und P Phasen. Wir untersuchen die Frage, wieviele Zustandsgrößen geändert werden können, d. h. wie groß die Zahl der frei beweglichen Variablen ("Freiheitsgrade") ist, wenn das ursprünglich vorhandene heterogene Gleichgewicht erhalten bleibt (Zahl der Phasen P = const.).

Das System läßt sich durch folgende Variablen beschreiben

$$\left.\begin{array}{ll} T, p & x_1^{(1)}, \ldots, x_{K-1}^{(1)} \\ & \\ & x_1^{(P)}, x_2^{(P)}, \ldots, x_{K-1}^{(P)} \end{array}\right\} \underbrace{P(K-1)+2}_{\text{intensive Variablen}}$$

Durch die Gleichgewichtsbedingungen (9.11) sind (P-1) K Variablen festgelegt.

$$\left.\begin{array}{ll} \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} & \\ & i = 1 \ldots K \\ \mu_i^{(P-1)} = \mu_i^{(P)} & \end{array}\right\} \underbrace{(P-1)K}_{\text{Gleichungen}}$$

Die Zahl der Freiheitsgrade ergibt sich zu

$$Z_f = P(K-1) + 2 - (P_1)K$$

$$Z_f = K + 2 - P \tag{10.1}$$

mit $Z_f$ = Zahl der Freiheitsgrade = frei wählbare intensive Variable
$K$ = Zahl der Komponenten
$P$ = Zahl der Phasen

Beispiele:

a) Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht eines reinen Stoffes
$K = 1;\ P = 2 \rightarrow Z_f = 1$
d. h. bei freier Wahl der Temperatur T liegt der Druck stets fest.
$p(T)$ = Dampfdruckkurve

b) Dampf-Flüssigkeits-Feststoffgleichgewicht eines reinen Stoffes
$K = 1;\ P = 3 \rightarrow Z_f = 0$
Es kann kein Parameter frei gewählt werden. Das Gleichgewicht existiert nur in einem festen Punkt, dem Tripelpunkt (Wasser: 273,16 K; 0,0061 bar).

c) Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht eines Dreistoffsystems.
Wieviel Phasen können maximal koexistieren?
$Z_f = 0;\ K = 3 \rightarrow P = 5$

# Kapitel 11

# Das chemische Potential von Fluiden

Generelles Vorgehen beim Aufbau von Zustandsgleichungen für das chemische Potential:

a) Festlegung eines sinnvollen Bezugszustandes (Bezugsdruck, Bezugskonzentration) am Rande eines Zustandsgebietes bei der Systemtemperatur T . Es gibt drei thermodynamische Bezugszustände

- ideales Gas
- reiner realer Stoff
- ideal verdünnte Lösung

b) Integration bzw. Berechnung bis zu den aktuellen Systemparametern $(p_i, x_i)$ längs $T = const.$ unter idealisierenden Annahmen, um eine möglichst einfache Struktur der Zustandsgleichung zu erhalten. Idealisierende Annahmen sind z. B. die Annahme eines idealen Gases bzw. einer idealen Gasmischung oder die Annahme einer idealen Vermischung (keine unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten).

c) Korrektur der idealisierenden Annahmen mit Hilfe von Korrekturfaktoren. Diese beinhalten das Realverhalten eines Gemisches.

Erinnerung: Nomenklatur bei Reinstoff- und Gemischgrößen
Zustandsgrößen eines reinen Stoffes werden mit 0i indiziert. Dabei wird im Falle molarer Größen bei der Indizierung mit 0i auf eine zusätzliche Kennzeichnung mit Querstrich verzichtet. Der alleinige Index i kennzeichnet dagegen stets eine Zustandsgröße des Stoffes i im Gemisch.
Nicht indizierte Größen kennzeichnen Gesamtsysteme (Mischphasen).
Am Beispiel der freien Enthalpie des chemischen Potentials und des Volumens wird dies wie folgt gezeigt:

| | | |
|---|---|---|
| $G$ | = gesamte freie Enthalpie einer Phase | $kJ$ |
| $\overline{G} = \frac{G}{n}$ | = gesamte molare freie Enthalpie einer Mischphase | $\frac{kJ}{kmol}$ |
| $G_{0i} \equiv \overline{G}_{0i}$ | = molare freie Enthalpie eines reinen Stoffes | $\frac{kJ}{kmol}$ |
| $g_{0i}$ | = spezifische freie Enthalpie eines reinen Stoffes | $\frac{kJ}{kg}$ |
| $\mu_i$ | = chemisches Potential eines Stoffes i in einer Mischung | $\frac{kJ}{kmol}$ |
| $\mu_{0i}$ | = chemisches Potential eines reinen Stoffes i | $\frac{kJ}{kmol}$ |
| $\overline{V} = \frac{V}{n}$ | = gesamtes molares Volumen einer Mischphase | $\frac{m^3}{kmol}$ |
| $V_{0i} \equiv \overline{V}_{0i}$ | = molares Volumen einer reinen Komponente i | $\frac{m^3}{kmol}$ |
| $V_i$ | = partielles molares Volumen (Mischungsgröße) | |

## 11.1 Das chemische Potential reiner Stoffe

Für einen reinen Stoff i gilt gemäß (6.8) bei $n_i = n$:

$$\mu_{0i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \equiv G_{0i} \tag{11.1}$$

Das chemische Potential eines reinen Stoffes ist gleich der molaren freien Enthalpie $\overline{G}(T,p)$, die jetzt zur Unterscheidung von Reinstoff- und Gemischgrößen mit 0i indiziert wird.
Nach (6.4) gilt für $dT = 0, dn = 0$

$$dG_{0i} = d\mu_{0i} = V_{0i}\, dp \qquad \text{bei T = const.} \tag{11.2}$$

Als Bezugszustand bei Systemtemperatur T wird ein Bezugsdruck $p^+(p^+ \to 0)$ gewählt, bei dem der Stoff i praktisch als ideales Gas vorliegt.

$$\mu_{0i}(p,T) = \mu_{0i}(p^+,T) + \int_{p^+}^{p} V_{0i}\, dp \tag{11.3}$$

mit $\mu_{0i}(p^+,T)$ = Bezugspotential bei einem Druck $p^+$

Idealisierende Annahme bei der Integration von $p^+$ zum Systemdruck p ist die Annahme eines idealen Gases.

$$V_{0i} = \frac{\mathbf{R}T}{p}$$

Einsetzen in Gl. (11.3) ergibt nach Integration das chemische Potential eines reinen idealen Gases:

$$\mu_{0i}(p,T) = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{p}{p^+} \tag{11.4}$$

Die Annahme eines idealen Gases in (11.4) wird nun zur Berechnung des chemischen Potentials eines realen Fluids mit einem Faktor $\varphi$ = Fugazitätskoeffizient korrigiert.

$$\boxed{\mu_{0i}(p,T) = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_{0i} p}{p^+} = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_{0i}}{p^+}} \tag{11.5}$$

Man bezeichnet die Größe $\varphi_{0i}p$ als Fugazität eines reinen Stoffes i.

$$f_{0i}(p,T) = \varphi_{0i} p \tag{11.6}$$

Vergleich von (11.3) mit (11.5) ergibt eine Berechnungsformel für den Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{0i}$.

$$\ln \varphi_{0i} = \int_{p^+}^{p} \left( \frac{V_{0i}}{\mathbf{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp \tag{11.7}$$

Kennt man nun eine Zustandsgleichung $V_{0i}(p,T)$, die im gesamten Zustandsgebiet gilt (z. B. Van der Waals, Redlich-Kwong, etc.), so ist man in der Lage, $\mu_{0i}$ sowohl im Gas, als auch in der flüssigen Phase mit (11.5) und (11.6) zu berechnen. Die Verwendung kubischer Zustandsgleichungen ist sinnvoll bei hohen Drücken.

In der Regel sind aber diese Zustandsgleichungen, insbesondere bei niedrigen Drücken, also hohen Dichteunterschieden zwischen Gasphase und flüssiger Phase zu ungenau, so daß man zur Berechnung des chemischen Potentials einer flüssigen Phase $\mu_{0i}^L$ einen anderen Weg einschlagen muß. Dies sei am nachfolgenden p-V-T-Diagramm erläutert (Abb. 11.1.1).

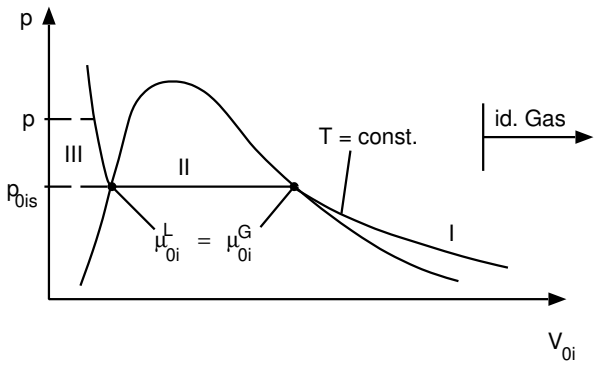



Abbildung 11.1.1: p-V-T-Diagramm

Man berechnet zunächst das Potential $\mu_{0i}^G(p_{0is},T)$ der Gasphase im Sättigungszustand mit der Gl. (11.5) (Schritt I in Abb. 11.1.1).

$$\mu_{0i}^G(p_{0is},T) = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_{0is} p_{0is}}{p^+} \tag{11.8}$$

Für den reinen Stoff gilt die Phasengleichgewichtsbedingung gemäß Gl. (11.5) (II)

$$\mu_{0i}^G(p_{0is},T) = \mu_{0i}^L(p_{0is},T) \tag{11.9}$$

Im Flüssigkeitsgebiet (III) wird nun gemäß Gl. (11.2) von $p_{0is}$ bis p integriert.

$$\mu_{0i}^L(p,T) = \mu_{0i}^L(p_{0is},T) + \int_{p_{0is}}^{p} V_{0i}^L \, dp \tag{11.10}$$

Der neue zweckmäßige Bezugszustand für die flüssige Phase ist somit der Sättigungszustand bei Systemtemperatur, also der Druck $p_{0is}(T)$. Dieser neue Bezugszustand kann mit (11.8) und (11.9) wieder auf den ursprünglichen Bezugszustand mit dem Druck $p^+$ zurückgeführt werden.

$$\mu_{0i}^L(p,T) = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_{0is} p_{0is}}{p^+} + \int_{p_{0is}}^{p} V_{0i}^L \, dp \tag{11.11}$$

Wünschenswert ist allerdings eine Form von Gl. (11.11), die formal der Form von Gl. (11.5) mit $f_{0i}(p,T) = \varphi_{0i} p$ entspricht.

$$\mu_{0i}^L(p,T) = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_{0i}^L}{p^+} \tag{11.12}$$

Vergleich von (11.12) mit (11.11) liefert nach Umformen

$$\boxed{f_{0i}^L = p_{0is}\, \varphi_{0is} \exp \int_{p_{0is}}^{p} \left( \frac{V_{0i}^L}{\mathbf{R}T} \right) dp} \tag{11.13}$$

Die Exponentialfunktion in Gl. (11.13) nennt man Poynting-Korrektur. Sie spielt praktisch nur bei hohen Drücken eine nennenswerte Rolle . Mit der Phasengleichgewichtsbedingung $\mu_{0i}^L = \mu_{0i}^G$ und den Gleichungen (11.12) und (11.13) folgt:

$$f_{0i}^L = f_{0i}^G \tag{11.14}$$

Einsetzen von (11.13) und (11.6) ($f_{0i}^G = \varphi_{0i}\, p$) ergibt mit $p = p_{0is},\ \varphi = \varphi_{0is}$

$$\varphi_{0is}\, p = p_{0is}(T)\, \varphi_{0is} \quad \text{,d. h.}$$

$$p = p_{0is}(T)$$

Dampfdruckkurve eines reinen Stoffes

## 11.2 Das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung

A. Bezugszustände: reine Komponente i und ideales Gas
Ausgehend von Gl. (11.4) betrachtet man zunächst ein Gemisch idealer Gase. Eine Komponente i besitzt im Gemisch den Partialdruck $p_i = y_i\, p$. Damit erhält man das chemische Potential eines idealen Gases in einer Mischung.

$$\mu_i = \mu_{0i}(p^+,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{p_i}{p^+} \tag{11.15}$$

Zur Berücksichtigung des realen Stoffverhaltens wird ein Korrekturfaktor für den Partialdruck, der Fugazitätskoeffizient $\varphi_i(T, p, x_1 \dots x_{K-1})$ eingeführt, bzw. man schreibt:

$$f_i(T, p, x_1 \dots x_{K-1}) = \varphi_i \, p_i = \varphi_i \, y_i \, p \tag{11.16}$$

und erhält die allgemeine Gleichung für das chemische Potential realer Fluide, die prinzipiell für das ganze Zustandsgebiet gilt und deren Bezugszustand das ideale Gas bei $p^+, T$ ist.

$$\boxed{\mu_i(p, T, x_1 \dots x_{K-1}) = \mu_{0i}(p^+, T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{f_i}{p^+}} \tag{11.17}$$

Setzt man (11.17) in die Bedingung für das Phasengleichgewicht $\mu_i^L = \mu_i^G$ ein, erhält man als neue Form der Gleichgewichtsbedingung

$$\boxed{f_i^G = f_i^L} \tag{11.18}$$

Die Gleichung (11.18) ist die neue allgemein gültige Basis zur Berechnung von Phasengleichgewichten. Das Ziel der folgenden Ausführungen ist es, Ausdrücke abzuleiten, die es erlauben die Größen $f_i^L$ und $f_i^G$ aus bekannten bzw. experimentell zugänglichen Größen zu berechnen.

Zunächst soll aber noch die Ausgangsgleichung (11.17) in eine andere Form überführt werden , d. h. auf einen für die flüssige Phase zweckmäßigeren Bezugszustand umgeschrieben werden.

Mit Gl. (11.12) kann man das Bezugspotential in (11.17) eliminieren und erhält eine Gleichung für $\mu_i$, deren Bezugszustand der reine reale Stoff bei p,T ist.

$$\boxed{\mu_i = \mu_{0i}(p, T) + \mathbf{R}T \, \ln a_i} \tag{11.19}$$

mit

$$\boxed{a_i = \frac{f_i}{f_{0i}}} \tag{11.20}$$

Aktivität

Allgemeine Gleichgewichtsberechnung mit Fugazitäten:
Gemäß (11.16) schreibt man für die Fugazität einer Komponente i in der Gasphase:

$$\boxed{f_i^G = \varphi_i \, y_i \, p} \tag{11.21}$$

Für die flüssige Phase gilt die zu Beginn des Abschnitts 11 beschriebene typische Vorgehensweise:
Bezugszustand ist die reine reale Komponente i, deren Fugazität durch die Größe $f_{0i}^L(p,T)$ charakterisiert wird. In der Mischung liegt diese Komponente nun aber nur mit einem Molanteil $x_i < 1$ vor .

Unter Annahme einer idealen Vermischung, d. h. daß beim Vermischen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Sorte i identisch sind mit den Wechselwirkungen zwischen allen anderen Molekülsorten gilt:

$$f_i^L = x_i \, f_{0i}^L \tag{11.22}$$

Da jedoch bei realen Systemen unterschiedliche Wechselwirkungen vorliegen, wird dies wieder mit einer Korrekturfunktion berücksichtigt, die man Aktivitätskoeffizient $\gamma_i$ nennt.

$$\boxed{f_i^L = \gamma_i \, x_i \, f_{0i}^L(p,T)} \tag{11.23}$$

$$\gamma_i = \gamma_i(p, T, x_1 \ldots x_{K-1}) \quad \text{Aktivitätskoeffizient} \tag{11.24}$$

Die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten spielt in der Praxis oft keine Rolle und wird im allgemeinen vernachlässigt. Deshalb schreibt man oft nur $\gamma_i = \gamma_i(T, x_1 \ldots x_{K-1})$.

Aus Gl. (11.20) folgt:

$$\boxed{a_i = x_i \, \gamma_i = \frac{f_i}{f_{0i}}} \tag{11.25}$$

und mit (11.13)

$$f_i^L = \gamma_i \, x_i \, p_{0is} \, \varphi_{0is} \, \exp \int_{p_{0is}}^{p} \frac{V_{0i}^L}{\mathbf{R}T} \, dp \tag{11.26}$$

Fugazität einer Komponente i in der flüssigen Phase. Bezugszustand: reiner realer Stoff

Für reine Stoffe gilt

$$x_i \to 1, \quad \gamma_i \to 1 \quad \text{bzw. } a_i \to 1 \tag{11.27}$$

B. Bezugszustand ideal verdünnte Lösung
Die Wahl eines reinen Stoffes bei p,T des Gemisches als Bezugszustand, wie in Gl. (11.23) ist dann nicht sinnvoll, wenn bei p,T des Gemisches der reine Stoff i nicht in flüssiger Form vorliegt (z. B. als Gas oder Feststoff). Man wählt dann den Bezugszustand einer ideal verdünnten Lösung:

Definition der ideal verdünnten Lösung:

$$\begin{aligned} x_1 &\to 1 \quad \text{Index 1 = Lösungsmittel (LM)} \\ x_k &\to 0 \quad k = 2 \ldots K \\ \text{bzw.} \quad & \textstyle\sum_2^K x_k \to 0 \end{aligned} \tag{11.28}$$

In einer ideal verdünnten Lösung nimmt der in Gl. (11.23) definierte Aktivitätskoeffizient einen Wert an, der nur noch von der Temperatur abhängt. Warum?
Wenn $x_1 \to 1$ liegt Stoff 1 praktisch als reiner Stoff vor, d. h. das LM steht bei T unter seinem Dampfdruck $p_{0is}(T)$, d. h. zwischen T und p existiert ein eindeutiger Zusammenhang.

$$\lim_{x_i \to 0, x_1 \to 1} \gamma_i = \gamma_i^\infty(T) \tag{11.29}$$

$\gamma^\infty$ nennt man Grenzaktivitätskoeffizient oder Aktivitätskoeffizient bei idealer ("unendlicher") Verdünnung. $\gamma_i^\infty$ ist wohl unabhängig von der Konzentration, trotzdem aber eine gemischspezifische Größe.

Beispiele für $\gamma_i^\infty$ bei $25\,^oC$ (Wasser (1) - Ethanol (2)):

$$\begin{aligned} \gamma_1^\infty &= 2,61 \;\; ; \;\; x_1 \;\; \rightarrow \;\; 0 \\ \gamma_2^\infty &= 4,31 \;\; ; \;\; x_2 \;\; \rightarrow \;\; 0 \end{aligned}$$

Man führt nun einen rationellen Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i^r$ ein, der formal wie folgt definiert werden kann:

$$\gamma_i^r = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \tag{11.30}$$

Diese Definition ist in dem Falle, daß der gelöste Stoff i bei p,T der Mischung nicht als Flüssigkeit vorliegt, nur eine formale Definition.
Eine Gleichung für $\mu_i$ mit dem Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung erhält man ausgehend von Gl. (11.19)

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{0i} + \mathbf{R}T \ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \gamma_i^\infty x_i \\ \rightarrow \mu_i &= \mu_{0i} + \mathbf{R}T \ln \gamma_i^\infty + \mathbf{R}T \ln \gamma_i^r x_i = \mu_i^\infty + \mathbf{R}T \ln \gamma_i^r x_i \end{aligned}$$

Die exakte Definition des Bezugspotentials $\mu_i^\infty$ lautet:

$$\boxed{\lim_{x_i \rightarrow 0, x_1 \rightarrow 1} (\mu_i - \mathbf{R}T \ln x_i) = \mu_i^\infty(p,T)} \tag{11.31}$$

$$\boxed{\mu_i^\infty = \text{Bezugspotential bei idealer Verdünnung}}$$

Formal, d. h. wenn i bei T,p als Flüssigkeit existent ist, gilt:

$$\mu_i^\infty = \mu_{0i} + \mathbf{R}T \ln \gamma_i^\infty(T) \tag{11.32}$$

Umschreiben von Gl. (11.19) auf den Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung ergibt demnach:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^\infty(T,p) + \mathbf{R}T \ln a_i^r} \tag{11.33}$$

$a_i^r$ = rationelle Aktivität

$$a_i^r = \gamma_i^r \, x_i \tag{11.34}$$

$$\lim_{x_i \to 0, x_1 \to 1} \gamma_i^r \to 1 \tag{11.35}$$

Gl. (11.34) wird bei Lösungen von Feststoffen oder Gasen in einer Flüssigkeit benutzt.

Umformulierung von (11.33) auf Molkonzentrationen $c_i$:

$$\mu_i = \mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln x_i \, \gamma_i$$

$$\mu_i = \mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{c_i}{c} \, \gamma_i \, \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_i^\infty} \, \frac{c^\infty}{c^\infty}$$

$$c^\infty \equiv c_1 \quad (\text{für } x_i \to 0, \; x_1 \to 1)$$

$$c \neq c^\infty \; ! \quad (c \text{ bei } x_i)$$

Umstellen ergibt:

$$\mu_i = \underbrace{\mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{\gamma_i^\infty}{c^\infty}}_{\mu_{c_i}^\infty} + \mathbf{R}T \, \ln \, c_i \, \underbrace{\gamma_i^r \, \frac{c^\infty}{c}}_{\gamma_{c_i}^r}$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_{c_i}^\infty(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln a_{c_i}^r} \tag{11.36}$$

$$a_{c_i}^r = c_i \, \gamma_{c_i}^r = \text{ praktische Aktivität} \tag{11.37}$$

$$\boxed{\gamma_{c_i}^r = \gamma_i^r \, \frac{c^\infty}{c}} \quad [-] \tag{11.38}$$

Achtung: Die praktische Aktivität $a_{c_i}^r$ ist dimensionsbehaftet $[\frac{mol}{l}]$. Ebenso $\mu_{c_i}^\infty$ !

Wasser: $c^\infty \equiv c_1 = 55,56 \, \frac{mol}{l}$

Bei verdünnten Lösungen gilt in guter Näherung $c^\infty \approx c$

$$\rightarrow \gamma_i^r \approx \gamma_{c_i}^r \tag{11.39}$$

Umformulierung auf Molbeladung $\tilde{m}_i \equiv [i]$ in $\frac{mol}{kg\,W}$ (Molalität):

$$\mu_i = \mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \ln x_i \gamma_i$$

$$\mu_i = \mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \ln \tilde{m}_i \gamma_i \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_i^\infty} \frac{M_1}{1 + \sum_2^K \tilde{m}_j M_1}$$

$$\mu_i = \underbrace{\mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \ln \gamma_i^\infty M_1}_{\mu_{\tilde{m}_i}^\infty} + \mathbf{R}T \ln \tilde{m}_i \underbrace{\gamma_i^r \frac{1}{1 + \sum_2^K \tilde{m}_j M_1}}_{\gamma_{\tilde{m}_i}^r}$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_{\tilde{m}_i}^\infty + \mathbf{R}T \ln a_{\tilde{m}_i}^r} \tag{11.40}$$

$$\boxed{a_{m_i}^r = \tilde{m}_i \gamma_{\tilde{m}_i}^r} \tag{11.41}$$

praktische Aktivität

$$\boxed{\gamma_{\tilde{m}_i}^r = \gamma_i^r \frac{1}{1 + \sum_2^K \tilde{m}_j M_1}}$$

$M_1 = 18 \frac{kg}{kmol}$ bei Wasser

$$\frac{1}{1 + \sum \tilde{m}_j M_1} = \frac{1}{1 + \frac{1}{n_1} \sum_2^K n_j} = \frac{n_1}{n_1 + \sum_2^K n_j} = \frac{n_1}{n} = x_1$$

mit $\qquad \tilde{m}_j M_1 = \frac{n_j}{m_1} \frac{m_1}{n_1} = \frac{n_j}{n_1}$

$$\boxed{\gamma^r_{\tilde{m}_i} = \gamma^r_i \, x_1} \tag{11.42}$$

Nur in verdünnten Lösungen gilt ($x_1 \to 1$):

$$\gamma^r_{\tilde{m}_i} \approx \gamma^r_{c_i} \approx \gamma^r_i \tag{11.43}$$

Fugazität einer Flüssigkeit, Bezugszustand ideal verdünnte Lösung

Formale Definition analog (11.23) ($f^L_i = \gamma_i \, x_i \, f^L_{0i}(p,T)$):

$$\boxed{f^L_i = x_i \, \gamma^r_i \, f^\infty_i(p,T)} \tag{11.44}$$

$f^\infty_i(p,T)$ ist allgemein eine Funktion von p und T, z. B. kann eine ideal verdünnte Lösung mit Inertgas überschichtet sein, Abb. 11.2.1.

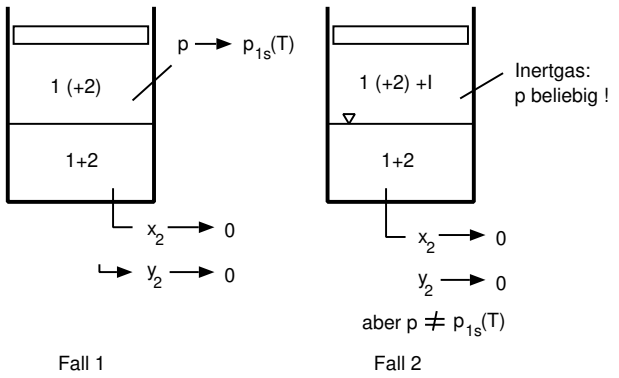



Abbildung 11.2.1: Ideal verdünnte Lösung mit und ohne Inertgas

Definition (nach Prausnitz):

$$\boxed{\lim_{x_i \to 0, x_1 \to 1} \left( \frac{f^L_i}{x_i} \right)^{(p_{01s})} = H^{(p_{01s})}_{px_{i1}}} \tag{11.45}$$

= Henry-Koeffizient des gelöstenStoffes i im Lösungsmittel 1 bezogen auf die Konzentrationsmaße Partialdruck (Index p) in der Gasphase und Molanteil x in der flüssigen Phase (Index x).

Definition (11.45) entspricht der neuen Konvention in der Mischphasenthermodynamik. Der Henry-Koeffizient wird, wie auch $\gamma_i^\infty$, für den Fall gemessen bzw. bestimmt, in dem das Lösungsmittel 1 unter seinem Dampfdruck vorliegt: $p \to p_{0is}$.
Somit sind die Henry-Koeffizienten prinzipiell unabhängig von der Konzentration und dem Druck.

Aber Vorsicht: Es existieren in der Literatur eine Reihe anderer Definitionen!

Mit (11.45) gilt also

$$H_{px_{i1}}^{(p_{0is})} = f_i^\infty(p_{0is}, T)$$

Im Weiteren wollen wir den Henry-Koeffizienten vereinfacht schreiben:

$$H_{px_{i1}}^{(p_{01s})} = H_{px_i}$$

Oft wird auch noch auf den Index i verzichtet und man schreibt einfach $H_{px}$.

Nun zur Druckabhängigkeit von$f_i^\infty(p,T)$, die z. B. dann eine Rolle spielt, wenn ein Inertgas anwesend ist. Wir gehen von der allgemein gültigen Gleichung für das chemische Potential aus:

$$\mu_i = \mu_{0i}(p^+, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_i}{p^+} \tag{11.46}$$

Mit Gleichung (8.5)

$$\left.\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right|_{T,n_i} = V_i \quad \text{partielles molares Volumen}$$

und Differentiation von (11.46) ergibt sich

$$V_i = \mathbf{R}T \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} \tag{11.47}$$

Der Grenzübergang zur ideal verdünnten Lösung ($x_i \to 0,\ x_1 \to 1$) liefert

$$V_i^\infty = \mathbf{R}T \left(\frac{\partial \ln f_i^\infty(p,T)}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_i^\infty(p,T) \tag{11.48}$$

$$= \text{partielles molares Volumen bei idealer Verdünnung}$$

und somit

$$f_i^\infty(p,T) = f_i^\infty(p_{01s},T) \exp \int_{p_{01s}}^{p} \frac{V_i^\infty(p,T)}{\mathbf{R}T}\, dp$$

bzw.

$$f_i^{\infty}(p,T) = H_{px_i} \exp \int_{p_{01s}}^{p} \frac{V_i^{\infty}(p,T)}{\mathbf{R}T}\, dp \tag{11.49}$$

Eingesetzt in (11.44) folgt:

$$f_i^{L} = x_i\, \gamma_i^{r}\, H_{px_i}(T) \exp \int_{p_{01s}}^{p} \frac{V_i^{\infty}}{\mathbf{R}T}\, dp \tag{11.50}$$

= Fugazität der Komponente i in der Flüssigkeit, Bezugszustand ideal verdünnte Lösung.

Merke: Für ein K-Komponentengemisch existieren bezogen auf ein Lösungsmittel 1 immer K-1 Henry-Koeffizienten. Diese werden in der Regel aus Messungen der binären Randsysteme i-1 bestimmt, wobei $p = p_{01s}$ ist.

Die Poynting-Korrektur $\exp \int \ldots$ ist bei niedrigen Drücken vernachlässigbar.
Betrachtet man die flüssige Phase als inkompressibel $V_i^{\infty} \neq f(p)$ folgt

$$f_i^{L} = x_i\, \gamma_i^{r}\, H_{px_i}(T) \exp \frac{V_i^{\infty}(p - p_{01s})}{\mathbf{R}T} \tag{11.51}$$

Bei Verwendung der Molalität $\tilde{m}_i$ als Konzentrationsmaß kann man schreiben

$$f_i^{L} = \tilde{m}_i\, \gamma_{\tilde{m}_i}^{r}\, H_{p\tilde{m}_i}(T) \exp \int_{p_{01s}}^{p} \frac{V_i^{\infty}}{\mathbf{R}T}\, dp \tag{11.52}$$

# Kapitel 12

# Lösungsgleichgewichte von Feststoffen

Die Auflösung von Feststoffen in Flüssigkeiten führt zu einer Verschiebung des Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichts des reinen Lösungsmittels. Der Berechnung liegen folgende Annahmen zugrunde:

- Dampfphase ist reines Lösungsmittel
- Flüssigkeit enthält den vollständig aufgelösten Feststoff

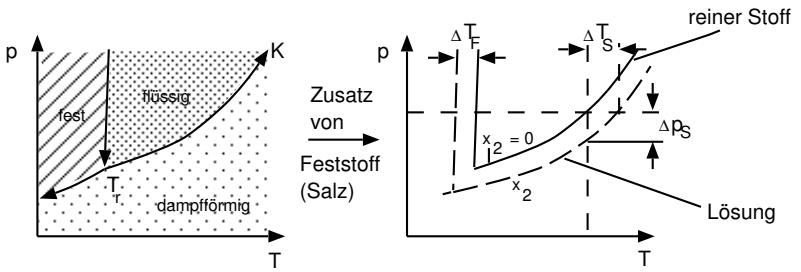



Abbildung 12.0.1: Phasendiagramm eines reinen Stoffes

In Abb. 12.0.1 ist links ein Dampfdruckdiagramm eines reinen Stoffes mit Dampfdruck-, Schmelzdruck- und Sublimationsdruckkurve skizziert. Im Diagramm rechts daneben ist gezeigt, wie sich die Kurven verschieben, wenn man dem Stoff (z. B. Wasser) einen zweiten Stoff mit geringem Dampdruck (z. B. Salz, Molanteil $x_2$) beimengt. Aus dem Diagramm kann man drei Erscheinungen ablesen, die man beim Experimentieren mit Lösungen beobachtet.

a) Bei konstant gehaltener Temperatur eine Dampfdruckerniedrigung gegenüber dem reinen Stoff, die **isotherme Dampfdruckerniedrigung** $\Delta p_S$

b) bei konstant gehaltenem Druck eine Siedepunktserhöhung, die **isobare Siedepunktserhöhung** $\Delta T_S$

c) bei konstant gehaltenem Druck eine Gefrierpunktserniedrigung, die **isobare Gefrierpunktserniedrigung** $\Delta T_F$ (die Druckabhängigkeit der Gefrierpunktserniedrigung ist gering)

Eine weitere Erscheinung, die man bei Lösungen beobachten kann, ist

d) der **osmotische Druck**

Wenn die betrachtete Lösung stark verdünnt ist, hängen diese Erscheinungen quantitativ von der **Zahl der gelösten Teilchen**, nicht von ihrer Art ab.

Im folgenden wird das **Lösungsmittel** (LM) mit dem Index "1", der **gelöste Stoff** mit Index "2" bezeichnet. Es seien $n_2$ Mole (z.B. des Salzes $\mathrm{NaCl}$) gelöst. Ein Bruchteil $\alpha = n_\alpha/n_2$ der Mole dissoziiert in Ionen, wobei aus einem Molekül $\delta$ Ionen entstehen (Beispiel: $\mathrm{NaCl} \rightarrow \mathrm{Na^+ + Cl^-} : \delta = 2$). Insgesamt entstehen

$$n_2 i = n_2[\alpha(\delta - 1) + 1] \tag{12.1}$$

Mole.
Ableitung von Gl. (12.1)

$$\begin{array}{ccc} n_2 & \rightarrow & n_\alpha + (n - n_\alpha) \\ & & \text{diss} \downarrow \\ & & \delta\, n_\alpha \end{array}$$

Mit $\alpha = \frac{n_\alpha}{n_2}$(= dissoziierter Bruchteil) folgt

$$i = \frac{\delta n_\alpha + (n_2 - n_\alpha)}{n_2} = \delta\alpha + 1 - \alpha$$

$$i = \alpha(\delta - 1) + 1$$

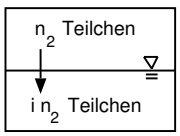



Abbildung 12.0.2: Auflösen dissoziierender Stoffe

Die angegebenen Erscheinungen kann man mit Hilfe der Theorie der verdünnten Lösungen beschreiben. In dieser Theorie wird angenommen, daß der Dampfdruck des gelösten Stoffes gegenüber dem Dampfdruck des Lösungsmittel vernachlässigt werden darf. Ferner wird für die Dampfphase die Gültigkeit der Gesetze des idealen Gases vorausgesetzt. Die Formeln sind umso genauer, je geringer die Konzentration des gelösten Stoffes im Lösungsmittel ist und je niedriger der Druck ist.

a) **isotherme Dampfdruckerniedrigung**

Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampfphase für Komponente 1 (Lösungsmittel)

$$\mu_1^G = \mu_1^L$$

$$\mu_1^L = \mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T \ln a_1 \qquad (11.19)$$

In der Gasphase befindet sich nur die reine Komponente 1.

$$\mu_1^G = \mu_{01}^G(p,T)$$

Einsetzen in die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\mu_{01}^G(p,T) = \mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T\ln a_1 \tag{12.2}$$

Es soll die Änderung des Drucks $p$ bei Temperatur $T$ errechnet werden, wenn ein Stoff 2 in 1 gelöst wird (isotherme Dampfdruckerniedrigung). Für $\underline{T = const}$ gilt:

$$d\mu_{01}^G(p,T) = d\mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T d\ln a_1 \tag{12.3}$$

Mit (11.2): $d\mu_{01} = V_{01}dp$ folgt

$$(V_{01}^G - V_{01}^L)dp = \mathbf{R}T d\ln a_1$$

Bei normalen Drücken gilt: $V_{01}^G >> V_{01}^L$. Unter Annahme einer idealen Gasphase

$$V_{01}^G = \frac{\mathbf{R}T}{p}$$

folgt dann

$$\frac{1}{p}dp = d\ln p = dlna_1$$

Integration von $a_1 = 1$ (also $x_1 = 1$ und $p = p_{01S}$) bis zu aktuellem Zustand ergibt

$$\ln\frac{p}{p_{01S}} = \ln a_1 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{p}{p_{01S}} = a_1 \tag{12.4}$$

Es gilt $a_1 = x_1\gamma_1$
Da nicht $n_2$ Teilchen gelöst sind, sondern $in_2$ gilt

$$1 - x_1 = ix_2$$

Für $x_1 \to 1$ (stark verdünnte Lösungen) kann man schreiben ($\gamma_1 \to 1$):

$$\frac{\Delta p}{p_{01S}} = ix_2 \tag{12.5}$$

$\Delta p = p_{01S} - p =$ isotherme Dampfdruckerniedrigung

Achtung: $x_2$ bezieht sich immer auf gesamte Menge des gelösten Stoffes, also z.B. $x_{\mathrm{NaCl}}$

b) **isobare Siedepunktserhöhung**

Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampfphase für Komponente 1 (Lösungsmittel) ergibt analog zu Fall a) (12.2)

$$\mu_{01}^G(p,T) = \mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T\ln a_1 \qquad \text{bzw.}$$

$$\frac{\mu_{01}^G}{T} = \frac{\mu_{01}^L}{T} + \mathbf{R}\ln a_1$$

Es soll die Änderung der Temperatur $T$ bei konstantem Druck berechnet werden, wenn ein Stoff 2 in 1 gelöst wird (isobare Siedetemperaturerhöhung)

$$d\left(\frac{\mu_{01}^G}{T}\right)_p = d\left(\frac{\mu_{01}^L}{T}\right)_p + \mathbf{R}d(\ln a_1)_p \tag{12.6}$$

Nach der Gleichung von Gibbs–Helmholtz gilt für einen reinen Stoff

$$d\left(\frac{\mu_{0i}}{T}\right)_p = d\left(\frac{G_{0i}}{T}\right)_p = -\frac{H_{0i}}{T^2}dT$$

Eingesetzt in (12.6) erhält man nach Umformen

$$-\frac{H_{01}^G - H_{01}^L}{T^2}dT = \mathbf{R}d\ln a_1 \tag{12.7}$$

Die Enthalpiedifferenz entspricht näherungsweise der **molaren Verdampfungsenthalpie** $\Delta H_{01V}$ des Lösungsmittels, die der Einfachheit halber nur doppelt indiziert wird: $\Delta H_{01V} \equiv \Delta H_{V1}$. Integration von $a_1 = 1$ ($x_1 = 1$, $\gamma_1 = 1$) und $T_{01S} \equiv T_{1S}$ (Siedetemperatur des reinen Lösungsmittels) bis $T$ und $x_2$ ergibt für $\Delta H_{V1} = const$

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_{V1}\Delta T_S}{\mathbf{R}TT_{1S}} \tag{12.8}$$

$\Delta T_S =$ isobare Siedepunktserhöhung

Mit der Näherung $TT_{1S} \approx T_{1S}^2$ und für verdünnte Lösungen ($x_1 \to 1$, $\gamma_1 \to 1$) mit $\ln a_1 \approx \ln(1 - ix_2) \approx -x_2 i$ folgt

$$\boxed{\Delta T_S = \frac{\mathbf{R}T_{1S}^2}{\Delta H_{V1}}x_2 i} \tag{12.9}$$

$i$ nach Gl. (12.1)

Gl. (12.9) gilt bei Werten $x_2 < 0,05$ bei nicht allzu hohen Siedetemperaturen und ausreichend hohen Werten von $\Delta H_{V1}$.

c) **Isobare Gefrierpunktserniedrigung**

Die Herleitung erfolgt vollkommen analog zu b).

$$\Delta T_F = \frac{\mathbf{R} T_{1F}^2}{\Delta H_{S1}} x_2 i \tag{12.10}$$

$T_{1F}$ = Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels 1
$\Delta H_{S1}$ = Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels 1

d) **Osmotischer Druck**

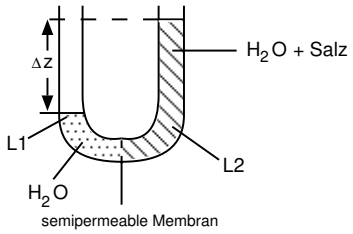



Abbildung 12.0.3: Osmotischer Druck

Osmotischer Druck: $$\Pi = p^{L2} - p^{L1} \tag{12.11}$$

Für das Gleichgewicht zwischen beiden flüssigen Phasen L1 und L2 direkt an der Membran gilt bei der Komponente 1 (Lösungsmittel):

$$\mu_1^{L1} \equiv \mu_{01}(p^{L1}, T) = \mu_1^{L2} \qquad \text{(Gleichgewichtsbedingung)}$$

$$\mu_1^{L2} = \mu_{01}(p^{L2}, T) + \mathbf{R} T \ln a_1$$

$$\mu_{01}(p^{L1}, T) = \mu_{01}(p^{L2}, T) + \mathbf{R} T \ln a_1 \tag{12.12}$$

$\mu_{01}(p^{L1}, T)$, $\mu_{01}(p^{L2}, T)$: Reinstoffgrößen

Bei konstanter Temperatur ($T = const$) gilt gemäß (11.3) $d\mu_{01} = V_{01} dp$

$$\mu_{01}(p^{L1}, T) - \mu_{01}(p^{L2}, T) = -\int_{p^{L1}}^{p^{L2}} V_{01} dp = \mathbf{R} T \ln a_1$$

Für inkompressible Flüssigkeiten ist $V_{01} \approx const$ und es folgt

$$\Pi V_{01} = -\mathbf{R} T \ln a_1 \tag{12.13}$$

Für verdünnte Lösungen gilt mit Gl. (12.1)

$$\ln a_1 \approx \ln(1 - ix_2) \approx -ix_2$$

Damit ergibt sich

$$\Pi = \frac{\mathbf{R}T}{V_{01}} x_2 i \tag{12.14}$$

Hinweis: **Molvolumen $V_{01}$ von Wasser** in $m^3/kmol$ bzw. $l/mol$

$$V_{01} \equiv \bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{m}{\varrho n} = \frac{M}{\varrho} \tag{12.15}$$

Für Wasser ergibt sich mit $\varrho = 1000\, kg/m^3$ und $M = 18\, kg/kmol$

$$\bar{V} = 0,018\, m^3/kmol$$

Anmerkungen zur Herleitung der Dampfdruckerniedrigung und der Siedepunktserhöhung

Bei den Herleitungen wird das chem. Potential des Wassers in der L–Phase wie folgt berechnet:

$$\mu_1^L(p, T, x_1) = \mu_{o1}^L(p, T) + \mathbf{R}T \ln a_1 \tag{12.16}$$

Bei Systembedingungen $p, T$ ist die Dampfphase (reines Wasser)für sich allein betrachtet überhitzt, Abb. 12.0.4.

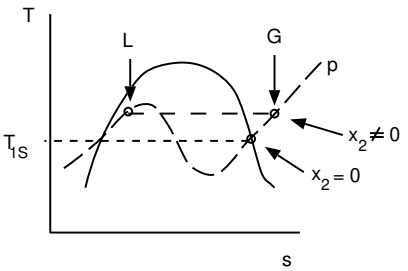



Abbildung 12.0.4: $T$–$s$–Diagramm von Wasser (1): G: Zustand des Dampfes bei $x_2 \neq 0$; L: Hypothetischer Bezugszustand des reinen flüssigen Wassers bei $p, T$.

Der Bezugszustand $\mu_{o1}^L(p, T)$ in Gl. (12.16) ist ein hypothetischer Zustand, Abb. 12.0.4, da Wasser bei $p, T$ nicht als Flüssigkeit vorliegt.
Die Formeln für die isotherme Dampfdruckerniedrigung und die isobare Siedepunktserhöhung wurden basierend auf diesen hypothetischen Bezugszuständen abgeleitet.

Am Beispiel der isothermen Dampfdruckerniedrigung wird im Folgenden ein alternativer Weg aufgezeigt, der diese Inkonsistenz vermeidet.

$$\text{Es gilt generell:} \quad \mu_{oi}^G = \mu_1^L$$

$$\text{bzw.} \quad d\mu_{oi}^G = d\mu_1^L \tag{12.17}$$

Für $T = const$ folgt aus der Gleichung von Gibbs–Duhem:

$$-\bar{V}dp + x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \tag{12.18}$$

Angewandt auf die flüssige Phase (1) - (2)

$$d\mu_1^L = \frac{\bar{V}^L}{x_1}dp - \frac{x_2}{x_1}d\mu_2 \tag{12.19}$$

Für die Komponente (2) verwendet man nun den Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung

$$\mu_2^L = \mu_2^\infty(p,T) + \mathbf{R}T\ln a_2^r \tag{12.20}$$

Für $T = const.$ ergibt sich hieraus

$$d\mu_2^L = V_2^\infty dp + \mathbf{R}T d\ln a_2^r \tag{12.21}$$

Für die Gasphase gilt

$$d\mu_{o1}^G = \bar{V}^G dp \tag{12.22}$$

Einsetzen von (12.21) und (12.22) in (12.19) führt zu

$$\left( \underbrace{\bar{V}^G}_{\mathbf{R}T/p} - \underbrace{\frac{\bar{V}^L}{x_1} + \frac{x_2}{x_1}V_2^\infty}_{<<\bar{V}^G} \right) dp = -\frac{x_2}{x_1}\mathbf{R}T d\ln \gamma_2 x_2 \tag{12.23}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{1}{\gamma_2^r x_2}d(\gamma_2^r x_2) \tag{12.24}$$

Schließlich folgt:

$$\boxed{\frac{dp}{p} = -\frac{1}{x_1\gamma_2^r}d(\gamma_2^r x_2)} \tag{12.25}$$

Für den Fall ausreichender Verdünnung ist $\gamma_2^r \approx 1$.
Mit $x_1 + x_2 = 1$ und $dx_2 = -dx_1$ ergibt sich

$$\frac{dp}{p} = \frac{dx_1}{x_1} \quad \hookrightarrow \quad \ln \frac{p}{p_{o1s}} = \ln \frac{x_1}{1} \tag{12.26}$$

und das bereits in Gl. (12.4) dargestellte Ergebnis

$$\frac{p}{p_{o1s}} = x_1 \tag{12.27}$$

# Kapitel 13

# Dampf–Flüssigkeitsgleichgewichte (VLE)

## 13.1 Allgemeine Beziehungen

Im Gegensatz zu Lösungsgleichgewichten (Kap. 12) soll nun der allgemeine Fall betrachtet werden, in dem alle Stoffe in beiden Phasen vorkommen.
Gemäß Gl. (11.18) gilt die allgemeine Gleichgewichtsbedingung:

$$f_i^G = f_i^L$$

Einsetzen der Ausdrücke für $f_i^G$ (11.21) und $f_i^L$ (11.23) ergibt:

$$\varphi_i \, y_i \, p = \gamma_i \, x_i \, f_{oi}^L(p,T) \tag{13.1}$$

setzt man für $f_{oi}^L$ Gl. (11.13) ein, erhält man die
**allgemeine Gleichung zur Berechnung von Phasengleichgewichten**:
Bezugszustand für die flüssige Phase: reiner realer Stoff.

$$\boxed{\varphi_i \, y_i \, p = \gamma_i \, x_i \, p_{ois} \, \varphi_{ois} \, \exp \int_{p_{ois}}^{p} \left( \frac{V_{oi}^L}{\mathbf{R}T} \right) dp} \tag{13.2}$$

bzw.
$$y_i \, p = \gamma_i \, x_i \, p_{ois} \, \mathbf{F} \tag{13.3}$$

mit
$$\mathbf{F} = \frac{\varphi_{ois}}{\varphi_i} \exp \int_{p_{ois}}^{p} \left( \frac{V_{oi}^L}{\mathbf{R}T} \right) dp$$

Bei nicht allzu hohen Drücken gilt in guter Näherung

$$\mathbf{F} = 1$$

Unter diesen vereinfachenden Annahmen gilt das **verallgemeinerte Raoultsche Gesetz** (Raoult–Dalton):

$$p_i = y_i\, p = \gamma_i\, x_i\, p_{ois}(T) \qquad \begin{array}{l}\text{reale flüssige Phase}\\ \text{ideale Gasphase}\end{array} \tag{13.4}$$

Für **ideale Mischungen** ($\gamma_i = 1$) gilt das originale **Raoultsche Gesetz**

$$p_i = x_i\, p_{ois}(T) \tag{13.5}$$

Der Bezugszustand für das Raoultsche Gesetz ist der reine Stoff i bei Systembedingungen $p$, $T$, d. h. bei $x_i \to 1$ geht $\gamma_i \to 1$ und es folgt $p = p_{ois}(T)$ die Dampfdruckkurve des reinen Stoffes.

Liegt ein Stoff i bei Systembedingungen nicht als Flüssigkeit vor, sondern als Gas oder Feststoff, ist es sinnvoll, als Bezugszustand die ideal verdünnte Lösung zu wählen.
**Für ideal verdünnte Lösungen** (Gl. (11.28)) bei $x_1 \to 1$ (Lösungsmittel); $x_i \to 0$ folgt aus

$$f_i^G = f_i^L$$

mit Gl. (11.45)

$$\boxed{\varphi_i\, y_i\, p = x_i\, \gamma_i^r\, H_{pxi}(T)\, \exp \int_{p_{o1s}}^{p} \frac{V_i^\infty}{\mathbf{R}T} dp} \tag{13.6}$$

**Allgemeine Bedingung zur Berechnung von VLE: Bezugszustand ideal verdünnte Lösung**
Sonderfall: niedriger Druck; ideale Gasphase

$$\boxed{p_i = x_i\, \gamma_i^r\, H_{px}(T)} \tag{13.7}$$

verallgemeinertes Gesetz von Henry

$$H_{px} \equiv H_{pxi1}^{(p_{ois})} \equiv H_{pxi1}$$

Vergleich mit (13.4)

$$\gamma_i\, x_i\, p_{ois}(T) = x_i\, \gamma_i^r\, H_{px}(T) = x_i\, \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}\, H_{px}(T)$$

$$\boxed{H_{px} = \gamma_i^\infty(T) p_{ois}(T)} \tag{13.8}$$

Originales Gestz von Henry für $x_i \to 0;\ x_1 \to 1$

$$\boxed{p_i = H_{px} x_i} \tag{13.9}$$

Merke:
Für Lösungen mit K Komponenten (d. h. 1 = LM, K-1 gelöste Stoffe) existieren K-1 verschiedene Henry–Koeffizienten.

Hinweis:
$H_{px}$ = Henry–Koeffizient. Es ist sinnvoll, den Henry–Koeffizienten so zu kennzeichnen, daß sofort erkennbar ist, auf welche Konzentrationsmaße er bezogen ist. In der Literatur fehlt diese Unterscheidung meist.

1. Index = Konzentrationsmaß Gasphase (hier: Partialdruck → Druck)
2. Index = Konzentrationsmaß Flüssigkeit (hier: Molanteil)

$$y_i = H_{yx} x_i = \frac{p_i}{p} \quad \to \quad p H_{yx} = H_{px} \qquad H_{px} = \frac{H_{yx}}{p}$$

Der Henry–Koeffizient ist gemäß der Def. (11.45) nur eine Funktion der Temperatur.
Henry–Koeffizienten können direkt aus Löslichkeitsmessungen ermittelt werden. Eine Berechnung von Henry–Koeffizienten aus Gl. (13.8) gelingt nur dann, wenn der Stoff i bei der Systemtemperatur T auch als Flüssigkeit existiert - also einen Dampfdruck $p_{ois}$ besitzt. Beispiele für Henry–Koeffizienten bei der Lösung verschiedener Stoffe in **Wasser** $(25°C)$:

| | |
|---|---|
| $O_2$ | 44696 bar |
| $H_2S$ | 548 bar |
| $CO_2$ | 1669 bar |
| Methanol | 0,31 bar |

Mit dem verallgemeinerten Henryschen Gesetz kann genauso wie mit dem verallgemeinerten Raoultschen Gesetz prinzipiell der gesamte Zustandsbereich $0 < x_i < 1$ beschrieben werden, wenn entsprechende Funktionen für die Aktivitätskoeffizienten bekannt sind.

**Vorsicht:** Das Henrysche Gesetz bzw. das verallgemeinerte Henrysche Gesetz gelten nur dann, wenn der gelöste Stoff i in der Lösung als **Molekül** vorliegt und **nicht in Ionen dissoziiert!** Bei dissoziierenden Stoffen ($NH_3$, $SO_2$, etc.) muß in Gleichung (13.7) noch ein Korrekturfaktor eingefügt werden, der von der Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsreaktion und von der Konzentration abhängt. Dieser Faktor geht für Werte $x_i \to 0$ ebenfalls gegen Null.

Dieser Fall wird in Kapitel 16 behandelt.

## 13.2 Dampf–Flüssigkeitsgleichgewichte binärer Systeme

Vorbemerkungen: Zur **Vereinfachung der Indizierung** wird im Folgenden der **Dampfdruck reiner Komponenten** in Übereinstimmung mit Kennzeichnungen der einschlägigen Fachliteratur nur mit dem Index $is$ versehen.

$$p_{ois}(T) \equiv p_{is}(T) \tag{13.10}$$

Eine weitere Vereinfachung der Nomenklatur besteht darin, daß bei der Betrachtung von Phasengleichgewichten die Zustandsgrößen des Gemischs nicht mit dem Index $s$ (Sättigung) versehen werden, d. h. der Siededruck oder die Siedetemperatur eines Gemisches werden nur mit $p$ bzw. $T$ bezeichnet.

Für binäre Systeme (K = 2) gilt: $x_1 + x_2 = 1 \quad ; \quad x_2 = 1 - x_1$ (13.11)

Vereinbarung:
$$x \equiv x_1 \quad x_2 = 1 - x$$
$$y \equiv y_1 \quad y_2 = 1 - y$$

### 13.2.1 Reale Gemische bei niedrigen Drücken

Die Gasphase sei ideal, die Flüssigkeitsphase real ($\gamma_i \neq 1$). Es gilt das erweiterte Raoultsche Gesetz (13.4), bzw. das erweiterte Henrysche Gesetz (13.7)

$$p = p_1 + p_2 = x\,\gamma_1\,p_{1s} + (1-x)\gamma_2\,p_{2s}$$

$$p(x,T) = x(\gamma_1\,p_{1s} - \gamma_2\,p_{2s}) + \gamma_2\,p_2 s \qquad \textbf{Siedelinie} \tag{13.12}$$

Einsetzen von $x = yp/(\gamma_1\,p_{1s}$ ergibt:

$$p(y,T) = \frac{\gamma_2\,p_{2s}}{1 - y + y\frac{p_{2s}}{p_{1s}}\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \qquad \textbf{Taulinie} \tag{13.13}$$

Am Beispiel der Abb. 13.2.1 ist die Bedeutung der Gesetze von Raoult und Henry dargestellt.

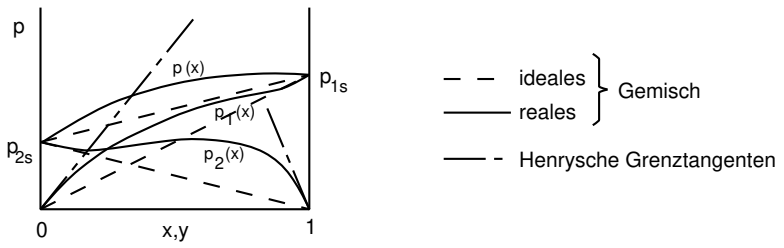



Abbildung 13.2.1: Reales Gemisch

Grenzfälle der Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i$

- $x_1 = x \to 1 \qquad \gamma_1 \to 1$
  $p_1(x_1)$ geht bei $x_1 \to 1$ über in die Raoultsche Gerade $p_1 = x_1 p_{1s}$.
- $x_1 = x \to 0 \qquad \gamma_1 \to \gamma_1^\infty$ Grenzaktivitätskoeefizient
  $H_{px} = \gamma_1^\infty p_{1s}$
  Umgekehrt gilt gleiches für $x_2$.

Sonderfall:

Azeotrope Systeme

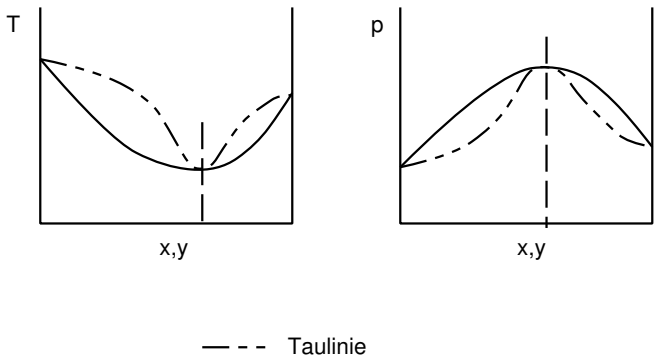



Abbildung 13.2.2: Azeotrope Systeme

Aus der Dgl. der Phasengrenzkurven (Clausius–Clapeyronsche Gleichungen für binäre Gemische) kann man den Satz von Konowalow ableiten, (Herleitung über $d\mu_i^L = d\mu_i^G$):

Am azeotropen Punkt gilt:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{dT}{dx}\right)_p = 0 \tag{13.14}$$

$\longrightarrow$ horizontale Tangenten am azeotropen Punkt

Herleitung siehe Stephan/Mayinger Bd. II

### 13.2.2 Phasengleichgewichte mit überkritischen Komponenten (Hochdruckphasengleichgewichte)

Erhöht man die Temperatur eines binären Systems über die kritische Temperatur von einer der beiden Komponenten, existiert bei Molanteilen $x \to 1$ kein Phasengleichgewicht mehr, d. h. das Zweiphasengebiet weicht von der Achse $x = 1$ zurück, Abb. 13.2.3

Man erhält einen binären kritischen Punkt (KP) mit horizontaler Tangente, an dem Tau– und Siedelinie enden.

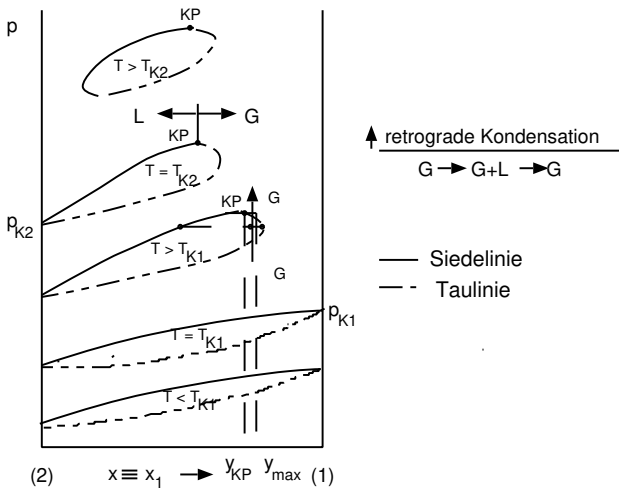



Abbildung 13.2.3: Phasengleichgewicht mit überkritischen Komponenten und retrograde Phänomene

Man kann an überkritischen Systemen das Phänomen der sogenannten retrograden Kondensation beobachten, Abb. 13.2.3
Bei einem gasförmigen Gemisch mit einem Molanteil zwischen $y_{KP}$ und $y_{max}$ bewirkt eine Drucksteigerung zunächst eine Teilverflüssigung (Zweiphasengebiet). Dies entspricht dem normalen Verhalten von unterkritischen Gleichgewichten. Steigert man aber weiter den Druck, erhält man wieder eine Gasphase.
Führt man die gleiche Prozedur mit einem Gemisch $y < y_{KP}$ durch, so verhält sich dieses wie ein unterkritisches Gleichgewicht.

Abb. 13.2.4 zeigt den Verlauf einer binären Phasengleichgewichtsisotherme für ein Gemisch aus einer leichtflüchtigen Komponente (= überkritische Komponente, z. B. $CO_2$) und einer schwerflüchtigen Substanz (z. B. Koffein).

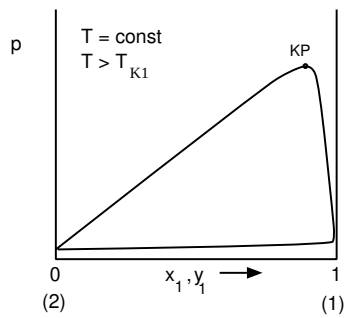



Abbildung 13.2.4: Überkritische Phasengleichgewichtsisotherme

An diesem Verlauf kann man eine bemerkenswerte Eigenschaft überkritischer Fluide (SCF = supercritical fluids) erkennen. Mit zunehmendem Druck steigt der Molanteil $y_2$ der schwerflüchtigen Substanz, d. h. überkritische Fluide können bei hohen Drücken sehr gut schwerflüchtige Substanzen lösen. Die Löslichkeit, d. h. der Molanteil $y_2$ , ist dabei oft um

mehrere Zehnerpotenzen höher als bei Normaldruck. Man nützt diese Eigenschaft bei einem Trennverfahren aus, das in den letzten 20 Jahren zunehmend an Bedeutung gewinnt, nämlich der Hochdruckextraktion.

Typisch technische Anwendungen:

→ Entkoffeinierung von Rohkaffee mit überkritischem $CO_2$

→ Hopfenextraktion mit $CO_2$

→ Extraktion von Ölsaaten mit $CO_2$

→ Entfettung von Metalloberflächen etc.

Typische Betriebsbedingungen bei $CO_2$ als Extraktionsmittel: $t = 40 - 60°C$ ; $p$ bis $300\,bar$.
Neuere Anwendungen überkritischer Fluide:

→ überkritische Naßoxidation (SCWO)

→ Mikronisierung mit überkritischen Fluiden

→ Racematspaltung durch enzymkatalysierte Reaktionen in überkritischem $CO_2$

Bemerkenswert ist weiterhin das vielfältige Phasenverhalten von Stoffsystemen bei hohen Drücken. Typische Beispiele zeigen die Abb. 13.2.5 und 13.2.6.

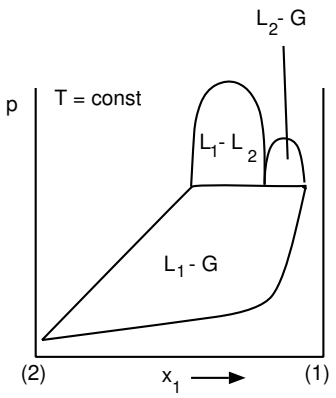



Abbildung 13.2.5: Drei–Phasenzerfall in überkritischen binären Systemen

Hinweis:
Es ist selbstverständlich nicht mehr ganz korrekt bei hohen Drücken von einer Gas– oder Flüssigkeitsphase zu reden, da in diesem Zustandsbereich die Gasdichte in der Größenordnung der Flüssigkeitsdichte liegt.
Man hat dann eigentlich zwei fluide Phasen (von nur wenig) unterschiedlicher Dichte vorliegen. Man behält aber der Einfachheit halber die Bezeichnungen G und L für beide Phasen bei, auch und gerade deshalb, um beim Übergang zu niedrigeren Drücken (z. B. bei der Entspannung) konsistente Bezeichnungen der Phasen zu haben.

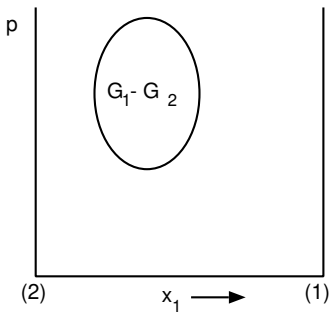



Abbildung 13.2.6: Gas–Gas–Gleichgewicht bei sehr hohen Drücken z. B. He – Ar bei ca. $11000\,bar$ ; He – $H_2$ bei ca. $9400\,bar$

### 13.2.3 Praktische Berechnungen von Phasengleichgewichten

Übergeordnete allgemeine Gleichgewichtsbeziehung:

$$f_i^G = f_i^L \tag{13.15}$$

Man kann generell zwei Methoden der Phasengleichgewichtsberechnung unterscheiden:

a) Methode der kubischen Zustandsgleichungen

z. B. Redlich–Kwong $$p = \frac{\mathbf{R}T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\bar{V}(\bar{V} + b)}$$

mit Mischungsregeln:

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \\ a_{ij} &= \sqrt{a_{ii} a_{jj}}(1 - \Theta_{ij}) \\ b &= \sum x_i b_i \end{aligned}$$

$a_{ii}, b_i$ = RKW-Parameter der reinen Stoffe ← Anpassung an Meßwert $f(T)$
$\Theta_{ij}$ = binärer WW-Parameter

Diese Gleichungen gelten gleichermaßen in Gas– und Flüssigphase.

Berechnung der Fugazitäten mit Beziehung ähnlich (11.7)

$$\mathbf{R}T \ln \frac{f_i}{x_i p} = \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{\mathbf{R}T}{V} \right] dV - \mathbf{R}T \ln \frac{p\bar{V}}{\mathbf{R}T} \tag{13.16}$$

Einsetzen der druckspezifischen Zustandsgleichung $p(T, V, n_1 \ldots n_K)$ liefert für beide Phasen einen Ausdruck für die jeweiligen Fugazitäten.

Anwendung:

- Hochdruckphasengleichgewichte, siehe Kapitel 13.2
- modifizierte Zustandsgleichung mit mehr Parametern in neuester Zeit auch für Normaldruck (Gemische von FCKW, neue Kältemittel)

b) Methode der Aktivitätskoeffizienten

Die Größe $f_i^G$ wird mit der Zustandsgleichung berechnet. In vielen Fällen geht man aber auch von einer idealen Gasphase aus, wenn der Druck ausreichend niedrig ist. Dann gilt:

$$p_i = x_i \gamma_i p_{is}(T) \qquad \text{bzw.} \qquad p_i = x_i \gamma_i^r H_{px}(T) \tag{13.17}$$

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten gibt es empirische und halbempirische Korrelationen. Letztere beruhen auf Theorien der molekularen Thermodynamik. Die wichtigsten Ansätze für $\gamma$ sind in Abb. 13.2.7 zusammengestellt:

Margules
von Laar
Wilson
NRTL
UNIQUAC

Die Formeln gelten für Zweistoffgemische. Einige davon können auf Mehrstoffgemische erweitert werden. Die Parameter der Ansätze werden durch Anpassung an Meßwerte gewonnen. Für eine große Zahl von binären Gemischen findet man sie vertafelt in
**DECHEMA Chemistry Data Series, ab 1977**.
Beispiele für die Systeme Benzol–Toluol und Ethanol–Wasser sind in den Abb. 13.2.8 und 13.2.9 zu finden.
Tabellen für die stoffspezifischen Größen der UNIQUAC–Gleichung finden sich auch im VDI–Wärmeatlas.

Zu Abb. 13.2.7:

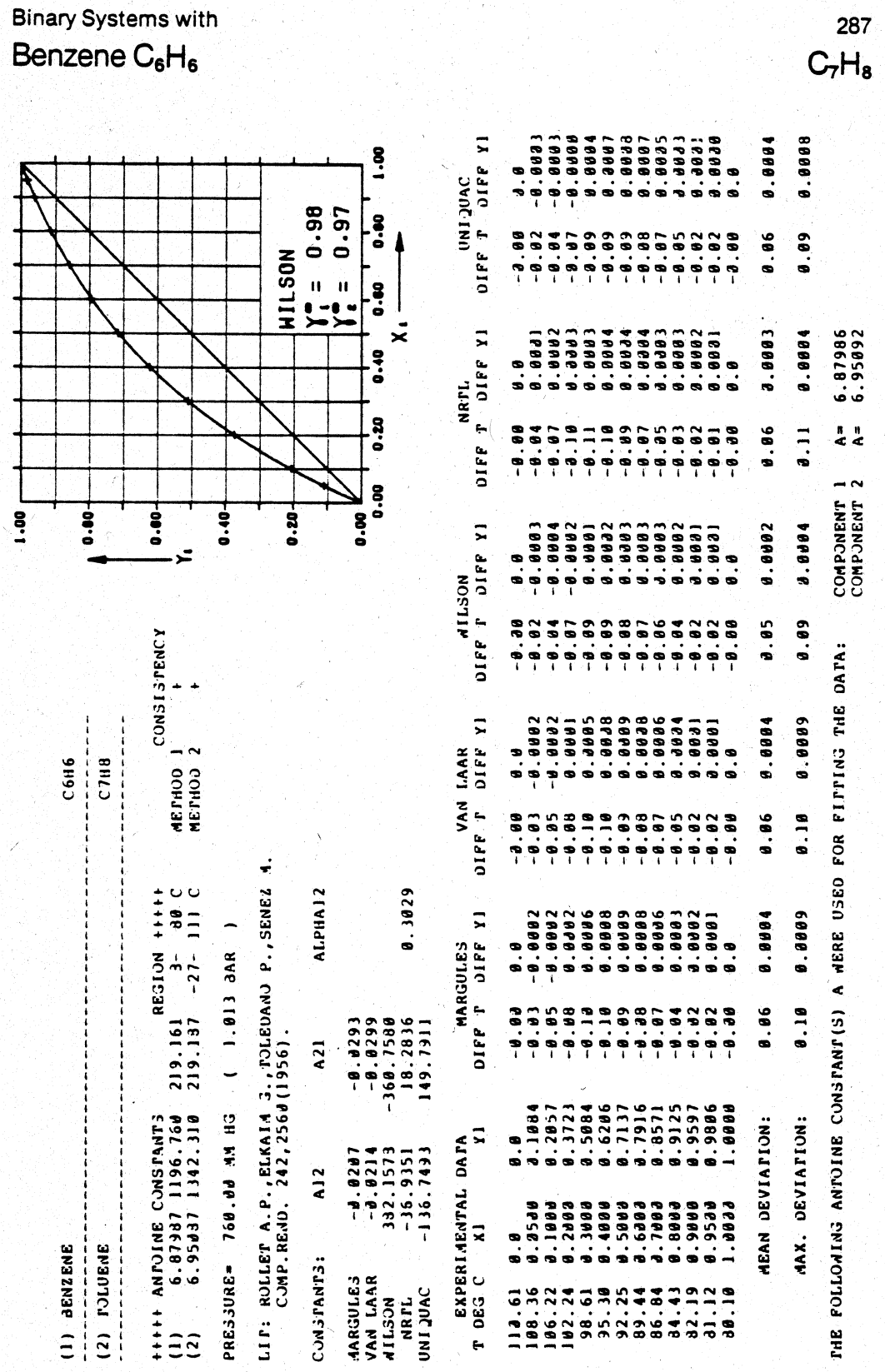
1) $\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}-\lambda_{11}}{\mathbf{R}T};\right) \quad \Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}-\lambda_{22}}{\mathbf{R}T}\right)$
$v_i$ Molvolumen der reinen Flüssigkeit i
$\lambda_{ij}$ Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j

2) $\tau_{12} = \frac{g_{12}-g_{22}}{\mathbf{R}T} \qquad \tau_{21} = \frac{g_{21}-g_{11}}{\mathbf{R}T}$
$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \qquad G_{21} = \exp(-\alpha_{21}\tau_{21})$
$g_{ij}$ Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j
$\alpha_{ij}$ Nonrandomness–Parameter; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

3) $\gamma_i^C$ kombinatorischer Anteil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i
$\gamma_i^R$ Restanteil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i
$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{u_{12}-u_{22}}{\mathbf{R}T}\right) \quad \tau_{21} = \exp\left(-\frac{u_{21}-u_{11}}{\mathbf{R}T}\right)$
$u_{ij}$ Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j
$r_i$ relatives van der Waalssches Volumen der Komponente i
$q_i$ relative van der Waalssche Oberfläche der Komponente i
$I_i$ siehe Gleichung
$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}$ Volumenanteil der Komponente i
$\vartheta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}$ Oberflächenanteil der Komponente i
$z$ Koordinationszahl (meistens wird $z = 10$ gesetzt)

| Gleichung | Anpaßbare Parameter | |
|---|---|---|
| Margules [1] | $A_{12}$<br>$A_{21}$ | $g^E/\mathbf{R}T = x_1 x_2[A_{21}x_1 + A_{12}x_2]$<br>$\ln\gamma_1 = x_2^2[A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$<br>$\ln\gamma_2 = x_1^2[A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$ |
| van Laar [2] | $A_{12}$<br>$A_{21}$ | $g^E/\mathbf{R}T = \frac{A_{12}x_1x_2}{x_1(A_{12}/A_{21})+x_2}$<br>$\ln\gamma_1 = A_{12}\left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1+A_{21}x_2}\right)^2$<br>$\ln\gamma_2 = A_{21}\left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1+A_{21}x_2}\right)^2$ |
| Wilson [3] | $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ [1)]<br>$\lambda_{21} - \lambda_{22}$ | $g^E/\mathbf{R}T = -x_1\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$<br>$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right)$<br>$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1+\Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1+x_2}\right)$ |
| NRTL [4] | $g_{12} - g_{22}$ [2)]<br>$g_{21} - g_{11}$<br>$\alpha_{12}$ | $g^E/\mathbf{R}T = x_1x_2\left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1+x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right]$<br>$\ln\gamma_1 = x_2^2\left[\tau_{21}\left(\frac{G_{21}}{x_1+x_2G_{21}}\right)^2 + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2+x_1G_{12})^2}\right]$<br>$\ln\gamma_2 = x_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x_2+x_1G_{12}}\right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1+x_2G_{21})^2}\right]$ |
| UNIQUAC [5] | $u_{12} - u_{22}$ [3)]<br>$u_{21} - u_{11}$ | $g^{EC}/\mathbf{R}T = x_1\ln\frac{\varphi_1}{x_1} + x_2\ln\frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2}\left(q_1x_1\ln\frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + q_2x_2\ln\frac{\vartheta_2}{\varphi_2}\right)$<br>$g^{ER}/\mathbf{R}T = -q_1x_1\ln(\vartheta_1 + \vartheta_2\tau_{21}) - q_2x_2\ln(\vartheta_2 + \vartheta_1\tau_{12})$<br>$\ln\gamma_1 = \ln\gamma_1^C + \ln\gamma_1^R$<br>$\ln\gamma_1^C = \ln\frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2}q_1\ln\frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + \varphi_2\left(I_1 - \frac{r_1}{r_2}I_2\right)$<br>$\ln\gamma_1^R = -q_1\ln(\vartheta_1 + \vartheta_2\tau_{21}) + \vartheta_2q_1\left(\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1+\vartheta_2\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\vartheta_1\tau_{12}+\vartheta_2}\right)$<br>$\ln\gamma_2 = \ln\gamma_2^C + \ln\gamma_2^R$<br>$\ln\gamma_2^C = \ln\frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2}q_2\ln\frac{\vartheta_2}{\varphi_2} + \varphi_1\left(I_2 - \frac{r_2}{r_1}I_1\right)$<br>$\ln\gamma_2^R = -q_2\ln(\vartheta_1\tau_{12} + \vartheta_2) + \vartheta_1q_2\left(\frac{\tau_{12}}{\vartheta_1\tau_{12}+\vartheta_2} - \frac{\tau_{21}}{\vartheta_1+\vartheta_2\tau_{21}}\right)$<br>$I_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 10$ |

Abbildung 13.2.7: Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten




```
(1) BENZENE                C6H6
(2) TOLUENE                C7H8

+++++ ANTOINE CONSTANTS          REGION +++++          CONSISTENCY
(1)    6.87987 1196.760  219.161    3-  80 C   METHOD 1     +
(2)    6.95087 1342.310  219.137  -27- 111 C   METHOD 2     +

PRESSURE=  760.00 MM HG   (  1.013 BAR  )

LIT: ROLLET A.P.,ELKAIM J.,TOLEDANO P.,SENEZ J.
     COMP.REND. 242,2560(1956).

CONSTANTS:      A12          A21          ALPHA12

MARGULES      -0.0207      -0.0293
VAN LAAR      -0.0214      -0.0299
WILSON       332.1573    -360.7580
  NRTL       -36.9351      18.2836        0.3029
UNIQUAC     -136.7493     149.7911

   EXPERIMENTAL DATA          MARGULES          VAN LAAR          WILSON            NRTL            UNIQUAC
 T DEG C   X1      Y1     DIFF T  DIFF Y1   DIFF T  DIFF Y1   DIFF T  DIFF Y1   DIFF T  DIFF Y1   DIFF T  DIFF Y1
  110.61  0.0     0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0
  108.36  0.2500  0.1004   -0.03   -0.0002   -0.03   -0.0002   -0.02   -0.0003   -0.04    0.0001   -0.02   -0.0003
  106.22  0.1000  0.2057   -0.05   -0.0002   -0.05   -0.0002   -0.04   -0.0004   -0.07    0.0002   -0.04   -0.0003
  102.24  0.2000  0.3723   -0.08    0.0002   -0.08    0.0001   -0.07   -0.0002   -0.10    0.0003   -0.07   -0.0000
   98.61  0.3000  0.5084   -0.10    0.0006   -0.10    0.0005   -0.09    0.0001   -0.11    0.0003   -0.09    0.0004
   95.30  0.4000  0.6206   -0.10    0.0008   -0.10    0.0008   -0.09    0.0002   -0.10    0.0004   -0.09    0.0007
   92.25  0.5000  0.7137   -0.09    0.0009   -0.09    0.0009   -0.08    0.0003   -0.09    0.0004   -0.09    0.0008
   89.44  0.6000  0.7916   -0.08    0.0008   -0.08    0.0008   -0.07    0.0003   -0.07    0.0004   -0.08    0.0007
   86.84  0.7000  0.8571   -0.07    0.0006   -0.07    0.0006   -0.06    0.0003   -0.05    0.0003   -0.07    0.0005
   84.43  0.8000  0.9125   -0.04    0.0003   -0.05    0.0004   -0.04    0.0002   -0.03    0.0003   -0.05    0.0003
   82.19  0.9000  0.9597   -0.02    0.0002   -0.02    0.0001   -0.02    0.0001   -0.02    0.0002   -0.02    0.0001
   81.12  0.9500  0.9806   -0.02    0.0001   -0.02    0.0001   -0.02    0.0001   -0.01    0.0001   -0.02    0.0000
   80.10  1.0000  1.0000   -0.00    0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0      -0.00    0.0

        MEAN DEVIATION:     0.06     0.0004    0.06     0.0004    0.05     0.0002    0.06     0.0003    0.06     0.0004

        MAX. DEVIATION:     0.10     0.0009    0.10     0.0009    0.09     0.0004    0.11     0.0004    0.09     0.0008

THE FOLLOWING ANTOINE CONSTANT(S) WERE USED FOR FITTING THE DATA:     COMPONENT 1   A=  6.87986
                                                                      COMPONENT 2   A=  6.95092
```

Abbildung 13.2.8: Benzol–Toluol (aus Dechema Chemistry Data Series)

171

$C_2H_6O$




(1) ETHANOL C2H6O

(2) WATER H2O

CONSISTENCY

**** ANTOINE CONSTANTS REGION ***** METHOD 1 +
(1) 8.11220 1592.864 226.184 20- 93 C METHOD 2 +
(2) 8.07131 1730.630 233.426 1- 100 C

PRESSURE= 760.00 MM HG ( 1.013 BAR )

LIT: KOJIMA K.,OCHI K.,NAKAZAWA Y.,INT.CHEM.ENG.9,342(1969).

CONSTANTS: A12 A21 ALPHA12

MARGULES 1.5800 0.9307
VAN LAAR 1.6167 0.9878
WILSON 222.7734 1000.8756
NRTL -57.9601 1241.7396 0.2937
UNIQUAC 173.8010 109.8687

| EXPERIMENTAL DATA | | | MARGULES | | VAN LAAR | | WILSON | | NRTL | | UNIQUAC | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| T DEG C | X1 | Y1 | DIFF T | DIFF Y1 | DIFF T | DIFF Y1 | DIFF T | DIFF Y1 | DIFF T | DIFF Y1 | DIFF T | DIFF Y1 |
| 100.00 | 0.0 | 0.0 | 0.00 | 0.0 | 0.00 | 0.0 | 0.00 | 0.0 | 0.00 | 0.0 | 0.00 | 0.0 |
| 98.62 | 0.0051 | 0.0486 | -0.05 | -0.0029 | -0.00 | -0.0045 | 0.02 | -0.0054 | -0.02 | -0.0037 | 0.00 | -0.0046 |
| 98.06 | 0.0069 | 0.0752 | -0.17 | 0.0071 | -0.11 | 0.0051 | -0.08 | 0.0041 | -0.14 | 0.0061 | -0.11 | 0.0050 |
| 95.97 | 0.0162 | 0.1442 | -0.21 | 0.0013 | -0.11 | -0.0017 | -0.07 | -0.0027 | -0.14 | -0.0008 | -0.10 | -0.0019 |
| 92.95 | 0.0316 | 0.2429 | -0.48 | 0.0062 | -0.38 | 0.0038 | -0.38 | 0.0042 | -0.37 | 0.0034 | -0.37 | 0.0035 |
| 87.07 | 0.0823 | 0.3985 | -0.70 | -0.0108 | -0.79 | -0.0076 | -1.01 | -0.0007 | -0.65 | -0.0105 | -0.80 | -0.0070 |
| 85.67 | 0.1065 | 0.4513 | -0.46 | -0.0041 | -0.64 | 0.0013 | -0.94 | 0.0102 | -0.48 | -0.0014 | -0.66 | 0.0025 |
| 84.53 | 0.1368 | 0.4812 | -0.08 | -0.0156 | -0.36 | -0.0082 | -0.73 | 0.0019 | -0.20 | -0.0104 | -0.40 | -0.0065 |
| 84.24 | 0.1450 | 0.4805 | -0.04 | -0.0254 | -0.34 | -0.0176 | -0.72 | -0.0073 | -0.18 | -0.0195 | -0.38 | -0.0158 |
| 83.50 | 0.1770 | 0.5095 | 0.28 | -0.0254 | -0.07 | -0.0167 | -0.46 | -0.0064 | 0.07 | -0.0176 | -0.13 | -0.0145 |
| 80.59 | 0.4034 | 0.6120 | 0.48 | -0.0190 | 0.25 | -0.0173 | 0.13 | -0.0168 | 0.25 | -0.0132 | 0.21 | -0.0160 |
| 79.35 | 0.5733 | 0.6849 | 0.29 | -0.0030 | 0.23 | -0.0088 | 0.26 | -0.0126 | 0.21 | -0.0048 | 0.23 | -0.0086 |
| 78.63 | 0.7152 | 0.7607 | 0.21 | 0.0030 | 0.22 | -0.0034 | 0.30 | -0.0062 | 0.20 | -0.0013 | 0.23 | -0.0035 |
| 78.43 | 0.7715 | 0.7961 | 0.17 | 0.0022 | 0.21 | -0.0027 | 0.30 | -0.0041 | 0.19 | -0.0014 | 0.23 | -0.0027 |
| 78.32 | 0.8160 | 0.8246 | 0.15 | -0.0018 | 0.20 | -0.0049 | 0.29 | -0.0052 | 0.18 | -0.0044 | 0.22 | -0.0049 |
| 78.31 | 0.8180 | 0.8322 | 0.14 | 0.0042 | 0.20 | 0.0012 | 0.29 | 0.0010 | 0.17 | 0.0017 | 0.21 | 0.0013 |
| 78.28 | 0.8386 | 0.8450 | 0.13 | 0.0007 | 0.20 | -0.0015 | 0.29 | -0.0011 | 0.17 | -0.0012 | 0.21 | -0.0013 |
| 78.24 | 0.8780 | 0.8789 | 0.11 | 0.0010 | 0.18 | 0.0006 | 0.26 | 0.0017 | 0.16 | 0.0003 | 0.19 | 0.0008 |
| 78.22 | 0.9167 | 0.9117 | 0.07 | -0.0021 | 0.14 | -0.0011 | 0.21 | 0.0005 | 0.12 | -0.0016 | 0.15 | -0.0009 |
| 78.37 | 0.9910 | 0.9892 | 0.09 | -0.0009 | 0.11 | -0.0004 | 0.12 | 0.0000 | 0.10 | -0.0006 | 0.11 | -0.0004 |
| 78.46 | 1.0000 | 1.0000 | 0.16 | 0.0 | 0.16 | 0.0 | 0.16 | 0.0 | 0.16 | 0.0 | 0.16 | 0.0 |
| MEAN DEVIATION: | | | 0.23 | 0.0072 | 0.25 | 0.0057 | 0.36 | 0.0048 | 0.21 | 0.0055 | 0.26 | 0.0053 |
| MAX. DEVIATION: | | | 0.70 | 0.0254 | 0.79 | 0.0176 | 1.01 | 0.0168 | 0.65 | 0.0195 | 0.80 | 0.0160 |

Abbildung 13.2.9: Ethanol–Wasser (aus Dechema Chemistry Data Series)

# Kapitel 14

# Mischungs- und Exzessgrößen

a) Mischungen

Ein ideales Gemisch ist dadurch charakterisiert, daß sich die extensiven energieartigen Zustandsgrößen (H,U) und das Volumen der Mischung aus den Summen der mit den Molanteilen gewichteten molaren Reinstoffzustandsgrößen ermitteln lassen (z. B. $\overline{H} = \sum H_{ok} x_k$). Physikalisch bedeutet dies, daß die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verschiedener Stoffe genau so groß sind wie die zwischen den Molekülen der reinen Stoffe.
Mischungs- und Exzessgrößen beschreiben die Abweichung vom Verhalten eines idealen Gemisches bei isotherm isobarer Mischung. Sie können oft direkt, z. B. in Kalorimetern gemessen werden. Man definiert:

$$\overline{Z} = \sum Z_{0k}\, x_k + \Delta\overline{Z}_M \tag{14.1}$$

$$\Delta\overline{Z}_M\,(T, p, x_1 \ldots x_{k-1}) \quad = \quad \text{molare Mischgröße}$$

$$\overline{Z} = \sum Z_k\, x_k = \sum Z_{0k}\, x_k + \Delta\overline{Z}_M \;\Rightarrow\; \Delta\overline{Z}_M = \sum (Z_k - Z_{0k})\, x_k$$

$$\Delta Z_k = Z_k - \overline{Z}_{0k} \quad = \quad \text{partielle molare Mischgröße}$$

$$\Delta\overline{Z}_M = \sum \Delta Z_k\, x_k \tag{14.2}$$

Beispiele:

$$\overline{V} \;=\; \sum V_{0k}\, x_k + \Delta\overline{V}_M \qquad \Delta\overline{V}_M = \text{ Mischungsvolumen} \tag{14.3}$$

$$\overline{H} \;=\; \sum H_{0k}\, x_k + \Delta\overline{H}_M \qquad \Delta\overline{H}_M = \text{ Mischungsenthalpie} \tag{14.4}$$

$$\overline{S} \;=\; \sum S_{0k}\, x_k + \Delta\overline{S}_M \qquad \Delta\overline{S}_M = \text{ Mischungsentropie} \tag{14.5}$$

Die Mischungsentropie kann in einen Realteil und einen Idealteil aufgespalten werden:

$$\Delta\overline{S}_M = -\mathbf{R}\sum x_k \ln x_k + \overline{S}^E \tag{14.6}$$

$$\Delta\overline{S}_M^{ideal} = -\mathbf{R}\sum x_k \ln x_k \tag{14.7}$$

$\overline{S}^E$ = Exzessentropie

Exzessgrößen charakterisieren reale Effekte bei der Mischung von Stoffen, also Wechselwirkungen von Molekülen.
Für Enthalpie und Volumen sind die Exzessgrößen gleich den molaren Mischungsgrößen.

$$\Delta\overline{H}_M = \overline{H}^E \tag{14.8}$$

$$\Delta\overline{V}_M = \overline{V}^E \tag{14.9}$$

Im Falle der Entropie und der freien Enthalpie sind in den Mischungsgrößen noch die Idealanteile enthalten (Gl.(14.6)).

$$\Delta\overline{G}_M = \overline{G}^E + \mathbf{R}T\sum_1^K x_k \ln x_k \tag{14.10}$$

Für ideale Mischungen sind die Exzessgrößen $\overline{Z}^E = 0$.
Die Zahlenwerte von Mischungsenthalpien können z. B. aus "Dechema Chemistry Data Series" entnommen werden. Beispiele finden sich in Abbildung 14.1.
Im folgenden sei noch ein wichtiger Zusammenhang zwischen der freien Exzeßenthalpie und den Aktivitätskoeffizienten hergeleitet:

$$\overline{G} = \sum x_k\,\mu_k$$

$$\rightarrow \quad \overline{G}^E = \sum x_k\,\mu_k^E = \sum x_k\,\left(\mu_i - \mu_i^{id}\right) \tag{14.11}$$

$$\mu_i = \mu_{0i} + \mathbf{R}T\,\ln x_i\,\gamma_i$$

$$\mu_i^{id} = \mu_{0i} + \mathbf{R}T\,\ln x_i$$

$$\overline{G}^E = \mathbf{R}T\left(\sum x_k \ln \gamma_k\right) \tag{14.12}$$

$$\text{bzw:} \quad G^E = \sum_k n_k \mu_k^E = \mathbf{R}T \sum_k n_k \ln \gamma_k \tag{14.13}$$

Das totale Differential von (14.13) bei $\underline{p, T = const}$ liefert:

$$dG^E = \sum_k \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_k}\right)_{n_{j\neq k}} dn_k = \underbrace{\mathbf{R}T \sum_k n_k d\ln \gamma_k}_{=\,0 \text{ nach Gibbs–Duhem}} + \mathbf{R}T \sum_k \ln \gamma_k dn_k$$

Koeffizientenvergleich der rechten und linken Seite ergibt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \equiv \left(\frac{\partial (n\overline{G}^E)}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = \mathbf{R}T \ln \gamma_i} \tag{14.14}$$

Eine zweckmäßige Berechnungsmethode für $\gamma_i$ aus $\overline{G}^E$ bietet jedoch die Anwendung von Gl. (7.25) auf Exzeßgrößen $\mu_K^E \equiv Z_K$.

$$\boxed{\mu_K^E = \bar{G}^E - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k}}} \tag{14.15}$$

mit $\mu_K^E = \mathbf{R}T \ln \gamma_K$

Anwendung auf binäre Systeme:

$$\mathbf{R}T \ln \gamma_1 = \bar{G}^E - x_2 \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{14.16}$$

$$\mathbf{R}T \ln \gamma_2 = \bar{G}^E - x_1 \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{14.17}$$

bzw. mit $dx_2 = -dx_1$

$$\mathbf{R}T \ln \gamma_1 = \bar{G}^E + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \bar{G}^E}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{14.18}$$

Die zuvor behandelten Gleichungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten basieren auf sog. $G^E$-Modellen für reales Stoffverhalten. Aktivitätskoeffizienten $\gamma_i$ werden mit obigen Gleichungen aus $G^E$–Ansätzen ermittelt.

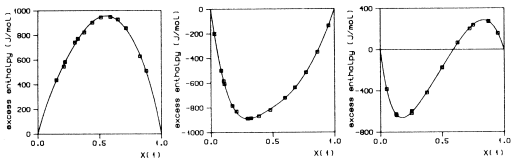


**Figure 1a**
Excess enthalpy for the system benzene(1)-heptane(2) at 293.15 K. Endothermic mixing.

**Figure 1b**
Excess enthalpy for the system methanol(1)-water(2) at 298.15 K. Exothermic mixing.

**Figure 1c**
Excess enthalpy for the system 2-propanone(1)-water(2) at 298.15 K. Exo-endothermic mixing.

Beispiel: Ethanol (1) - Wasser (2):

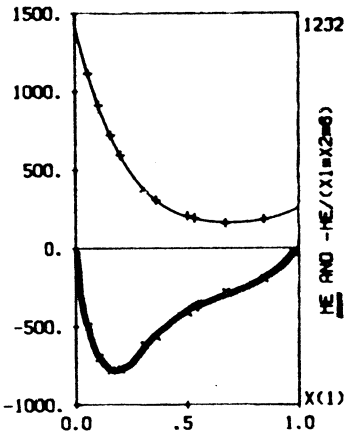
CHAND A.,FENBY D.V.
J.CHEM.THERMODYN. 10,997(1978).

TEMPERATURE = 25.00 DEG C (298.15 K) 1232

| X(1) | HE(J/MOL) |
|---|---|
| 0.059600 | -500.00 |
| 0.107400 | -699.00 |
| 0.161100 | -779.00 |
| 0.204200 | -773.00 |
| 0.309900 | -619.00 |
| 0.364300 | -566.00 |
| 0.503200 | -411.00 |
| 0.536300 | -379.00 |
| 0.674100 | -280.00 |
| 0.845000 | -194.00 |

R-K PARAMETERS (RMSD = 9.45 J/MOL)

A1 = -1608.7 A2 = 1794.5 A3 = -3583.2
A4 = 2948.1 A5 = -1610.1

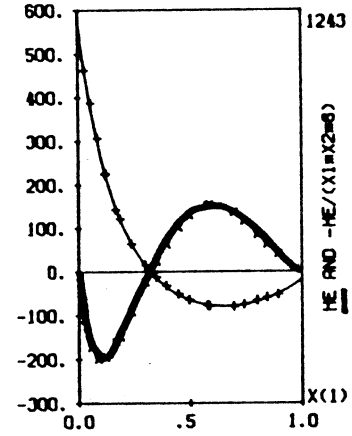



TEMPERATURE = 70.00 DEG C (343.15 K) 1243

| X(1) | HE(J/MOL) | X(1) | HE(J/MOL) |
|---|---|---|---|
| 0.030300 | -108.70 | 0.396200 | 61.60 |
| 0.059600 | -173.70 | 0.450200 | 101.30 |
| 0.089600 | -200.10 | 0.498000 | 129.70 |
| 0.123800 | -194.00 | 0.580200 | 151.30 |
| 0.123900 | -196.40 | 0.588900 | 153.30 |
| 0.169700 | -160.90 | 0.697600 | 135.80 |
| 0.190500 | -149.90 | 0.743900 | 115.00 |
| 0.240200 | -92.20 | 0.802200 | 84.00 |
| 0.302100 | -24.80 | 0.845700 | 62.00 |
| 0.351400 | 22.80 | 0.895700 | 39.30 |

SSF PARAMETERS (RMSD = 3.58 J/MOL)

A1 = -2550.7 A2 = 554.44 A3 = 2890.0
A4 = 867.43 A5 = -556.21 A6 = 1494.3




Anmerkung:
R-K = Parameter für Korrelationsgleichung nach Redlich-Kister:

$$h^E/(x_1x_2) = \sum_{i=0}^{n-1} A_i\,(2x_1 - 1)^i$$

RMSD = Wurzel aus mittlerem Fehlerquadrat beim Vergleich der Meßwerte mit R-K - Gleichung

Abbildung 14.1: Mischungsenthalpien (aus DECHEMA Chem. Data Series, Vol. III, Part 1; $\overline{H}^E \equiv \Delta\overline{H}_M$)

b) Lösungen

Für Lösungen muß der in a) dargestellte Formalismus modifiziert werden, da der gelöste Stoff bei Systembedingungen p,T nicht als Flüssigkeit vorliegt und deshalb der Bezugszustand der idealen (unendlichen) Verdünnung verwendet werden muß.
Am Beispiel eines binären Gemisches soll dies näher erläutert werden.

(1) = Lösungsmittel
(2) = gelöster Stoff (Feststoff oder Gas)

$n_2$ Mole eines Stoffes sollen in $n_1$ Molen Lösungsmittel gelöst werden. Die Lösungsenthalpie $\Delta H_L$ ($= \Delta H_M$ Mischungsenthalpie) kann man dann gemäß (14.4) berechnen.

$$\Delta H_L = H_L^L - n_1 H_{01}^L - n_2 H_{02}^S \tag{14.19}$$

$H_{02}^S =$ molare Enthalpie eines reinen Feststoffes (oder Gases)

Nach Gl. (7.12) ist mit den partiellen molaren Größen $H_1, H_2$

$$H_L^L = n_1 H_1 + n_2 H_2 \tag{14.20}$$

Somit gilt

$$\Delta H_L = n_1 H_1 + n_2 H_2 - n_1 H_{01}^L - n_2 H_{02}^S \tag{14.21}$$

$$\Delta H_L = n_1 (H_1 - H_{01}) + n_2 (H_2 - H_{02}^S) \tag{14.22}$$

$$\rightarrow \quad \Delta H_L = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \tag{14.23}$$

$\Delta H_1, \Delta H_2$ sind partielle molare Mischungsgrößen. Man definiert:

$$\left(\frac{\partial \Delta H_L}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \Delta H_2 \quad = \text{ differentielle Lösungswärme} \tag{14.24}$$

Sie entspricht der Enthalpieänderung bei der Lösung einer infinitesimal kleinen Menge des Stoffes 2.

$$\left(\frac{\partial \Delta H_L}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} = \Delta H_1 \quad = \text{ differentielle Verdünnungswärme} \tag{14.25}$$

Sie entspricht der Enthalpieänderung bei einer infinitesimal kleinen Verdünnung der Lösung mit Lösungsmittel 1. In der Literatur findet man Kurven $\Delta H_L/n_2$ über dem Verhältnis $n_1/n_2$ oder über Konzentrationen aufgetragen, Abb. 14.2. $\Delta H_L/n_2$ bezeichnet man als molare Lösungswärme (integrale molare Lösungswärme).

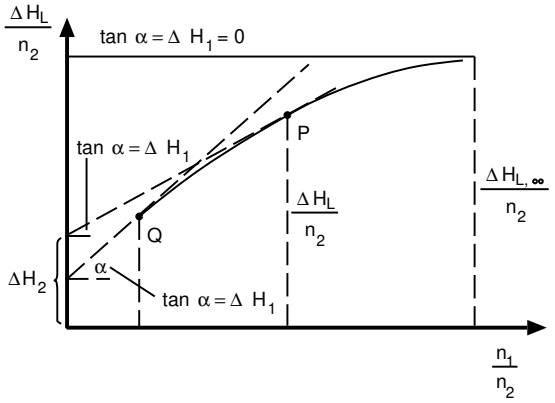



Abbildung 14.2: Integrale molare Lösungswärme in Abhängigkeit der Verdünnung $n_1/n_2$

$$\frac{\Delta H_L}{n_2} = \frac{n_1}{n_2}\,\Delta H_1 + \Delta H_2 \tag{14.26}$$

Legt man eine Tangente im Punkt P an die Kurve $\Delta H_L/n_2$, ist nach Gl. (14.21) der Ordinatenabschnitt gleich der differentiellen Lösungswärme $\Delta H_2$, während die Steigung der Tangenten die differentielle Verdünnungswärme angibt ($\Delta H_1$).

Für unendliche Verdünnung ($n_1/n_2 \to \infty$) verschwindet die Verdünnungswärme und die differentielle Lösungswärme wird gleich der integralen Lösungswärme.

Die Lösungswärme bei idealer Verdünnung heißt auch erste Lösungswärme. Diese kann aus Standardenthalpien berechnet werden, die aus Tabellenwerten entnommen werden können.

Der Punkt Q in Abb. 14.2 entspricht der Sättigungskonzentration (Löslichkeitsgrenze). Die durch den Punkt Q gelegte Tangente liefert die sog. letzte Lösungswärme.

# Kapitel 15

# Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Eine chemische Reaktion läßt sich allgemein durch eine Reaktionsgleichung

$$\sum_k \nu_k X_k = 0 \tag{15.1}$$

darstellen. Gl. (15.1) ist eine Stoffmengenbilanz.
$X_i$ kennzeichnet die reagierenden Stoffe; die Größen $\nu_i$ bezeichnet man als stöchiometrische Koeffizienten.
Es gilt die Vereinbarung:

$\nu_i > 0$ für entstehende Stoffe (Produkte)
$\nu_i < 0$ für verschwindende Stoffe (Edukte)

Gl. (15.1) ausformuliert lautet:

$$\nu_A A + \nu_B B + \cdots \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \tag{15.2}$$

Das chemische Gleichgewicht wird durch Gl. (9.17) beschrieben

$$\sum_k \nu_k \mu_k = 0 \tag{15.3}$$

Für die chemischen Potentiale $\mu_i$ stehen die in Kap. 11 hergeleiteten Gleichungen für verschiedene Bezugszustände zur Verfügung:

$$\text{I:} \quad \mu_i = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_i}{p^+} \tag{15.4}$$

$$\text{II:} \quad \mu_i = \mu_{oi}(p, T) + \mathbf{R}T \ln a_i \tag{15.5}$$

$$\text{III:} \quad \mu_i = \mu_i^{\infty}(p, T) + \mathbf{R}T \ln a_i^r \tag{15.6}$$

Je nach Art der an der Reaktion beteiligten Komponenten werden die Gleichungen (15.4) bis (15.6) in (15.3) eingesetzt.

## 15.1 Homogene Reaktionen

a) homogene Reaktionen in der flüssigen Phase

Wenn alle Stoffe bei $p, T$ als Flüssigkeiten existieren, ist es zweckmäßig, Formulierung II für $\mu_i$ zu benutzen. Für die Reaktion (15.2) ergibt sich aus (15.3)

$$\mathbf{R}T \ln \frac{a_C^{\nu_C}\, a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A}\, a_B^{\nu_B}} = -\sum_k \nu_k \mu_{ok}$$

Definition:

$$\sum_k \nu_k \mu_{ok} = \Delta_R \mu_{oi} \tag{15.7}$$

$$\boxed{\frac{a_C^{\nu_C}\, a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A}\, a_B^{\nu_B}} = \exp - \left[\frac{\Delta_R \mu_{oi}}{\mathbf{R}T}\right] = K(p,T)} \tag{15.8}$$

Gl. (15.8) ist das Massenwirkungsgesetz (MWG) für eine homogene Flüssigkeitsreaktion. $K(p,T)$ ist die Gleichgewichtskonstante.

Mit $a_i = x_i\, \gamma_i$ ergibt sich

$$\boxed{\frac{x_C^{\nu_C}\, x_D^{\nu_D}}{x_A^{\nu_A}\, x_B^{\nu_B}} \frac{\gamma_C^{\nu_C}\, \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{\nu_A}\, \gamma_B^{\nu_B}} = K(p,T)} \tag{15.9}$$

Die Gleichgewichtskonstante $K(p,T)$ ist stets unabhängig von der Konzentration und beinhaltet die Bezugspotentiale der Reaktionspartner.

Verallgemeinerung von (15.8) führt auf:

$$\boxed{\prod_k a_k^{\nu_k} = K(p,T)} \tag{15.10}$$

b) homogene Gasreaktionen

Alle Reaktionspartner (Produkte und Edukte) sind Gase. In diesem Fall ist Formulierung I sinnvoll.

Eingesetzt in (15.3) ergibt sich:

$$\boxed{\frac{1}{(p^+)^{\Delta\nu}} \prod_k f_k^{\nu_k} = K(T)} \tag{15.11}$$

$f_i(p, T, x_i)$

$$K(T) = \exp - \left[\frac{\sum_k \mu_{ok}(p^+, T)\nu_k}{\mathbf{R}T}\right] = \exp - \left[\frac{\Delta_R \mu_{ok}(p^+, T)}{\mathbf{R}T}\right] \tag{15.12}$$

$K(T)$ ist die Gleichgewichtskonstante einer homogenen Gasreaktion. Da $\mu_{oi}(p^+, T) \neq f(p)$ ist, kann $K(T)$ nur eine Temperaturfunktion sein.

Definition:

$$\Delta\nu = \nu_E + \nu_D + \cdots - |\nu_A| - |\nu_B| - \cdots = \sum \nu_k \tag{15.13}$$

Sonderfall: ideale Gase: $f_i = p_i$

$$\boxed{\frac{1}{(p^+)^{\Delta\nu}} \prod_k p_k^{\nu_k} = K(T)} \tag{15.14}$$

Hinweis:
Man findet in der Literatur auch oft die Schreibweise:

$$K_p(T) = \prod_k p_k^{\nu_k}$$

Es ist somit $K_p(T) = K(T)(p^+)^{\Delta\nu}$.
Auch $K_p(T)$ ist nur eine Temperaturfunktion.

Merke: In $K(T)$ ist nur der Bezugszustand (ideales Gas) enthalten. $K(T)$ ist somit für reale und ideale Gase gleich!

Für ideale Gasmischungen benutzt man häufig eine weitere Schreibweise für das MWG.

Mit $p_i = y_i p$ folgt:

$$\left(\frac{p}{p^+}\right)^{\Delta\nu} \prod_k y_k^{\nu_k} = K(T)$$

$$\boxed{\prod_k y_k^{\nu_k} = K_y(p,T)} \tag{15.15}$$

$$K_y(p,T) = \left(\frac{p^+}{p}\right)^{\Delta\nu} K(T) \tag{15.16}$$

Eine weitere Variante des MWG ergibt sich bei Verwendung von Molkonzentrationen $c_i = \frac{n_i}{V} = y_i \frac{p}{\mathbf{R}T}$

$$\boxed{\prod_k c_k^{\nu_k} = K_c(T)} \tag{15.17}$$

$$K_c = K(T) \left(\frac{p^+}{\mathbf{R}T}\right)^{\Delta\nu} \tag{15.18}$$

c) Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Wir betrachten hierfür exemplarisch die Gleichgewichtskonstante für homogene Flüssigkeitsreaktionen.

Ausgehend von (15.8)

$$-\ln K(p,T) = \frac{\Delta_R \mu_{oi}}{\mathbf{R}T}$$

ergibt sich mit

$$\Delta_R \mu_{oi} = \Delta_R G_{oi} \tag{15.19}$$

$$-\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\mathbf{R}} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_R G_{oi}}{T}\right) \tag{15.20}$$

Aus (8.3): $\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$ folgt:

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\mathbf{R}} \frac{\Delta_R H_{oi}}{T^2}} \tag{15.21}$$

$H_{oi}$ = molare Enthalpie der reinen Komponete i

Für $p = const.$ folgt

$$\boxed{d \ln K = \frac{\Delta_R H_{oi}(T)}{\mathbf{R}} \frac{dT}{T^2}} \tag{15.22}$$

van't Hoffsche Gleichung

Sonderfall $\Delta_R H_{oi} = const.$:

$$\boxed{\ln \frac{K(p,T)}{K(p,T_o)} = \frac{\Delta_R H_{oi}}{\mathbf{R}} \left( \frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right)} \tag{15.23}$$

Aus (15.23) ist ersichtlich:

$\Delta_R H_{oi} < 0$: exotherme Reaktion $\rightarrow K$ sinkt mit steigender Temperatur
$\Delta_R H_{oi} > 0$: endotherme Reaktion $\rightarrow K$ steigt mit steigender Temperatur

Die van't Hoffsche Gleichung gilt auch für $K(T)$ bei homogenen Gasreaktionen in gleicher Weise.

d) Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Wir betrachten wieder $K(p,T)$ ausgehend von (15.8)

$$-\left( \frac{\partial \ln K(p,T)}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\sum_k \mu_{ok} \nu_k}{\mathbf{R}T} \right) \tag{15.24}$$

Mit $\frac{\partial}{\partial p} \mu_{oi} = \frac{\partial}{\partial p} G_{oi} = V_{oi}$ folgt:

$$\boxed{-\left( \frac{\partial \ln K(p,T)}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta_R V_{oi}}{\mathbf{R}T}} \tag{15.25}$$

Definition:

$$\Delta_R V_{oi} = \sum_k V_{ok} \nu_k \tag{15.26}$$

e) Praktische Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten

$$\mu_{oi} = H_{oi} - T S_{oi} \equiv G_{oi}$$

$H_{oi}$, $S_{oi}$ bei $p = 1\,atm$, $25°C$ vertafelt

Standardbildungsenthalpie bzw. -entropie

$$\bar{H}^{\ominus}_{Bi} = H_{oi}(25°C, 1\,atm)$$

$$\bar{S}^{\ominus}_{Bi} = S_{oi}(25°C, 1\,atm)$$

$$H_{oi}(p^+, T) = \bar{H}^{\ominus}_{Bi} + \int_{298.15}^{T} C_{p_{oi}}(p^+, T)dT \tag{15.27}$$

$$S_{oi}(p^+, T) = \bar{S}^{\ominus}_{Bi} + \int_{298.15}^{T} \frac{C_{p_{oi}}(p^+, T)}{T}dT \tag{15.28}$$

Aus (15.19) folgt bei $T = const.$ (K ist eine Zustandsgröße!)

$$d\ln K(p,T) = \frac{\Delta_R V_{oi}}{\mathbf{R}T}dp$$

$$\ln \frac{K(p,T)}{K(p^+,T)} = \frac{1}{\mathbf{R}T}\int_{p^+}^{p} \Delta_R V_{oi}(p,T)dp \tag{15.29}$$

↑
Zustandsgleichungen der jeweils reinen Stoffe i einsetzen für $V_{oi} \quad i = 1 \ldots K$

Fazit: Die exakte Berechnung von $K$ erfordert

- thermische Zustandsgleichung $V_{oi}(p,T)$ der reinen Stoffe
- Funktion $C_{p_{oi}}(T)$ der reinen Stoffe

Insbesondere bei hohen Drücken sind oft Zustandsgleichungen $\bar{v}(p,T)$ nicht genau genug bekannt.
Dann läßt sich $K(p,T)$ auch über die linke Seite des MWG durch Konzentrationsmessungen ermitteln.

## 15.2 Heterogene Reaktionen

Heterogene Reaktionen sind Reaktionen, an denen Reaktionspartner aus zwei oder mehreren Phasen beteiligt sind.
Die grundlegende Gleichung

$$\sum_k \mu_k \nu_k = 0$$

ist auch in diesem Fall gültig (vgl. Kap. 9). Abweichend von homogenen Reaktionen ist aber jetzt die Wahl verschiedener Bezugszustände für ein GG erforderlich.

Beispiel: G–L–Reaktion:
Absorption von $SO_2$ in wässrigen Lösungen

$$SO_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+$$

→ Bezugszustand Komp. $SO_2(g)$ → ideales Gas: $\mu_i$ nach (I)

→ Bezugszustand Komp. $SO_2(aq)$ → ideal verdünnte Lösung: $\mu_i$ nach (III)
Dies gilt ebenso für alle anderen Ionen.

→ Bezugszustand Komp. $H_2O$ → reiner Stoff: $\mu_i$ nach (II)

Als Folge davon erhält man GG-Konstanten für gemischte Bezugszustände. Eine allgemeine Formulierung ist nicht mehr sinnvoll.
Die Behandlung verschiedener Spezialfälle ist in Kap. 16 abgehandelt.

Ein weiteres Beispiel für die unsymmetrische Formulierung von Gleichgewichtskonstanten sind wässrige Elektrolytlösungen.

gelöste Stoffe: Bezugszustand ideal verdünnte Lösung:

$$\mu_i = \mu_i^\infty + \mathbf{R}T \ln \gamma_{ci}^r c_i$$

Lösungsmittel Wasser: Bezugszustand ideal verdünnte Komponente - sinnlos.
Sinnvoll: Bezugszustand reine Komponente

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O} + \mathbf{R}T \ln a_{H_2O}$$

Beispiel: Dissoziation

$$X + H_2O \rightarrow H^+ + B^-$$

$$\sum \nu_k \mu_k = 0$$

$$\frac{1}{a_{H_2O}} \frac{c_{H^+} c_{B^-}}{c_X} \frac{\gamma_{H^+}^r \gamma_{B^-}^r}{\gamma_X^r} = \exp - \left[ \frac{\mu_{H^+}^\infty + \mu_{B^-}^\infty - \mu_X^\infty - \mu_{o_{H_2O}}}{\mathbf{R}T} \right] = K(T,p) \qquad (15.30)$$

Die Bezugspotentiale $\mu_i^\infty$ sind nicht mehr wie die Größen $\mu_{oi}(p,T)$ aus Standardgrößen berechenbar. Sie müssen aus Messungen bestimmt werden (z. B. Konzentrationsmessungen mit spektroskopischen oder elektrochemischen Methoden).

Hinweis: In der Literatur wird die Gleichgewichtskonstante $K(p,T)$, die Bezugspotentiale $\mu_i^\infty(p,T)$ enthält, oft als $K^\infty$ bezeichnet ("Gleichgewichtskonstante bei idealer Verdünnung").

# Kapitel 16

# Beispiele für homogene und heterogene chemische Gleichgewichte

## 16.1 Boudouardsches Gleichgewicht

Leitet man Luft durch glühende Kohle (Gasgenerator zur CO-Erzeugung) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen $\mathrm{CO}, \mathrm{CO_2}$ und $\mathrm{C}$ ein. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

$$(1) \qquad \mathrm{C} + \mathrm{O_2} = \mathrm{CO_2}$$

$$(2) \qquad 2\mathrm{C} + \mathrm{O_2} = 2\mathrm{CO}$$

Die Reaktionen (1) und (2) werden zur sog. Boudouard-Reaktion zusammengefaßt, indem man (2) von (1) subtrahiert.

$$\boxed{\mathrm{C} + \mathrm{CO_2} = 2\mathrm{CO}} \tag{16.1}$$

Die Reaktion läuft bei hohen Temperaturen ab. Die Annahme einer idealen Gasphase ist zulässig. Der Reaktionspartner $\mathrm{C}$ liegt nur als reiner Feststoff vor, die Komponenten $\mathrm{CO}$, $\mathrm{CO_2}$ sind nicht im Feststoff löslich. Es handelt sich somit um eine heterogenes Gleichgewicht. Allgemein gilt:

$$\sum_k \mu_k \nu_k = 0$$

Die chemischen Potentiale der Reaktionspartner lassen sich wie folgt schreiben:

$$\mu_{\mathrm{C}} = \mu_{0,\mathrm{C}} \neq f(p_i)$$

$$\mu_{\mathrm{CO}} = \mu_{0,\mathrm{CO}} + \mathbf{R}T \ln \frac{p_{\mathrm{CO}}}{p^+}$$

$$\mu_{\mathrm{CO_2}} = \mu_{0,\mathrm{CO_2}} + \mathbf{R}T \ln \frac{p_{\mathrm{CO_2}}}{p^+}$$

Eingesetzt in die Gleichgewichtsbedingung ergibt sich:

$$2\mu_{\mathrm{CO}} - \mu_{\mathrm{C}} - \mu_{\mathrm{CO_2}} = 0$$

$$\ln \frac{p_{\mathrm{CO}}^2 \, p^+}{p^{+^2} \, p_{\mathrm{CO_2}}} = \frac{\mu_{0,\mathrm{C}} + \mu_{0,\mathrm{CO_2}} - 2\mu_{0,\mathrm{CO}}}{\mathbf{R}T}$$

$$\frac{p_{\mathrm{CO}}^2}{p_{\mathrm{CO_2}} \, p^+} = K_3(T) \tag{16.2}$$

$$\mathbf{R}T \ln \, K_3(T) = \mu_{0,\mathrm{C}} + \mu_{0,\mathrm{CO_2}} - 2\mu_{0,\mathrm{CO}} \tag{16.3}$$

Achtung: Wegen der Größe $\mu_{0,\mathrm{C}}$ ist K(T) in diesem Falle nicht identisch mit K(T) einer homogenen Gasreaktion!

Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen:
Mit der Reaktionslaufzahl $\zeta$ ergibt sich unter der Annahme $n^o_{\mathrm{CO_2}} = 1 \; mol$ :

$$n_i = n_i^o + \nu_i$$

$$\begin{array}{rcl} 1 & \rightarrow & 1-\zeta \\ \underline{0} & \rightarrow & \underline{2\zeta} \\ \sum \; 1 & \rightarrow & \sum \; 1+\zeta \end{array}$$

$$y_{\mathrm{CO}} = \frac{p_{\mathrm{CO}}}{p} = \frac{2\zeta}{1+\zeta} \quad ; \quad y_{\mathrm{CO_2}} = \frac{p_{\mathrm{CO_2}}}{p} = \frac{1-\zeta}{1+\zeta} \tag{16.4}$$

Eingesetzt in (16.2) ergibt sich:

$$K(T) = \frac{4\zeta}{1-\zeta} \, \frac{p}{p^+} \tag{16.5}$$

Eliminieren von $\zeta$ und Einsetzen in Gl. (16.4) ergibt:

$$\boxed{\frac{p_{\mathrm{CO}}}{p} = \frac{2}{1+\sqrt{1+\frac{4(p/p^+)}{K_3}}}} \tag{16.6}$$

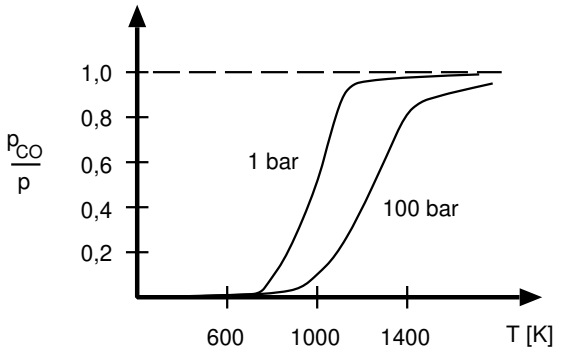



Abbildung 16.1.1: Boudouard-Gleichgewicht

Bild 16.1.1 verdeutlicht auch das Prinzip von Le-Chatelier - Braun. Hoher Druck verschlechtert die Ausbeute an $CO$, da durch die Boudouard-Reaktion aus 1 Mol Gas 2 Mole Gas entstehen.

## 16.2 Verallgemeinertes Gesetz von Henry für schwache Elektrolyte

Erinnerung: Das verallgemeinerte Gesetz von Henry lautet:

$$p_i = \gamma_i^r \, H_{px} \, x_i \qquad \text{bzw.}$$

$$p_i = \gamma_{ci}^r \, H_{pc} \, c_i$$

Das Henrysche Gesetz korreliert nur die Konzentrationen der in molekularer Form vorliegenden Spezies i in Gas- und Flüssigkeitsphase.
Dissoziiert ein Teil der Moleküle in der Flüssigkeit, vermindert sich die Konzentration $c_i$ bzw. der Molanteil $x_i$ der Spezies i entsprechend. Die Konzentration $c_i$ läßt sich über das Massenwirkungsgesetz berechnen.
Das Vorgehen zur Berechnung dieser Gleichgewichte soll an konkreten Beispielen erläutert werden.

Beispiel $SO_2 - H_2O$, Abbildung 16.2.1.

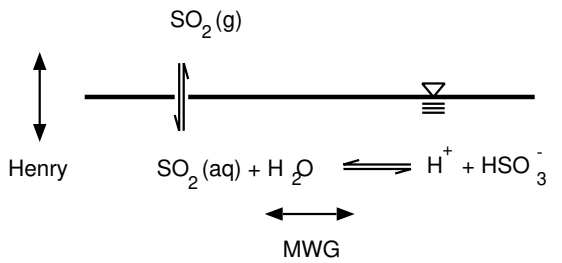



Abbildung 16.2.1: Phasengleichgewicht und überlagertes chemisches Gleichgewicht beim System $SO_2 - H_2O$

Henrysches Gesetz:

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{c,\mathrm{SO_2}}\, c_{\mathrm{SO_2}}\, H_{pc} \tag{16.7}$$

Für das MWG wird eine unsymmetrische Formulierung benutzt. Als Bezugszustand für die gelösten Spezies dient die ideal verdünnte Lösung. Für das an der Reaktion beteiligte $\mathrm{H_2O}$ wählt man den Bezugszustand des reinen realen Stoffes.

$$\frac{1}{a_{\mathrm{H_2O}}}\,\frac{c_{\mathrm{H^+}}\, c_{\mathrm{HSO_3^-}}}{c^L_{\mathrm{SO_2}}}\,\frac{\gamma^r_{c,\mathrm{HSO_3^-}}\,\gamma^r_{c,\mathrm{H^+}}}{\gamma^r_{c,\mathrm{SO_2}}} = K(T,p) \tag{16.8}$$

Die Druckabhängigkeit von K(p,T) ist vernachlässigbar $\rightarrow$ K(T).

Nach Raabe, Harris (J. Chem. Ing. Data 8, 3 (1963) 333) gilt:

$$H_{pc,\mathrm{SO_2}} = \exp\left(9,3795 - \frac{2851,1}{T}\right) \qquad \text{in} \quad \frac{atm\,l}{mol} \tag{16.9}$$

$$K(T) = \exp\left(\frac{1972,5}{T} - 10,967\right) \qquad \text{in} \quad \frac{mol}{l} \tag{16.10}$$

Die Größen $H_{pc}$ und K(T) wurden aus Meßwerten bestimmt. $\mathrm{SO_2}$ löst sich nur geringen Mengen in Wasser. Es gilt daher in guter Näherung:

$$\left.\begin{aligned} c^L_i &\approx [i] \equiv \tilde{m}_i \quad \text{in } \tfrac{mol}{kg\,W} \\ \gamma^r_{ci} &\approx 1 \\ a_{\mathrm{H_2O}} &\approx 1 \end{aligned}\right\} \text{Näherung}$$

Aus (16.8) folgt damit:

$$\frac{[\mathrm{HSO_3^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{SO_2}]} = K(T) \tag{16.11}$$

Außerdem gilt die Elektroneutralitätsbedingung:

$$[\mathrm{H^+}] = [\mathrm{HSO_3^-}] \tag{16.12}$$

$$\frac{[HSO_3^-]^2}{[\mathrm{SO_2}]} = K(T) \quad \rightarrow \quad [HSO_3^-] = \sqrt{K\,[SO_2]}$$

$$c^L_{\mathrm{SO_2},ges} = [\mathrm{SO_2}] + [\mathrm{HSO_3^-}]$$

$$p_{\mathrm{SO_2}} = H_{pc}\,[SO_2] = H_{pc}\,\left(c^L_{\mathrm{SO_2},ges} - [\mathrm{HSO_3^-}]\right)$$

In der Verfahrenstechnik interessiert eigentlich nur die Bilanzgröße, d. h. die gesamte in der Flüssigkeit gelöste $\mathrm{SO_2}$-Menge: $c^L_{\mathrm{SO_2},ges}$

$$p_{\mathrm{SO_2}} = H_{pc}\,c^L_{\mathrm{SO_2},ges}\,\left(1 - \frac{[\mathrm{HSO_3^-}]}{[\mathrm{SO_2}] + [\mathrm{HSO_3^-}]}\right)$$

$$\left(1 - \frac{[\mathrm{HSO_3^-}]}{[\mathrm{SO_2}] + [\mathrm{HSO_3^-}]}\right) = \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{[\mathrm{SO_2}]}{[\mathrm{HSO_3^-}]}}\right) = \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{[\mathrm{SO_2}]}{\sqrt{K\,[\mathrm{SO_2}]}}}\right)$$

Das verallgemeinerte Henrysche Gesetz für $\mathrm{SO_2}$ hat somit folgende Form:

$$\boxed{p_{\mathrm{SO_2}} = H_{pc}\,c^L_{\mathrm{SO_2},ges}\,F_D} \tag{16.13}$$

$$F_D = \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{[\mathrm{SO_2}]}{K}}}\right) \quad \underline{\text{Dissoziationsfaktor}} \quad (0 < F_D < 1) \tag{16.14}$$

bzw. mit $[\mathrm{SO_2}] = \frac{\mathrm{p_{SO_2}}}{\mathrm{H_{pc}}}$:

$$\boxed{F_D = \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{p_{\mathrm{SO_2}}}{K\,H_{pc}}}}\right)} \tag{16.15}$$

Die Gleichungen (16.14) und (16.15) sind verallgemeinerungsfähig für alle Dissoziationsreaktionen, die wie folgt ablaufen:

$$\mathrm{A} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{B^-} + \mathrm{S^+}$$

$$\boxed{\begin{aligned} p_{\mathrm{A}} &= \gamma^r_{c,\mathrm{A}}\, H_{pc}\, F_D\, c^L_{\mathrm{A},ges} \\ F_D &= \left(1 - \frac{1}{1+\sqrt{\frac{p_{\mathrm{A}}}{K^*\, H_{pc}\, \gamma^r}}}\right) \end{aligned}} \tag{16.16}$$

$$K^* = K(T)\, \frac{a_{\mathrm{H_2O}}\, \gamma^r_{c,\mathrm{A}}}{\gamma^r_{c,\mathrm{B^-}}\, \gamma^r_{c,\mathrm{S^+}}} \tag{16.17}$$

Beispiele hierfür sind die Reaktionen:

$$\mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{NH_4^+} + \mathrm{OH^-}$$

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{HCO_3^-}$$

$$\mathrm{H_2S} \rightleftharpoons \mathrm{HS^-} + \mathrm{H^+}$$

Unter Normalbedingungen ist auch bei diesen Reaktionen zulässig, $\gamma^r_{ci} \approx 1$ und $a_{\mathrm{H_2O}} \approx 1$ zu setzen.

Es gibt allerdings auch andere Dissozoationsreaktionen. Gleichungen hierfür sind analog ableitbar. Beispiel:

$$\mathrm{Cl_2} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{Cl^-} + \mathrm{HOCl}$$

Grenzfälle:

a) $K(T) \to 0$ bzw. $(K = 10^{-\infty})$
$F_D = 1$ nicht dissoziierende Moleküle

b) $K(T)$ endlich, $p_{\mathrm{SO_2}} \to 0 \Rightarrow [\mathrm{SO_2}] \to 0$
unendliche Verdünnung $F_D \to 0$, d. h. bei $c_i \to 0$ liegt eine nahezu vollständige Dissoziation vor.

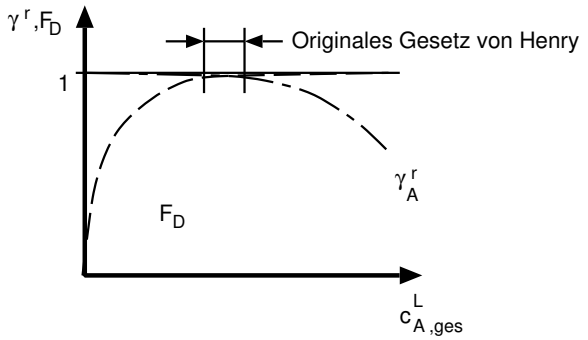



Abbildung 16.2.2: Gültigkeitsbereich des originalen Gesetzes von Henry

Es gibt Stoffe, für die das originale Henry-Gesetz nie gilt: $SO_2$

Dies wird in folgender Tabelle veranschaulicht.

Beispiel: $SO_2$; $20\,^oC$; $H_{pc}$ = 0,713 bar l/mol; K = 0,0145 mol/l

| $p_{SO_2}[mbar]$ | 0,01 | 0,1 | 1 | 10 | 100 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $F_D$ | 0,03 | 0,09 | 0,237 | 0,469 | 0,757 | 0,908 |

Man erkennt, daß selbst bei $p_{SO_2} = 1\,bar$ $F < 1$ ist. Bei den dann vorliegenden Flüssigkeitskonzentrationen ist aber $\gamma^r_{SO_2} \neq 1$

Beispiel: $NH_3$; $40\,^oC$; $H_{pc}$ = 0,033 bar l/mol; K = $1,86 \cdot 10^{-5}$ mol/l

| $p_{NH_3}[mbar]$ | 0,001 | 0,01 | 0,1 | 1 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|
| $F_D$ | 0,56 | 0,80 | 0,927 | 0,976 | 0,992 |

Im Gegensatz zu $SO_2$ geht im Falle von $NH_3$ der Dissoziationsfaktor bereits bei geringen Partialdrücken, also auch geringen Flüssigkeitskonzentrationen gegen 1.

In Abbildung 16.2.3 sind einige Henry-Koeffizienten aus Literaturdaten zusammengestellt.
In der Tabelle sind die Partialdrücke eingetragen, bis zu denen mit $\gamma^r = 1$ gerechnet werden kann. Ebenso sind die Partialdrücke eingetragen, ab welchen $F_D \approx 1$ gesetzt werden kann.
Zwischen diesen beiden Grenzen gilt das originale Henrysche Gesetz.

Anmerkung zu technischen Gaslöslichkeiten (z. B. in Landolt-Börnstein)
Vorsicht: diese sind in der Regel auf $p_i = 1\,bar$ bezogen.

Der Bunsensche Absorptionskoeffizient $\lambda$: Gaslöslichkeit bei $1\ bar$ ($\lambda\ [\frac{cm^3_N}{g\,bar}]$).

Es gilt $\frac{1}{\lambda} = H_{p\rho}$ nur bei $\gamma^r_c = 1$ und $F_D = 1$!

| Gas | $H_{px}$ in bar | | | | | | | $\gamma^r \approx 1$ bei $p_i$ | $F_D$ $< 0,95$ bei $p_i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $20\,^oC$ | $25\,^oC$ | $30\,^oC$ | $35\,^oC$ | $40\,^oC$ | $50\,^oC$ | $60\,^oC$ | | |
| $NH_3$ [1] | | | 1,16 | | 1,84 | 2,65 | 3,65 | $< 25$ $mbar$ | $< 1$ $mbar$ |
| $H_2S$ [1] | | 548 | 610 | | 753 | 897 | 1043 | $< 1\,bar$ | $< 1$ $mbar$ |
| $SO_2$ [5] | 39,6 | 46,64 | 54,62 | | 73,77 | 97,80 | 127,49 | - | $< 5000$ $mbar$ |
| Luft [1),2)] | 67414 | | 80276 | | 88131 | | 102300 | $< 50\,bar$ $< 75\,^oC$ | - |
| $O_2$ [1] | | 44696 | 47664 | | 54231 | 59609 | 63718 | $< 10\,bar$ $< 250\,^oC$ | - |
| $CO_2$ [1] | | 1669 | 1863 | | 2338 | 2884 | 3454 | $< 5\,bar$ | $< 10$ $mbar$ |
| CO [2] | | 58700 | 62800 | | 70500 | | | | - |
| $N_2$ [2] | | 87620 | 93600 | | 105300 | | 121500 | | - |
| NO [2] | 26700 | 29000 | 31400 | | 35658 | | 42300 | | - |
| $Cl_2$ [4] | 722 | | 1074 | | 1407 | | 1876 | | |
| Methanol [3] | | 0,31 | | | | | 1,89 | | - |
| Äthanol [3] | | 0,33 | | 0,674 | | 1,53 | | | - |
| Ethylen-oxid [3] | | 13,40 | 16,00 | | | | | | - |

Quellen:

1) LB = Landolt Börnstein Umrechnung $He = 1220\,bar/\lambda$ wobei $\lambda$ in $\frac{N\ cm^3}{g\ at}$

2) I = International Critical Tables vol 3, p. 256-260

3) D = Dechema Chemistry Data Series I.1a; $H_{px} = \gamma^\infty\, p_{0is}$

4) Brian, Vivian, Piazzo Chem. Eng. Science 21 (1966) 551

5) Rabe, Harris J. Chem. Eng. Data 8, 3 (1963) 333

Abbildung 16.2.3: Henry-Koeffizienten $H_{px}$ in bar für verschiedene Gase in Wasser

Nachbetrachtung: Die dimensionsbehaftete Gleichgewichtskonstante

Die in den zuvor abgeleiteten Gleichungen benutzte Gleichgewichtskonstante ist dimensionsbehaftet. Nachstehend wird erläutert, daß diese Schreibweise gerechtfertigt ist.

Gemäß Gl. (11.36) gilt:

$$\mu_i = \mu^\infty_{c,i}(p,T) + \mathbf{R}T\,\ln a^r_{c,i}$$

Die Größe $\mu_{c,i}^{\infty}$ kann geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}\mu_{c,i}^{\infty}(p,T) &= \mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{\gamma_i^{\infty}}{c^{\infty}} \\ &= \underbrace{\mu_{0i}(p,T) + \mathbf{R}T \ln \gamma_i^{\infty}}_{\mu_i^{\infty}(p,T) \text{ nach (11.33)}} - \mathbf{R}T \ln c^{\infty}\end{aligned}$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\infty}(p,T) + \mathbf{R}T \ln \frac{a_{c,i}^r}{c^{\infty}}} \tag{16.18}$$

Dies ist nun eine Darstellung mit einem dimensionslosen Argument des Logarithmus. Auf dieser Basis lautet das MWG wie folgt:

$$K'(p,T) = \prod \frac{\left(a_{c,i}^r\right)^{\nu_i}}{\left(c^{\infty}\right)^{\Delta\nu}} \tag{16.19}$$

Bei Vernachlässigung der Druckabhängigkeit folgt:

$$K(T) = K'(T)\left(c^{\infty}\right)^{\Delta\nu} = \prod \left(a_{c,i}^r\right)^{\nu_i} \tag{16.20}$$

$$\text{mit } c^{\infty} = c_1$$

Eine ähnliche Vorgehensweise gilt auch für die Molalität.

$$K(T) = \prod \left(a_{\tilde{m},i}^r\right)^{\nu_i} \tag{16.21}$$

Ein weiteres Beispiel für eine zweckmäßige Definition einer Gleichgewichtskonstante:

$$\mathrm{NO} + \mathrm{Fe(II)NTA} \rightleftharpoons \mathrm{Fe(II)NTA \cdot NO}$$

NTA $\rightarrow$ Nitrilo-Triacetic-Acid (Chelatkomplex)

In verdünnter wässsriger Lösung gilt $\gamma^r \approx 1$

$$K(T) = \frac{c_{\mathrm{Fe\,NTA\cdot NO}}^L}{c_{\mathrm{Fe\,NTA}}^L \; c_{\mathrm{NO}}} \qquad \left[\frac{l}{mol}\right]$$

Henry: $c_{\mathrm{NO}} = \frac{p_{\mathrm{NO}}}{H_{pc}}$

$$K'_p(T) = \frac{K(T)}{H_{pc}} = \frac{c^L_{\mathrm{Fe\,NTA{\cdot}NO}}}{c^L_{\mathrm{Fe\,NTA}}\, p_{\mathrm{NO}}} \tag{16.22}$$

$$K'_p(T) \qquad [bar^{-1}]$$

Der Vorteil dieser Definition besteht darin, daß $H_{pc}$ nicht separat gemessen werden muß. Man bestimmt in diesem Fall $K'_p(T)$ direkt aus Messungen der Konzentrationen und des Partialdruckes.

## 16.3 Elektrolytlösungen

Wir beschränken uns in diesem Kapitel auf wässrige Systeme. Wasser wird mit dem Index 1 gekennzeichnet.
In der neueren Literatur wird als Konzentrationsmaß die Molalität benutzt:

$$\tilde{m} \equiv [i] \quad \text{in} \quad \frac{mol}{1000\, g\, \text{Wasser}}$$

Wir benutzen die Bezeichnungen $\tilde{m}$ und $[i]$ je nach Zweckmäßigkeit.

Für alle Elektrolytlösungen gilt für die Ionen das Prinzip der Elektroneutralität:

$$\sum_i \tilde{m}_i\, z_i = 0$$

$z_i$ ist die Zahl der Ladungen pro Ion. Die folgende Tabelle zeigt Beispiele:

| Ion | $Na^+$ | $Ca^{++}$ | $SO_4^{--}$ | $Cl^-$ |
|---|---|---|---|---|
| $z_i$ | 1 | 2 | -2 | -1 |

Das Prinzip der Elektroneutralität läßt sich auch wie folgt formulieren:

$$\boxed{\sum_+ z_+ \tilde{m}_+ = \sum_- z_- \tilde{m}_-} \tag{16.23}$$

Für die Aktivitäten der einzelnen Spezies gelten folgende Ansätze:

- Wasser:

$$a_1 = x_1\, \gamma_1 \tag{16.24}$$

- Ionen/gelöste Moleküle:

$$a^r_i = \tilde{m}_i\, \gamma^r_{m,i} \tag{16.25}$$

In der Literatur schreibt man für $\gamma^r_{m,i}$ nur $\underline{\underline{\gamma_i}}$ bzw. auch oft $\gamma^m_i$. Ebenso schreibt man für $a^r_i$ bzw. $a^r_{m,i}$ nur $\underline{\underline{a_i}}$. Wir übernehmen hier diese vereinfachende Schreibweise.

Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionen sind nicht meßbar, da Ionenlösungen mit nur einer Ionensorte nicht existieren (Elektroneutralität).
Im Massenwirkungsgesetz treten nur Produkte von $\gamma^r_i$ auf, z. B.

$$\mathrm{AB} \rightleftharpoons \nu_+ \mathrm{A}^+ + \nu_- \mathrm{B}^-$$

MWG: $\prod a_i^{\nu_i} = K(p,T)$

$$\frac{a^{\nu_+}_{\mathrm{A}^+}\ a^{\nu_-}_{\mathrm{B}^-}}{a_{\mathrm{AB}}} = K(p,T)$$

bzw.

$$\frac{(\tilde{m}_{\mathrm{A}^+})^{\nu_+}\ (\tilde{m}_{\mathrm{B}^-})^{\nu_-}}{\tilde{m}_{\mathrm{AB}}}\ \frac{(\gamma_{\mathrm{A}^+})^{\nu_+}\ (\gamma_{\mathrm{B}^-})^{\nu_-}}{\gamma_{\mathrm{AB}}} = K(p,T)$$

Somit ist nun das Produkt $(\gamma_{\mathrm{A}^+})^{\nu_+}\ (\gamma_{\mathrm{B}^-})^{\nu_-}$ experimentell bestimmbar.

Daher definiert man einen mittleren Aktivitätskoeffizienten, bzw. mittlere Ionenaktivitäten:

$$a^{\nu_+}_{\mathrm{A}^+}\ a^{\nu_-}_{\mathrm{B}^-} = (a_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \tag{16.26}$$

$$(\gamma^r_{\mathrm{A}^+})^{\nu_+}\ (\gamma^r_{\mathrm{B}^-})^{\nu_-} = \left(\gamma^r_\pm\right)^{\nu_+ + \nu_-} \tag{16.27}$$

Den Größen $\gamma_+, \gamma_-$ kann man nun beliebige Werte zuordnen; es muß nur das Produkt $(\gamma_\pm)^{\nu_+ + \nu_-}$ korrekt sein.

Beispiel: 1-1-Elektrolyt, $\mathrm{NaCl}$ $\quad \nu_+, \nu_- = 1$
Aktivität des in Ionen zerfallenen Salzes:

$$a^{Ionen}_{\mathrm{NaCl}} = a_{\mathrm{Na}^+}\ a_{\mathrm{Cl}^-} = \tilde{m}_{\mathrm{Na}^+}\ \gamma_\pm \quad \tilde{m}_{\mathrm{Cl}^-}\ \gamma_\pm$$

Elektroneutralität: $\tilde{m}_{\mathrm{Na}^+} = \tilde{m}_{\mathrm{Cl}^-}$

$$a^{Ionen}_{\mathrm{NaCl}} = \tilde{m}_i^2\ \gamma_\pm^2 \qquad \underline{\text{i = Spezies Ionen}}$$

Lewis und Randall fanden empirisch für Ionen folgenden Sachverhalt:

Zwischenionische WW beeinflussen $\gamma^r_i$, hierfür ist vor allem die Ladung der Ionen entscheidend.

Einführung der Ionenstärke (auf Molalität bezogen!):

$$\boxed{I_m = \frac{1}{2} \sum \tilde{m}_i\ z_i^2} \tag{16.28}$$

Empirischer Befund: mittlere Aktivitätskoeffizienten $\gamma_\pm$ in verdünnten Lösungen derselben Ionenstärke sind gleich groß.

$$-\ln \gamma_\pm \sim z_+ \, z_- \, \sqrt{I_m} \tag{16.29}$$

Dieser Zusammenhang wird durch die Debye-Hückel-Theorie bestätigt.

Ausgangspunkt:

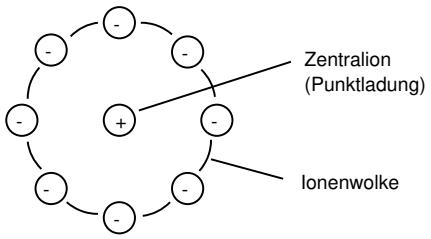



Abbildung 16.3.1: Modellvorstellung der Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie modellliert die konkurrierenden Effekte der elektrostatische Anziehung und der thermischen Bewegung.
Mit der Poisson-Gleichung wird die Ladungsdichteverteilung durch Coulomb-Kräfte beschrieben, mit der Maxwell-Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung die thermische Bewegung.

Zur Herleitung der Theorie seien die Bücher von

- Barrow (Literaturverzeichnis) und
- A.L. Horvath: Handbook of Aqueous Elektrolyte Solutions, Ellis Horwood Ltd., 1985

empfohlen.

Aus dem theoretischen Ansatz ergibt sich das Debye-Hückel-Grenzgesetz gültig für Ionenstärken $I_m < 0,005 \; mol/kg$.

$$-\ln \, \gamma_\pm = A_0 \; \mid z_+ \, z_- \mid \; \sqrt{I_m} \tag{16.30}$$

$$A_0 = \text{Debye-Hückel-Konstante}$$

$$A_0 = \left( \frac{2 \, \pi \, N_A \, \rho_0}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^3}{(k \, T \, D)^{3/2}}$$

mit:

| | | |
|---|---|---|
| $N_A$ | = | Avogadro-Zahl $6 \cdot 10^{23} \, mol^{-1}$ |
| $\rho$ | = | Dichte in $g/cm^3$ |
| $e$ | = | Elementarladung $1,6 \cdot 10^{-19} \, C$ |
| $k$ | = | Boltzmann-Konstante $1,38 \cdot 10^{-23} \, JK^{-1}$ |
| $D$ | = | Dielektrizitätskonstante der Lösung |

Bei $25\,^oC$ ist $A_0 = \frac{0{,}5108}{\log e} \quad \Rightarrow \quad \underline{A_0 = 1{,}176\, kg^{1/2}\, mol^{-1/2}}$.

Anmerkung: In der Literatur benutzt man oft auch den Zehnerlogarithmus:

$$-\log_{10}\, \gamma_\pm = A_0' \mid z_+\, z_- \mid \sqrt{I_m} \tag{16.31}$$

$$\text{wobei } A_0' = 0{,}5108\, kg^{1/2}\, mol^{-1/2}$$

Die Gleichungen (16.30) bzw. (16.31) lassen sich auch allgemein pro Ionenspezies i schreiben.

$$-\log_{10}\, \gamma_i = A_0'\, z_i^2\, \sqrt{I_m} \tag{16.32}$$

$$\text{mit i = Ionenspezies, z.B. } \gamma_+, \gamma_-$$

Im Folgenden wird der Nachweis geführt, daß beide Gleichungen ((16.31) und (16.32)) identisch sind:
Wir benutzen hierzu die Definitionsgleichung (16.27) und führen die Abkürzungen $\nu_+ = x$ und $\nu_- = y$ ein.

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^x\, \gamma_-^y\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

$$\log \gamma_\pm = \frac{1}{x+y}\, \log\, \left(\gamma_+^x\, \gamma_-^y\right) = \frac{1}{x+y}\, [x\, \log\, \gamma_+ + y\, \log\, \gamma_-]$$

Einsetzen von (16.32) ergibt

$$\log\, \gamma_\pm = \frac{c}{x+y}\, \sqrt{I_m}\, \left(x z_+^2 + y z_-^2\right)$$

Elektroneutralität:

$$x z_+ + y z_- \;=\; 0$$

$$\text{bzw.} \quad x z_+^2 + y z_- z_+ \;=\; 0$$

$$x z_+ z_- + y z_-^2 \;=\; 0$$

$$\text{Addition:} \quad x z_+^2 + y z_-^2 \;=\; -z_+ z_- (x+y)$$

Einsetzen in $\log\, \gamma_\pm$ ergibt

$$\log\, \gamma_\pm = -c \mid z_+ z_- \mid \sqrt{I_m}$$

Somit folgt: Mit der Definition (16.27) des mittleren Aktivitätskoeffizienten sind die Gleichungen (16.32) und (16.31) identisch.

Beispiel: Wir betrachten eine verdünnte $CaCl_2$-Lösung mit $I_m = 0,01$ und benutzen zunächst die DH-Gleichungen nach (16.31).

$$\begin{aligned} -\log_{10}\,\gamma_\pm &= 0,51 \mid z_+ z_- \mid \sqrt{I_m} \\ &= 0,51 \mid 2\,(-1) \mid \sqrt{I_m} \\ \rightarrow \gamma_\pm &= 0,79 \end{aligned}$$

Alternativ dazu benutzen wir Gleichung (16.32):

$$-\log_{10}\,\gamma_i = 0,51\,z_i^2\,\sqrt{I_m}$$

Für $i = Ca^+$ und $i = Cl^-$ folgen:

$$-\log_{10}\,\gamma_+ = 0,51\,z_+^2\,\sqrt{I_m} \quad \rightarrow \gamma_+ = 0,625$$

$$-\log_{10}\,\gamma_- = 0,51\,z_-^2\,\sqrt{I_m} \quad \rightarrow \gamma_- = 0,899$$

Aus Gleichung (16.27) ergibt sich mit $\nu_+ = 1$ und $\nu_- = 2$

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^1\,\gamma_-^2\right)^{\frac{1}{3}} = 0,79$$

Beide Ergebnisse sind erwartungsgemäß gleich.

Die Debye-Hückel-Theorie (DH-Theorie) wurde unter Berücksichtigung der Ionengröße $r_i$ erweitert:

$$-\ln\,\gamma_\pm = \frac{A_0 \mid z_+ z_- \mid \sqrt{I_m}}{1 + B_m\,r_i\,\sqrt{I_m}} \tag{16.33}$$

$$B_m = \left(\frac{8\,\pi\,N_A\,\rho_0}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e}{(k\,T\,D)^{1/2}}$$

Verschiedene weitere Modifikationen der erweiterten DH-Theorie gelten für $I < 0,1\,mol/kg$, z. B. die Modifikation von Pitzer:

$$\ln\,\gamma_i = -A_0\,z_i^2\,\left[\frac{\sqrt{I_m}}{1 + 1,2\sqrt{I_m}} + \frac{1}{1,2}\,\ln\left(1 + 1,2\sqrt{I_m}\right)\right] \tag{16.34}$$

Literaturhinweis:

- Krümmel et al., Z. phys. Chem. Leipzig 264(1983)2, 362
- Edwards et al., AIChE.-J. 24(1978)6, 968

Für konzentrierte Elektrolytlösungen sind die Gleichungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten wie folgt aufgebaut.

$$\ln \gamma_i = \underbrace{\mathrm{DH}\,(\sqrt{m})}_{1)} + \underbrace{Bm + Cm^2 + Dm^3}_{2)} \tag{16.35}$$

mit

1) Debye-Hückel-Term, Coulomb-Kräfte

2) Virialgleichung, binäre und ternäre WW

Merke: Das Debye-Hückel-Gesetz ist ähnlich wie das ideale Gasgesetz ein Grenzgesetz, das in allen anderen Gleichungen enthalten sein muß.

Im DH-Gesetz ist $\gamma_i$ ionenunspezifisch!

Neben Werten für $\gamma_i$ wird noch ein Ausdruck für die Aktivität des LM (Wasser) benötigt. Bezugszustand ist hier der reine reale Stoff. Diese Gleichungen haben ähnliche Strukturen wie (16.35).

$$\ln a_1 = M_1 \{DH + \cdots\} \tag{16.36}$$

wobei

$$DH = \frac{2}{3} \frac{A_0\, I_m \sqrt{I_m}}{1 + 1,2\sqrt{I_m}}$$

Die bisher betrachteten Gleichungen zur Berechnung von $\gamma_i^r$ oder von $a_1$ berücksichtigen allerdings nur Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Befinden sich in der Lösung zusätzlich Moleküle, z.B. gelöste Gase, müssen noch Molekül-Ion und Molekül-Molekül-Wechselwirkungen mit einbezogen werden.

Hierzu sei auf die Literatur verwiesen:

- Edwards, Maurer, Newman, Prausnitz: AIChE.-J. 24(1978) 966
- Beutier, Renon: Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 17(1978) 220
- Kümmel, Kügler, Mascheski, Hornemann: Z. phys. Chem. Leipzig 264(1983)2, 362

## 16.4 Phasengleichgewichte mit chemischen Reaktionen

### 16.4.1 Das $SO_2$ / Sulfit /Bisulfitsystem

Die Absorption von $SO_2$ in Natronlauge verläuft bei ausreichendem Laugeüberschuß z. B. bei $pH > 10$ über folgende Summenreaktion:

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Es ist allerdings auch bei niedrigen pH-Werten, d. h. im sauren Bereich bis etwa pH = 4 möglich, $SO_2$ in Sulfitlösungen gemäß der nachstehenden Summenreaktion zu absorbieren.

$$SO_2 + H_2O + Na_2SO_3 \rightarrow 2NaHSO_3$$

$NaHSO_3$ : Hydrogensulfit / Bisulfit

Diese Reaktionen spielen insbesondere bei der Rauchgasreinigung eine wichtige Rolle , beispielsweise beim sog. Wellmann-Lord-Verfahren, das nach folgendem Schema abläuft:

$$SO_2 + H_2O + Na_2SO_3 \underset{\text{Regeneration bei } 100^\circ C \text{ (Desorption in Eindampfanlage)}}{\overset{\text{Absorption bei } 50^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2\ NaHSO_3$$

Grundlage zur Auslegung solcher Absorptionsprozesse (Chemisorption) ist die Kenntnis des entsprechenden Phasengleichgewichtes.
Das Ziel dieses Kapitels ist die Ableitung einer Gleichung zur Berechnung des $SO_2$-Partialdruckes über wässrigen Sulfit/Bisulfit-Systemen.
Dabei sollen Gleichgewichte bei niedrigen Drücken mit idealen Gasphasen betrachtet werden.

Es handelt sich ebenso wie in Kapitel 16.2 um die Überlagerung von Phasengleichgewichten und chemischen Gleichgewichten, Abb. 16.4.1

Bei der Absorption von $SO_2$ in wässrigen Sulfit/Bisulfit-Lösungen laufen real folgende Einzlreaktionen ab:

0) $SO_2(g) \rightarrow SO_2(aq)$ phys. Lösung

1) $SO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$

2) $HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{--}$

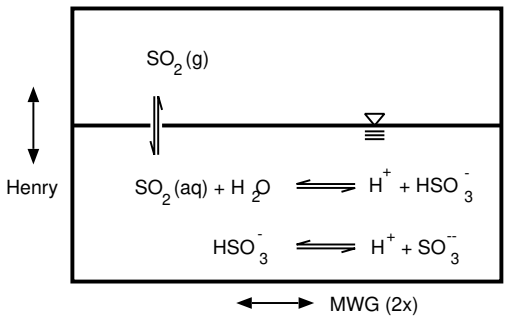



Abbildung 16.4.1: Absorption von $SO_2$ in Sulfit/Bisulfitlösungen

Henrysches Gesetz:

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, H_{pc}\, c_{\mathrm{SO_2}} \tag{16.37}$$

bzw. mit $\tilde{m}_{\mathrm{SO_2}} \equiv [\mathrm{SO_2}]$

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, H_{p\tilde{m}}\, [\mathrm{SO_2}] \tag{16.38}$$

Es ist zu beachten, daß $[\mathrm{SO_2}]$ die Molalität des in molekularer Form in der Flüssigkeit vorliegenden $SO_2$ bedeutet.

Massenwirkungsgesetze für die Reaktionen 1) und 2):

$$\frac{[\mathrm{HSO_3^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{SO_2}]} \frac{\gamma^r_{\mathrm{HSO_3^-}}\ \gamma^r_{\mathrm{H^+}}}{\gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, a_{\mathrm{H_2O}}} = K_1(p,T) \tag{16.39}$$

$$\frac{[\mathrm{SO_3^{--}}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{HSO_3^-}]} \frac{\gamma^r_{\mathrm{SO_3^{--}}}\ \gamma^r_{\mathrm{H^+}}}{\gamma^r_{\mathrm{HSO_3^-}}} = K_2(p,T) \tag{16.40}$$

Folgende Abkürzungen werden eingeführt:

$$\frac{[\mathrm{HSO_3^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{SO_2}]} = K_1(p,T) \frac{\gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, a_{\mathrm{H_2O}}}{\gamma^r_{\mathrm{HSO_3^-}}\ \gamma^r_{\mathrm{H^+}}} = K_1^*$$

$$\frac{[\mathrm{SO_3^{--}}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{HSO_3^-}]} = K_2(p,T) \frac{\gamma^r_{\mathrm{HSO_3^-}}}{\gamma^r_{\mathrm{SO_3^{--}}}\ \gamma^r_{\mathrm{H^+}}} = K_2^*$$

Umstellen ergibt:

$$[\mathrm{SO_3^{--}}] = \mathrm{K_2^*} \frac{[\mathrm{HSO_3^-}]}{[\mathrm{H^+}]} = \mathrm{K_2^*\, K_1^*} \frac{[\mathrm{SO_2}]}{[\mathrm{H^+}]^2}$$

mit:

$$[\mathrm{HSO_3^-}] = \mathrm{K_1^*} \frac{[\mathrm{SO_2}]}{[\mathrm{H^+}]}$$

Prinzip der Elektroneutralität (Ladungsbilanz):

$$[\mathrm{H^+}] + [\mathrm{Na^+}] = [\mathrm{HSO_3^-}] + 2[\mathrm{SO_3^{--}}] + [\mathrm{OH^-}] \tag{16.41}$$

In die Ladungsbilanz werden die oben stehenden Gleichungen für $[\mathrm{HSO_3^-}]$ und $[\mathrm{SO_3^{--}}]$ eingesetzt und daraus ein Ausdruck für $[\mathrm{SO_2}]$ ermittelt. Aus dem Gesetz von Henry $p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, H_{p\tilde{m}}\, [\mathrm{SO_2}]$ mit

$$[\mathrm{SO_2}] = \frac{[\mathrm{H^+}]^2\,([\mathrm{H^+}] + [\mathrm{Na^+}] - [\mathrm{OH^-}])}{\mathrm{K_1^*}\,[\mathrm{H^+}] + 2\mathrm{K_1^*}\,\mathrm{K_2^*}}$$

folgt dann schließlich:

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, H_{p\tilde{m}_{\mathrm{SO_2}}}\, \frac{[\mathrm{H^+}]^2\,([\mathrm{H^+}] + [\mathrm{Na^+}] - [\mathrm{OH^-}])}{K_1^*\,[\mathrm{H^+}] + 2\mathrm{K_1^*}\,\mathrm{K_2^*}} \tag{16.42}$$

Gleichung (16.42) kann wie folgt auf den pH-Wert umgeformt werden:

$$\frac{[\mathrm{SO_3^{--}}]}{[\mathrm{HSO_3^-}]} = K_2^*[\mathrm{H^+}]^{-1}$$

Definition des pH-Wertes:

$$pH = -\log\left(\gamma^r_{\mathrm{H^+}}\,[\mathrm{H^+}]\right) \tag{16.43}$$

$$[\mathrm{H^+}] = 10^{-\mathrm{pH}}\,\frac{1}{\gamma^{\mathrm{r}}_{\mathrm{H^+}}}$$

$$\frac{[\mathrm{SO_3^{--}}]}{[\mathrm{HSO_3^-}]} = K_2^*\,\gamma^r_{\mathrm{H^+}}\,10^{pH}$$

Werte für $K_1, K_2$ und $\gamma^r$ können aus folgenden Tabellen entnommen werden. Henry-Koeffizienten sind nach Gleichung 16.9 zu berechnen.

$$\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4\, T$$

| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $K_1$ | 122,53 | -3768 | -20 | 0 |
| $K_2$ | -21,27 | 1333,4 | 0 | 0 |

Quelle: Beutier,Renon: Ind. Engng. Chem. Proc.. Des. Dev. 17, 3 (1978) 220

Aktivitätskoeffizienten einer 1-molaren Lösung ($\mathrm{Na^+} = 1\ mol/l$) bei $60\,^oC$ nach Kümmel et al., Z. phys. Chemie, Leipzig, 264 (1983) 2, 362-368.

| Ion | $[\mathrm{H^+}]$ | $[\mathrm{SO_2}]$ | $[\mathrm{HSO_3^-}]$ | $[\mathrm{SO_3^{--}}]$ |
|---|---|---|---|---|
| $\gamma^r_{m\,i}$ | 0,68 | 1,0 | 0,43 | 0,05 |

Beispiel: $\mathrm{Na}^+ = 1\,mol/l$, $60\ ^oC$

| $\mathrm{SO_3^{--}/HSO_3^-}$ | $[\mathrm{H}^+]$ | pH | $p_{\mathrm{SO_2}}\ [mbar]$ |
|---|---|---|---|
| 275 | $1,47 \cdot 10^{-9}$ | 9 | 0 |
| 27,5 | $1,47 \cdot 10^{-8}$ | 8 | 0 |
| 2,75 | $1,47 \cdot 10^{-7}$ | 7 | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 0,275 | $1,47 \cdot 10^{-6}$ | 6 | $9 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,0275 | $1,47 \cdot 10^{-5}$ | 5 | 1,33 |
| 0,00275 | $1,47 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 14 |

Aus dem Berechnungsbeispiel ist klar zu erkennen, daß unterhalb von pH = 5 der $\mathrm{SO_2}$-Partialdruck stark zunimmt. Im Bereich pH = 5 - 7 ist dahingegen $\mathrm{SO_2}$ (typische Rauchgaskonzentrationen liegen bei ca. 1000 ppm) gut absorbierbar.

Anmerkung: Die Konzentrationen $[\mathrm{HSO_3^-}]$ und $[\mathrm{SO_3^{--}}]$ sind nicht direkt meßbar. Dahingegen kann der pH-Wert einer Lösung relativ einfach gemessen werden.

### 16.4.2 Das $\mathrm{CO_2}$/Carbonat/Bicarbonatsystem

Die Reaktionsgleichungen des $\mathrm{CO_2}$/Carbonat/Bicarbonatsystems sind vollkommen analog zu den in Kapitel 16.4.1 dargestellten Gleichungen:

$$0) \qquad \mathrm{CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)}$$

$$1) \qquad \mathrm{CO_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-}$$

$$2) \qquad \mathrm{HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--}}$$

Dies führt zu einer der Gleichung (16.42) analogen Gleichung zur Berechnung des Partialdruckes $p_{\mathrm{CO_2}}$.

$$p_{\mathrm{CO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{CO_2}}\, H_{p\tilde{m}_{\mathrm{CO_2}}}\, \frac{[\mathrm{H^+}]^2\,([\mathrm{H^+}] + [\mathrm{Na^+}] - [\mathrm{OH^-}])}{K_1^*\,[\mathrm{H^+}] + 2\mathrm{K_1^*\,K_2^*}}$$

Mit

$$\frac{[\mathrm{CO_3^{--}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = 10^{(\log K_2^* \gamma^+ + pH)}$$

und den Werten der folgenden Tabelle für $K_1, K_2$ und $\gamma^r$ kann man $\mathrm{CO_2}$-Partialdrücke in Abhängigkeit des pH-Wertes berechnen.

$$\ln K = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T + C_4\, T$$

| | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $K_1$ | 2767,92 | -80063,5 | -478,65 | 0,715 |
| $K_2$ | 12,41 | -6286,9 | 0 | -0,0506 |

Quelle: Beutier,Renon → siehe Kap. 16.4.1

Aktivitätskoeffizienten einer 1-molaren Lösung ($\mathrm{Na}^+ = 1\ mol/kg$) bei $60\,^oC$ nach Kümmel et al. → siehe Kap. 16.4.1

| Ion | $\mathrm{CO}_2$ | $\mathrm{HCO}_3^-$ | $\mathrm{CO}_3^{--}$ |
|---|---|---|---|
| $\gamma^r_{mi}$ | 0,8 | 0,4 | 0,05 |

Berechnungsergebnisse sind aus folgender Tabelle für $60\ ^oC$ und $\mathrm{Na}^+ = 1\ mol/kg$ zu entnehmen:

| $[\mathrm{CO}_3^{--}]/[\mathrm{HCO}_3^-]$ | $[\mathrm{H}^+]$ | pH | $p_{\mathrm{CO}_2}\ [mbar]$ |
|---|---|---|---|
| 588 | $1,47 \cdot 10^{-12}$ | 12 | 0 |
| 58 | $1,47 \cdot 10^{-11}$ | 11 | $4 \cdot 10^{-3}$ |
| 5,8 | $1,47 \cdot 10^{-10}$ | 10 | 0,37 |
| 0,58 | $1,47 \cdot 10^{-9}$ | 9 | 22 |
| 0,058 | $1,47 \cdot 10^{-8}$ | 8 | 432 |

Der Vergleich mit dem $\mathrm{SO}_2$-System zeigt, daß das $\mathrm{CO}_2$-System ca. 4 - 5 pH-Werte höher abgepuffert ist, d. h. das $\mathrm{CO}_2$ nur im alkalischen Bereich absorbiert wird. Aus diesem Grund werden Rauchgasentschwefelungsanlagen bei pH-Werten zwischen 5 - 7 gefahren.
Dadurch kann man die Absorption von $\mathrm{CO}_2$ sicher verhindern. Man spricht von einer sog. Gleichgewichtsselektivität.

# Kapitel 17

# Bilanzierung von Systemen mit chemischen Reaktionen

## 17.1 Entropieproduktion bei chemischen Reaktionen und Affinität

Die Reaktionslaufzahl $\zeta$ wurde bereits in Kapitel 9 definiert. Sie ist ein Maß für den Fortschritt einer Reaktion beginnend von den Ausgangsstoffen mit den Molzahlen $n_i^o$.

$$\boxed{dn_i = \nu_i \, d\zeta} \tag{17.1}$$

$\left.\begin{array}{lll} \nu_i > 0 & \text{entstehende} \\ \nu_i < 0 & \text{verschwindende} \end{array}\right\}$ Stoffe

$$n_i = n_i^o + \nu_i \zeta \tag{17.2}$$

$\zeta = 0, n_i = n_i^o$ : Beginn der Reaktion

Definition:

$$\boxed{r = \frac{d\zeta}{d\tau}} \tag{17.3}$$

Reaktionsgeschwindigkeit

Wir untersuchen im Folgenden die Frage, wie die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Entropieproduktion zusammenhängt.
Wir betrachten hierzu eine chemische Reaktion und zwar zunächst in einem isobaren bzw. in einem isochoren geschlossenen System.

a) Isobares System (p = const., T = const.)

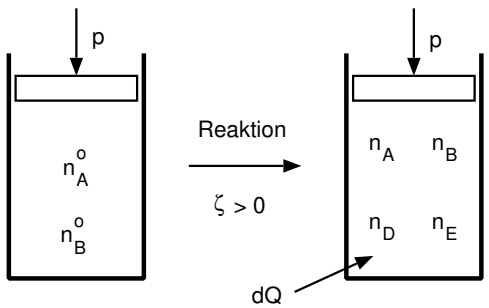



Abbildung 17.1.1: Isobar, isotherme Reaktion

Zur Beschreibung der in Abbildung 17.1.1 dargestellten Reaktion nehmen wir an, daß der Kolben während der Reaktion reibungsfrei gleitet, d. h.

$$dL = -p\,dV$$

Aus dem 1. HS folgt:

$$dU = dL + dQ = -p\,dV + dQ$$

$$dU + p\,dV = dQ$$

Für p = const. gilt:

$$dU + p\,dV = d\underbrace{(U + pV)}_{H} = dQ$$

$$dH = dQ \tag{17.4}$$

Wie ändert sich S während der Reaktion?
Nach Gleichung (6.10) kann man schreiben:

$$T\,dS = dH - V\,dp - \sum \mu_k\,dn_k \tag{17.5}$$

Die Entropieänderung setzt sich aus der Entropieproduktion aufgrund irreversibler Prozesse und aus der Entropieströmung zusammmen.

$$dS = d_i\,S + d_a\,S$$

wobei in geschlossenen Systemen gilt: $T\,d_aS = dQ$.

Eingesetzt in (17.5) unter Berücksichtigung von (17.4) erhält man:

$$T\,d_iS + \underbrace{T\,d_aS}_{dQ} = dQ - \underbrace{V\,dp}_{0} - \sum \mu_k\,dn_k$$

$$d_i S = -\frac{1}{T} \sum \mu_k \, dn_k = -\frac{1}{T} \left( \sum \mu_k \, \nu_k \right) \, d\zeta \tag{17.6}$$

Der 2. Hauptsatz fordert $d_i S \geq 0$. Bei Ablauf einer chemischen Reaktion wird also Entropie produziert bis das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Es handelt sich um einen natürlich ablaufenden Ausgleichsvorgang.

$$\boxed{\frac{d_i \, S}{d\tau} = \frac{1}{T} \left( - \sum \mu_k \, \nu_k \right) \, \frac{d\zeta}{d\tau}} \qquad T, p = const. \tag{17.7}$$

b) Isochores System (V, T = const.)
Aus der Fundamentalgleichung nach (5.5) erhält man:

$$T \, dS = dU + \underbrace{p \, dV}_{0} - \left( \sum \mu_k \, \nu_k \right) \, d\zeta \tag{17.8}$$

Der 1. Hauptsatz ergibt: $dU = dQ = T \, d_a S$. Eingesetzt in (17.8) erhält man:

$$T \, d_i S = \left( - \sum \mu_k \, \nu_k \right) \, d\zeta$$

$$\boxed{T \frac{d_i S}{d\tau} = \left( - \sum \mu_k \, \nu_k \right) \, r} \tag{17.9}$$

Dies ist das gleiche Ergebnis wie bei p = const. unter a). Es handelt sich also offensichtlich um ein allgemeingültiges Prinzip.

<u>Definition:</u> Affinität

$$\boxed{A = - \sum \mu_k \, \nu_k} \tag{17.10}$$

Die Affinität kann als Triebkraft einer chemischen Reaktion interpretiert werden.

$$\begin{array}{rcll} |\, A \,| & > & 0 & \text{vor einer Reaktion} \\ A & = & 0 & \text{im thermodynamischen Gleichgewicht} \end{array}$$

$$T\frac{d_i S}{d\tau} = A\,r \tag{17.11}$$

Aus dem 2. Hauptsatz $d_i S \geq 0$ ergibt sich die Ungleichung von De Donder:

$$A\,r \geq 0 \tag{17.12}$$

$\rightarrow$ Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität haben immer gleiches Vorzeichen.

| | | |
|---|---|---|
| $A > 0$ | $r > 0$ | Reaktion |
| $A < 0$ | $r < 0$ | Reaktion |
| $A = 0$ | $r = 0$ | Thermodynamisches GG |
| $A \neq 0$ | $r = 0$ | gehemmtes GG (z. B. $\mathrm{H_2 + O_2}$) |

Merke: Vorzeichen von A bzw. r ist immer von der Form der angeschriebenen Reaktionsgleichung abhängig!

Wichtig: A und $\zeta$ beschreiben auch Nichtgleichgewichtszustände bei p, T bzw. V, T!

Die Erweiterung von Gl. (17.11) auf R Reaktionen führt zu folgender Formulierung:

$$T\,{}_i\dot{S} = \sum_{j=1}^{R} A_j\,r_j \tag{17.13}$$

Affinität und Potentialfunktion

$$\begin{aligned} dG &= -S\,dT + V\,dp + \sum \mu_k\,dn_k \\ dF &= -S\,dT - p\,dV + \sum \mu_k\,dn_k \end{aligned}$$

Mit der Reaktionslaufzahl lassen sich die Differentiale umformulieren:

$$\begin{aligned} dG &= -S\,dT + V\,dp + \left(\sum \mu_k\,\nu_k\right)\,d\zeta \\ dF &= -S\,dT - p\,dV + \left(\sum \mu_k\,\nu_k\right)\,d\zeta \end{aligned}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{T,p} = -A = \sum \mu_k \, \nu_k} \tag{17.14}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial F}{\partial \zeta}\right)_{T,V} = -A = \sum \mu_k \, \nu_k} \tag{17.15}$$

$$\mu_i = G_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

Definition:

$$\boxed{\sum \mu_i \, \nu_i = \sum G_i \, \nu_i = \Delta_R \, G} \tag{17.16}$$

$$\boxed{\Delta_R \, G = -A} \tag{17.17}$$

$\Delta_R \, G$ = freie Reaktionsenthalpie

= freie Enthalpieänderung pro Formelumsatz (FU)

Generell gilt:

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \zeta}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \zeta}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \zeta}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \zeta}\right)_{T,V} \tag{17.18}$$

Beispiele:

a)

$$\mathrm{N_2} + 3\mathrm{H_2} \rightleftharpoons 2\mathrm{NH_3} \qquad -\Delta_R \, G = A = 33,4 \, \frac{kJ}{mol \, FU}$$

bei 298 K, 1 atm

$A > 0 \rightarrow$ spontaner Ablauf der Reaktion zu $\mathrm{NH_3}$ ist möglich. Es liegt aber eine Hemmung vor.

b)

$$\mathrm{H_2(g) + F_2(g) = 2HF} \qquad -\Delta_R G = A = 543,5\,\frac{kJ}{mol\,FU}$$

bei 298 K, 1 atm. Spontaner Ablauf der Reaktion zu HF.

Als Fazit der vorangegangenen Betrachtungen kann man festhalten, daß in einfachen Systemen mit einer Arbeitskoordinate V eine chemische Reaktion stets Entropieproduktion bedeutet, d. h. chemische Reaktionen in diesen Systemen sind stets irreversibel.

Reversible chemische Reaktionen sind als Grenzfall nur in elektrochemischen Zellen durchführbar, Abb. 17.1.2.

Im Gegensatz zu dem in Abb. 17.1.1 dargestellten System besitzt die elektrochemische Zelle eine Systemkoordinate zur Speicherung/Abgabe von elektrischer Arbeit $dL_{el}$ (Systemkoordinate $q_{el}$) und arbeitet im Grenzfall kleiner Stromstärken reversibel.

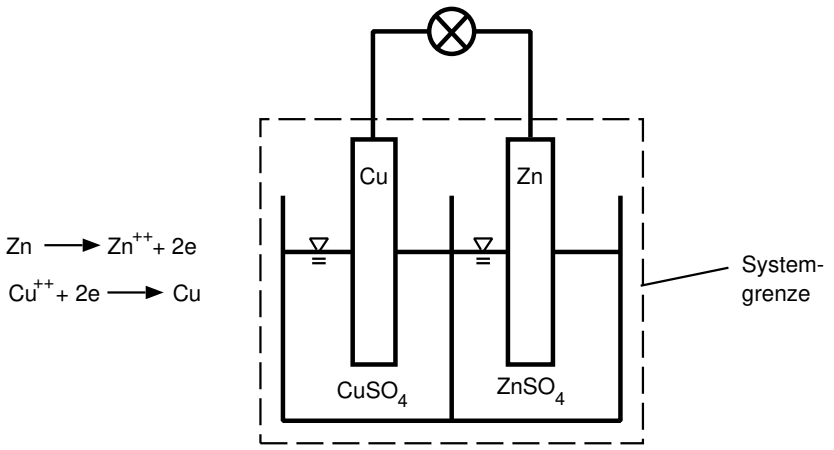



Abbildung 17.1.2: Elektrochemische Zelle, Daniell-Element

1. Hauptsatz: $dU = dQ + dL$

$$dL = -p\,dV + dL_{el} + dL_{diss} \tag{17.19}$$

Im reversiblen Fall ist $dL_{diss} = 0$, bzw. $d_i S = 0$. Somit ist:

$$dQ = T\,d_a S = T\,dS$$

Zusammen mit (17.19) in den 1. HS eingesetzt erhält man

$$\underbrace{dU + p\,dV - T\,dS}_{\text{Behauptung: } dG_{p,T}} = dL_{el} \tag{17.20}$$

Beweis: $G = U + pV - TS$

$$dG_{p,T} = dU + p\,dV - T\,dS$$

$$\boxed{dG_{p,T} = dL_{el} = U_{el}\,dq_{el}} \tag{17.21}$$

Die Abnahme der freien Enthalpie entspricht der maximal gewinnbaren Arbeit bei p, T = const. Die reversible Führung einer chemischen Reaktion bei Vorhandensein entsprechender Systemkoordinaten ist also möglich.

## 17.2 Energieumsatz in geschlossenen Systemen

a) p = const., T = const.

1. Hauptsatz: $dU = dQ + dL$

$$dL_{rev} = -p\,dV$$

$$\begin{aligned} \underbrace{dU + p\,dV} &= dQ \\ dH &= dQ \end{aligned}$$

Die Änderung der Enthalpie $H(p, T, n_i)$ wird durch das totale Differential beschrieben:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial n_k}\right)_{p,T,n_{j\neq k}}}_{H_k} dn_i \tag{17.22}$$

$H_k$ = partielle molare Enthalpie

Mit dp, dT = 0 folgt:

$$dH = \sum H_k\,\nu_k\,d\zeta$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial \zeta}\right)_{p,T} = \sum H_k \nu_k = \Delta_R H} \tag{17.23}$$

$\Delta_R H$ = Reaktionsenthalpie pro molarem Formelumsatz
= Reaktionswärme bei p = const., T = const.

$$\boxed{Q_P = \Delta_R H = \sum H_k \, \nu_k} \tag{17.24}$$

Reaktionswärme bei konstantem Druck pro molarem Formelumsatz

Achtung: $H_i \neq H_{0i}$ !

Alternative Darstellung:

$$Q_P = \Delta_R H = \overline{H}_{II} - \overline{H}_I \tag{17.25}$$

Es bedeuten die Indices:

I = vor der Reaktion

II = nach der Reaktion

Generell gilt für die Enthalpie einer Mischphase:

$$\overline{H} = \sum \nu_k \, H_{0k} + \Delta \overline{H}_M$$

mit $\Delta \overline{H}_M$ = Mischungsenthalpie

$$\rightarrow \Delta_R H = \sum_{II} \nu_k \, H_{0k} - \sum_{I} \nu_k \, H_{0k} + \Delta \overline{H}_{M_{II}} - \Delta \overline{H}_{M_I} \tag{17.26}$$

b) T, V = const.

1. Hauptsatz: $dU = dQ$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} \underbrace{dT}_{=0} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} \underbrace{dV}_{=0} + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T,V,n_{j\neq k}} \nu_i \, d\zeta \tag{17.27}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \zeta}\right)_{T,V} = \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T,V,n_{j\neq k}} \nu_k = \Delta_R U \tag{17.28}$$

Im folgenden stellen wir U als Funktion von p,T und $n_i$ dar: $U = U(p, T, n_i)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum U_k \, dn_k \tag{17.29}$$

mit $U_k$ = partielle molare innere Energie

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \sum V_k \, dn_k \tag{17.30}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T,V} dn_k \tag{17.31}$$

Einsetzen von (17.30) ergibt:

$$\begin{aligned} dU = & \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i}\right] dT \\ & + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n_i}\right] dp \\ & + \sum \left[\left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} V_k\right] dn_k \end{aligned}$$

Vergleich mit (17.29) ergibt u. a.:

$$U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V} + V_i \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = U_i - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} V_i} \tag{17.32}$$

Nur im Falle eines <u>idealen</u> Gases gilt mit $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} = 0$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = U_i$$

Was ist $U_i$?

$$U_i = H_i - pV_i \tag{17.33}$$

$$\boxed{U_i = \mu_i - T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} - p\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i}} \tag{17.34}$$

Nur wenn keine Mischungsgrößen auftreten gilt $U_i = U_{0i}$ !

## 17.3 Offene Systeme

Wir betrachten ein offenes System gemäß Abbildung 17.3.1.
Die Molzahl einer Komponente i kann sich allgemein ändern durch Zufuhr dieser Komponente $(d_a\, n_i)$ oder durch chemische Reaktion im System $(d_i\, n_i)$.

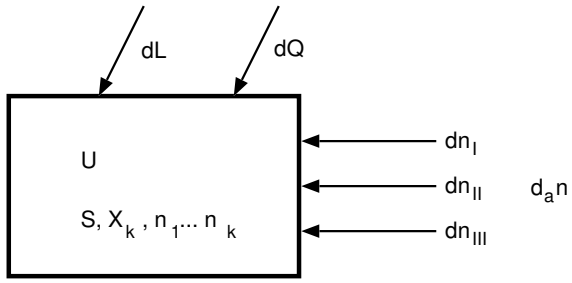



Abbildung 17.3.1: Offenes System

Das betrachtete System ist Träger der Variablen $S, X_k, n_1 \ldots n_k$. $X_k$ = generalisierte Verschiebungen.

$$\left.\begin{array}{rcl} X_1 & = & V \\ X_2 & = & q_{el} \end{array}\right\} \text{Beispiele für generalisierte Verschiebungen}$$

- Definition von L $\equiv$ Nutzarbeit $(= L_t)$ = Arbeit; ohne Verschiebearbeit der Stoffströme
- Definition von Q $\equiv$ Wärme, die über den Teil der Systemgrenze fließt, die nicht von Stoffströmen durchsetzt ist.
- Änderung von $E_{kin}, E_{pot}$ wird hier vernachlässigt!

$$\boxed{dn_i = d_i\, n_i + d_a\, n_i} \quad \text{bzw.} \quad \boxed{dn = d_i\, n + d_a\, n} \tag{17.35}$$

1. Hauptsatz: U ändert sich nur durch (einfache Bilanz)

- Zufuhr von L
- Zufuhr von Q
- Zufuhr von Materie mit der inneren Energie $\overline{U}_X$ (Stoffstrom konstanter Zusammensetzung)

Zunächst betrachten wir nur den einfachsten Fall nur eines Stoffstromes $d_a\, n$.

$$dU = dL + dQ + \underbrace{\overline{U}_X\, d_a n_X}_{1)} + \underbrace{p_X\, dV_X}_{2)}$$

mit 1) = Energie der zugeführten Menge $dn_X$, 2) = Einschiebearbeit, X = Stoffstromnummer

$$p_X\, dV_X = p_X \overline{V}_X\, d_a n_X \quad ; \quad \overline{U}_X + p_X V_X = \overline{H}_X$$

$$\boxed{dU = dL + dQ + \overline{H}_X\, d_a n_X} \tag{17.36}$$

$$\overline{H}_X = \left( \sum_k H_k x_k \right)_X$$

$H_i$ = partielle molare Enthalpie

$$d_a n_i = x_i\, d_a n$$

Stoffstrom konstanter Zusammensetzung!

$$\boxed{dU = dL + dQ + \left( \sum_k H_k d_a n_k \right)_X} \tag{17.37}$$

1. Hauptsatz für offene Systeme

Verallgemeinerung auf X Stoffströme:

$$\boxed{dU = dL + dQ + \sum_X \left( \sum_k H_k d_a n_k \right)_X} \tag{17.38}$$

Der zeitliche Bezug $d\tau$ (Ausgangspunkt Gl. (17.36)) liefert:

$$\boxed{\frac{dU}{d\tau} = P + \dot{Q} + \sum_X \dot{N}_X \overline{H}_X} \tag{17.39}$$

Stationär durchströmtes System: $\frac{dU}{d\tau} = 0$

$$\boxed{P + \dot{Q} = \sum_{Austritt} \dot{N}_X \overline{H}_X - \sum_{Eintritt} \dot{N}_Y \overline{H}_Y} \tag{17.40}$$

Im folgenden soll noch eine Gleichung zur allgemeinen Berechnung der Entropieproduktion $d_i S$ bei offenen Systemen hergeleitet werden.

Die Gibbssche Fundamentalgleichung lautet für die allgemeinen Koordinaten $X_k, S, n_k$:

$$dU = \underbrace{T\,dS}_{d_a S + d_i S} + \underbrace{\sum K_k\,dX_k}_{dL_{rev}} + \sum_k \mu_k \underbrace{dn_k}_{d_a n_k + d_i n_k} \tag{17.41}$$

$$dS = d_i S + d_a S$$

$$dn_i = d_i n_i + d_a n_i$$

$$d_a S = \frac{dQ}{T} + \underbrace{\overline{S}_X\, d_a n_X}_{*)} \tag{17.42}$$

*) = Entropiezufuhr mit Stoffstrom X

$$\overline{S}_X = \left(\sum_k S_k x_k\right)_X = \sum_k S_{kX} x_{kX} \tag{17.43}$$

$$d_a n_i = x_i\, d_a n$$

$$T\, d_a S = dQ + T\left(\sum_k S_k\, d_a n_k\right)_X \tag{17.44}$$

$$\sum_k \mu_k\, dn_k = \underbrace{\sum_k \mu_k\, d_i n_k}_{d_i n_k = \nu_k\, d\zeta} + \left(\sum \mu_k\, d_a n_k\right)_X$$

$$\sum_k \mu_k\, dn_k = -A\, d\zeta + \left(\sum_k \mu_k\, d_a n_k\right)_X \tag{17.45}$$

Einsetzen von (17.45) und (17.44) in (17.41) ergibt:

$$dU = T\,d_iS + dQ + T\left(\sum S_k\,d_an_k\right)_X + dL_{rev} - A\,d\zeta + \left(\sum \mu_k\,d_an_k\right)_X \tag{17.46}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_i &= H_i - TS_i \\ \mu_{iX} &= H_{iX} - T_XS_{iX} \end{aligned}\right\} \tag{17.47}$$

Annahme: Isotherme Zufuhr/Abfuhr der Stoffströme

$$\boxed{T_{System} = T_X \equiv T} \tag{17.48}$$

$$\mu_{iX} + TS_{iX} = H_{iX} \tag{17.49}$$

Eingesetzt in (17.46) erhält man:

$$\boxed{dU = T\,d_iS + dQ + dL_{rev} - A\,d\zeta + \left(\sum_k H_k\,d_an_k\right)_X} \tag{17.50}$$

Allgemein ist

$$dL = dL_{rev} + dL_{diss} \tag{17.51}$$

Vergleich mit (17.37) ergibt:

$$dL_{diss} = T\,d_iS - A\,d\zeta \qquad \text{bzw.}$$

$$\boxed{T\,d_iS = dL_{diss} + A\,d\zeta} \tag{17.52}$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Entropieproduktion | = | Entropieproduktion durch dissipierte Arbeit | + | Entropieproduktion durch irreversible chemische Reaktion |

Verallgemeinerung auf R Reaktionen:

$$T\, d_i S = dL_{diss} + \sum_R A_R\, d\zeta_R \tag{17.53}$$

Der Sonderfall des geschlossenen Systems ist in (17.37) mit $d_a n_i = 0$ ($i = 1 \cdots K$ über alle X) enthalten.
Die Gleichungen (17.52) bzw. (17.53) sind somit allgemein gültig, also auch für geschlossene Systeme.

Somit kann auch Gleichung (17.7) von de Donder auf offene Systeme übertragen werden:

$$A\, r \geq 0$$

Man kann auch allgemein schreiben:

$$T\, {}_i\dot{S} = \underbrace{\dot{L}_{diss}}_{\geq 0} + \underbrace{\sum_R A_R\, r_R}_{\geq 0} \tag{17.54}$$

Anmerkung:
Gleichung (17.54) beschreibt die Entropieproduktion im Innern eines Systems. Dabei ist allerdings entsprechend der Ableitung vorausgesetzt, daß Stoffströme bei T = const. und Wärmeströme bei $\Delta T \to 0$ übertragen werden, daß also das System isotherm ist (T = const.).

# Kapitel 18

# Grenzflächen und spontane Phasenübergänge

## 18.1 Heterogene Systeme mit Grenzflächen

Aus der Mechanik ist bekannt, daß zur Vergrößerung der Oberfläche $A$ eines Tropfens (Systems) Arbeit geleistet werden muß, da die Grenzflächenspannung $\sigma$ der Vergrößerung der Oberfläche $A$ entgegenwirkt. Die Grenzflächenspannung hält also einen Flüssigkeitstropfen zusammen und bewirkt eine Druckerhöhung im Inneren des Tropfens, die leicht aus einer Kräftebilanz ermittelt werden kann, Abb. 18.1.1.

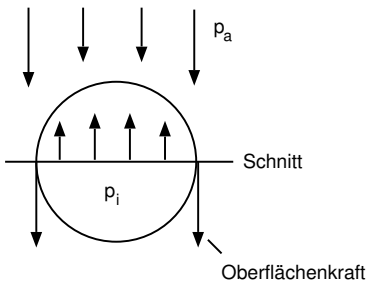



Abbildung 18.1.1: Kräftegleichgewicht an einem Tropfen

Das Kräftegleichgewicht an der Schnittebene der Halbkugel ergibt:

$$p_i \pi r^2 = p_a \pi r^2 + \sigma 2\pi r$$

$\sigma$ = Grenzflächenspannung in N/m

$$\Delta p \quad = \quad p_i - p_a = \frac{2\sigma}{r} \tag{18.1}$$

$$p_i \quad > \quad p_a$$

Die Arbeit, die zur Vergrößerung einer Grenzfläche gegen $\sigma$ aufgewendet werden muß, beträgt:

$$dL = \sigma dA \tag{18.2}$$

Im Folgenden sollen heterogene Systeme mit Grenzflächen einer allgemeinen thermodynamischen Analyse unterzogen werden. Wir betrachten hierzu stellvertretend einen Flüssigkeitstropfen im Gleichgewicht mit einer umgebenden Gasphase, Abb. 18.1.2

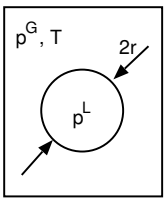



Abbildung 18.1.2: Heterogenes System mit gekrümmter Grenzfläche

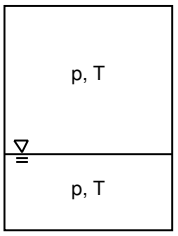



Abbildung 18.1.3: System mit ebener Grenzfläche

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Systemen mit ebenen Grenzflächen, Abb. 18.1.3, sind in heterogenen Systemen mit gekrümmten Grenzflächen die Drücke in beiden Phasen nicht gleich ($p^G < p^L$). Der Druckunterschied ist gemäß Gl. (18.1) eine Funktion des Radius bzw. bei nur einem Tropfen eine Funktion des Flüssigkeitsvolumens. Das Ziel besteht darin, das heterogene Gleichgewicht nach Abb. 18.1.2 zu beschreiben, also beispielsweise herauszufinden, zu welchen Werten $p^G$ welcher Gleichgewichtswert des Tropfenradius $r$ gehört.
Bei einer kleinen Änderung von $r$ (Auslenkung aus dem Gleichgewicht) sollen folgende Größen konstant bleiben:

$$\begin{aligned} T &= const. \\ V &= V^L + V^G = const. \\ n_i &= const. \end{aligned} \tag{18.3}$$

Zur Beschreibung der flüssigen Phase mit Grenzfläche muß die Fundamentalgleichung für $U$ um den Oberflächenterm (18.2) erweitert werden (generalisierte Kraft: $\sigma$, generalisierte Verschiebung: A):

$$U(S,V,A,n_i): \quad dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_k \mu_k dn_k \tag{18.4}$$

In dem in Abb. 18.1.2 dargestellten System soll ein Gleichgewicht beschrieben werden bei $T, V = const.$ Eine sinnvolle Potentialfunktion dafür ist die Freie Energie $F$. Wegen den

unterschiedlichen Drücken in beiden Phasen wäre eine Verwendung des Potentials $G(p, T, n_i)$ nicht zweckmäßig.
Die Legendre–Transformation der Variablen $S$ in (18.4) führt zur Freien Energie $F(V, T, A, n_i)$.

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA + \sum_k \mu_k dn_k \tag{18.5}$$

In Gl. (18.5) wird die flüssige Phase mit Grenzfläche so behandelt, als wäre die Zusammensetzung der Phase und damit die chem. Potentiale $\mu_i$ überall gleich. Dies ist aber allgemein nicht richtig.

Die Zusammenstzung der Grenzfläche ist verschieden von der im Kern der Phase, weil sich sogenannte grenzflächenaktive Substanzen in der Grenzfläche anreichern können.

Wir spalten deshalb Gl. (18.5) auf in eine Gleichung für die ausgedehnte Phase

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \tag{18.6}$$

und in eine Gleichung für die Grenzfläche $A$, die als separates Subsystem mit $V = 0$ betrachtet wird, also nur flächenhaft nicht aber räumlich ausgedehnt ist.

$$dF^A = -S^A dT + \sigma dA + \sum_k \mu_k^A dn_k^A \tag{18.7}$$

Die thermodynamische Definition der Grenzflächenspannung lautet somit:

$$\sigma = \left(\frac{\partial F^A}{\partial A}\right)_{T, n_i^A} \tag{18.8}$$

Für das Gesamtsystem in Abb. 18.1.2 gilt

$$n_i = n_i^G + n_i^L + n_i^A = const \tag{18.9}$$

$$S = S^G + S^L + S^A \tag{18.10}$$

$$F = F^G + F^L + F^A \tag{18.11}$$

Gemäß dem zweiten Hauptsatz bzw. der allgemeinen Extremaleigenschaft von Potentialfunktionen wird das heterogene Gleichgewicht durch den Extremwert der Funktion $F$ beschrieben.

$$(\delta F)_{V,T,n_i} = 0 \tag{18.12}$$

$F$ ist eine homogene Fkt. in den Variablen $V$, $A$ und $n_i$. Damit gelten die folgenden Euler–Gleichungen:
Für die beiden homogenen Phasen:

$$F = -pV + \sum_k \mu_k n_k \tag{18.13}$$

Für die Grenzfläche:

$$F^A = \sigma A + \sum_k \mu_k^A n_k^A \tag{18.14}$$

Aus (18.14) und (18.7) folgt eine Gibbs–Duhem–Gleichung für die Grenzfläche:

$$S^A dT + A d\sigma + \left( \sum_k n_k d\mu_k \right)^A = 0 \tag{18.15}$$

Einsetzen von (18.13), (18.14) in (18.11) ergibt:

$$F = -(pV)^G - (pV)^L + \sigma A + \left( \sum_k \mu_k n_k \right)^G + \left( \sum_k \mu_k n_k \right)^L + \left( \sum_k \mu_k n_k \right)^A \tag{18.16}$$

Mit $V^G = V - V^L$ bzw. $dV^G = -dV^L$ folgt:

$$F = -p^G V - (p^L - p^G) V^L + \sigma A + \left( \sum_k \mu_k n_k \right)^G + \left( \sum_k \mu_k n_k \right)^L + \left( \sum_k \mu_k n_k \right)^A \tag{18.17}$$

Das totale Differential von F kann man schreiben als

$$dF = dF^G + dF^L + dF^A \tag{18.18}$$

$$\begin{aligned} dF &= -S^G dT - p^G dV^G + \sum_k \mu_k^G dn_k^G - S^L dT - p^L dV^L + \sum_k \mu_k^L dn_k^L \\ &\quad -S^A dT + \sigma dA + \sum_k \mu_k^A dn_k^A \end{aligned}$$

Mit Gl. (18.10) ergibt sich:

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - p^G dV - (p^L - p^G) dV^L + \sigma dA \\ &\quad + \sum_k (\mu_k dn_k)^L + \sum_k (\mu_k dn_k)^G + \sum_k (\mu_k dn_k)^A \end{aligned} \tag{18.19}$$

Gemäß Gl. (18.2) soll nun der Extremwert von (18.17) aus (18.19) bei $T, V, n_i = const.$ ermittelt werden:

$$\delta F = -(p^L - p^G)\delta V^L + \sigma \delta A + \sum_k \mu_k^G \delta n_k^G + \sum_k \mu_k^L \delta n_k^L + \sum_k \mu_k^A \delta_k^A = 0 \qquad (18.20)$$

unabhängige Variablen sind: $V^L, n_i^G, n_i^L, n_i^A$

$$\begin{aligned} A \text{ ist eine abhängige Variable:} \qquad A &= A(V^L) \\ \delta A &= \left(\frac{dA}{dV^L}\right) \delta V^L \end{aligned} \qquad (18.21)$$

$$\delta F = \left[-(p^L - p^G) + \sigma \left(\frac{dA}{dV^L}\right)\right] \delta V^L + \sum_k \mu_k^G \delta n_k^G + \sum_k \mu_k^L \delta n_k^L + \sum_k \mu_k^A \delta_k^A = 0 \qquad (18.22)$$

Mathematisches Problem: Gesucht ist der Extremwert einer Funktion $F(V^L, n_i^G, n_i^L, n_i^A)$ unter der Nebenbedingung $n_i^L + n_i^G + n_i^A - n_i = 0$

Lösung: Methode der Lagrange–Multiplikatoren
$f(x, y, z) \rightarrow$ Extremwert
NB: $\Phi(x, y, z) = 0$

$$\text{Definition:} \quad \Psi = f(x, y, z) + \lambda \Phi(x, y, z)$$

$$\Psi_x = 0; \Psi_y = 0; \Psi_z = 0; \Psi_\lambda = 0$$
$\lambda =$ Lagrangescher Multiplikator

Übertragung der Methode auf das vorliegende Problem:

$$\Psi = F(V^L; n_i^G; n_i^L; n_i^A) + \lambda(n_i^L + n_i^G + n_i^A - n_i) \qquad (18.23)$$

$$\Psi_{V^L} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V^L}\right)_{n_i^G, n_i^L, n_i^A} = \left(\frac{\partial F}{\partial V^L}\right)_{n_i^G, n_i^L, n_i^A} \stackrel{!}{=} 0$$

Hieraus folgt die mechanische Gleichgewichtsbedingung:

$$\boxed{-(p^L - p^G) + \sigma \left(\frac{dA}{dV^L}\right) = 0} \qquad (18.24)$$

$$\Psi_{n_i^G} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial n_i^G}\right)_{V^L, n_i^L, n_i^A} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i^G}\right)_{V^L, n_i^L, n_i^A} + \lambda = 0$$

$$\left.\begin{array}{rl} \hookrightarrow & \mu_i^G + \lambda = 0 \\ \Psi_{n_i^L} \rightarrow & \mu_i^L + \lambda = 0 \\ \Psi_{n_i^A} \rightarrow & \mu_i^A + \lambda = 0 \end{array}\right\} \quad \begin{array}{l} \mu_i^G = -\lambda \\ \mu_i^L = -\lambda \\ \mu_i^A = -\lambda \end{array}$$

Stoffliches Gleichgewicht

$$\boxed{\mu_i^G(p^G, T, y_i) = \mu_i^L(p^L, T, x_i^L) = \mu_i^A(\sigma, T, x_i^A)} \tag{18.25}$$

d.h. allgemein kann man schreiben

$$\mu_i^G = \mu_i^L = \mu_i^A = \mu_i$$

$\mu_i$ kann in jeder der Phasen bestimmt werden, z.B. in der Gasphase, also gilt nach (18.17):

$$\boxed{F = -p^G V - (p^L - p^G)V^L + \sigma A + \sum \mu_i n_i} \tag{18.26}$$

Phasengrenzfläche: Kugelform (kleine Tröpfchen)

$$\begin{aligned} A &= 4\pi r^2 \\ V^L &= \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V^L} \\ A &= 4\pi \left(\frac{3V^L}{4\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \\ dA/dV^L &= \frac{2}{r} \quad \rightarrow \quad \text{folgt aus (18.24)} \end{aligned}$$

$$\boxed{p^L - p^G = \frac{2\sigma}{r}} \tag{18.27}$$

Zahlenbeispiel:
$r = 0,5\,\mu m$ ($dp = 1\,\mu m = 10^{-6}\,m$)
Wasser: $\sigma = 72 \cdot 10^{-3}\,N/m$ bei $20\,°C$ : $\rightarrow \Delta p = 2,9\,bar$

Dampfdruck kleiner Tröpfchen:
Aus Gleichung (18.25) wollen wir nun den Druck $p^G$, also den Dampfdruck kleiner Tröpfchen berechnen.

$$\mu_i^G(p^G, T, y_i) = \mu_i^L(p^L, T, x_i)$$

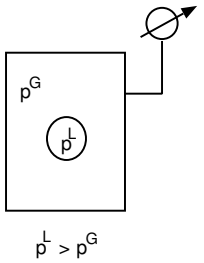



Abbildung 18.1.4: Dampfdruck kleiner Tröpfchen

Da der Druck im Tröpfchen nicht direkt meßbar ist, sondern nur $p^G$ , Abb. 18.1.4, soll $p^L$ aus dem chemischen Potential eliminiert werden.
Aus $d\mu_i|_{T,x_i} = V_i dp$ folgt

$$\mu_i^L(p^L, T, x_i) = \mu_i^L(p^G, T, x_i) + \int_{p^G}^{p^L} V_i dp$$

$V_i$ = partielles molares Volumen der Komponente i

Einsetzen in GG-Bedingung (18.25) ergibt:

$$\boxed{\mu_i^G(p^G, T, y_i) - \mu_i^L(p^G, T, x_i) = \int_{p^G}^{p^L} V_i^L dp} \qquad (18.28)$$

In ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt gilt in guter Näherung

$$V_i^L \neq f(p)$$

Mit der Abkürzung $\Delta\mu_i$

$$\Delta\mu_i = \mu_i^G(p^G, T, y_1 \ldots y_{k-1}) - \mu_i(p^G, T, x_1 \ldots x_{k-1}) \qquad (18.29)$$

folgt: $\Delta\mu_i = V_i^L(p^L - p^G)$.

Einsetzen von (18.27) ergibt:

$$\boxed{\Delta\mu_i = \mu_i^G(p^G) - \mu_i^L(p^G) = \frac{2\sigma}{r} V_i^L} \tag{18.30}$$

Verallgemeinerte Gibbs–Thomson–Gleichungen

Berechnung von $\Delta\mu_i$: Der Druck $p^G$ ist nicht bekannt und soll berechnet werden. Hierzu ist die Festlegung eines Bezugsdrucks (Bezugszustandes) sinnvoll, Abb. 18.1.5.

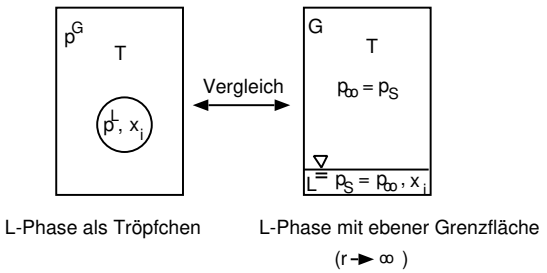



Abbildung 18.1.5: Systemvergleich

Bei $r \to \infty$ geht Gl. (18.30) über in die bekannte Phasengleichgewichtsbeziehung für ebene Grenzflächen. Der Druck $p^G$ geht dann über in den Sättigungsdampfdruck $p_S$. Man schreibt auch $p_S = p_\infty$. Diesen Sättigungsdruck bei gleichen Werten von $x_i$ und $T$ wählen wir als Bezugsdruck und schreiben für $\mu_i^L(p^G)$:

$$\mu_i^L(p^G) = \mu_i^L(p_S) + \int_{p_S}^{p^G} V_i^L dp = \mu_i^L(p_S) + V_i^L(p^G - p_S) \tag{18.31}$$

$$\begin{aligned}
\mu_i^G(p^G, T, y_i) &= \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_i p_i}{p^+} \\
\mu_i^G(p_S, T, y_i) &= \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_{iS} p_{iS}}{p^+} \\
\mu_i^G(p^G) - \mu_i^G(p_S) &= \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_i p_i}{\varphi_{iS} p_{iS}}
\end{aligned} \tag{18.32}$$

Mit der Phasengleichgewichtsbedingung $\mu_i^G(p_S) = \mu_i^L(p_S)$ ergibt sich schließlich aus (18.31) und (18.32):

$$\boxed{\Delta\mu_i = \mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_i p_i}{\varphi_{iS} p_{iS}} + V_i^L(p^G - p_S)} \tag{18.33}$$

Eingesetzt in (18.30) erhält man:

$$\boxed{\mathbf{R}T \ln \frac{\varphi_i p_i}{\varphi_{iS} p_{iS}} + V_i^L (p^G - p_S) = \frac{2\sigma}{r} V_i^L} \tag{18.34}$$

In ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt kann man den Term $V_i^L(p^G - p_S)$ vernachlässigen ($V_i^L << V_i^G$).
Mit der Annahme einer idealen Gasphase $\varphi_i/\varphi_{iS} \approx 1$ erhält man die Gibbs–Thomson–Gleichung für Gemische:

$$\boxed{\mathbf{R}T \ln \frac{p_i}{p_{iS}} = \frac{2\sigma}{r} V_i^L} \tag{18.35}$$

Definition: $\mathbf{S}_i = \dfrac{p_i}{p_{iS}}$ = Sättigungsgrad der Komponente i im Gemisch (18.36)

Wenn $p_i > p_{iS}$, ist $\mathbf{S}_i > 1$. Die Gasphase ist dann übersättigt.

Achtung: $p_{iS} \neq p_{oiS}$!
Gl. (18.35) zeigt also, daß bei endlichen Tropfenradien $r$ die mit dem Tropfen im Gleichgewicht stehende Gasphase übersättigt ist, d. h. der Partialdruck ist höher als bei einer ebenen Phasengrenzfläche.

Für reine Stoffe gilt $p_{oiS} = p_S$ und es folgt:

$$\boxed{\mathbf{R}T \ln \frac{p}{p_S} = \bar{V}^L \frac{2\sigma}{r}} \tag{18.37}$$

Merke: Die Gibbs–Thomson–Gleichungen enthalten 3 wesentliche Vereinfachungen:

- $\rightarrow V_i^L << V_i^G$
- $\rightarrow V_i^L \neq f(p)$
- $\rightarrow$ ideale Gasphase

Zahlenbeispiel für Gl. (18.37):
Wasser $20°C$ $\sigma = 72 \cdot 10^{-3}\, N/m;\ \varrho^L = 1000\, kg/m^3;\ M = 18\, g/mol$

$$\begin{aligned} \ln \mathbf{S} &= \frac{1}{\mathbf{R}T} \bar{V}^L \frac{2\sigma}{d/2} \\ \overline{V} &= M/\varrho^L \\ \ln \mathbf{S} &= \frac{4\sigma M}{d\varrho^L \mathbf{R}T} = \frac{2,13 \cdot 10^{-3}}{d\,[\mu m]} \end{aligned}$$

| $d\,[\mu m]$ | $\mathbf{S} = p/p_S$ | $d\,[nm]$ |
|---|---|---|
| 10 | 1,0002 | |
| 1 | 1,002 | |
| 0,1 | 1,0215 | 100 |
| 0,01 | 1,237 | 10 |
| 0,001 | 8,4 | 1 |

Der Kelvin–Effekt bewirkt bei kleinen Tröpfchen im Nanometerbereich eine Erhöhung des Dampfdrucks über gekrümmten OF.

Zu jedem Übersättigungszustand $\mathbf{S}_i$ bzw. $\mathbf{S}$ bei $K = 1$ gehört gemäß der Kelvin–Gleichung ein Tröpfchen mit dem Radius $r$, das mit der übersättigten Gasphase im Gleichgewicht steht.
Die Freie Enthalpie $G$ eines heterogenen Systems

Aus (18.26) ergibt sich zunächst für kugelförmige Tröpfchen

$$F = -p^G V - (p^L - p^G)V^L + \sigma A + \sum \mu_i n_i$$

mit $p^L - p^G = \frac{2\sigma}{r}$; $V^L = \frac{4}{3}\pi r^3$ und $A = 4\pi r^2$:

$$V^L \frac{2\sigma}{r} = \frac{8\sigma}{3}\pi r^2$$

$$\boxed{F = -p^G V + \frac{1}{3}\sigma A_{Kugel} + \sum \mu_i n_i} \tag{18.38}$$

Allgemein gilt $G = F + pV$. Bei heterogenen Systemen mit gekrümmten Grenzflächen ist aber der Druck in beiden Phasen nicht gleich! Zweckmäßigerweise wählen wir beim Übergang von $F$ nach $G$: $p^G = p$; $V = V^L + V^G$.

$$G(p^G) = F + p^G V$$

$$\boxed{G(p^G) = \frac{1}{3}\sigma A + \sum \mu_i n_i} \tag{18.39}$$

wobei gilt: $\mu_i = \mu_i^G(p^G) = \mu_i^L(p^L) = \mu_i^A(\sigma)$

Anmerkungen zur Stabilität:
Es wird in Kapitel 18.2 nachgewiesen, daß die Funktionen $F$ und $G$ im Gleichgewicht ein Maximum haben. Es handelt sich somit um ein labiles Gleichgewicht. Das System hat keine Rückstellkraft:
Die Kondensation einer geringen Menge bewirkt eine Vergrößerung von $r$, $p^L$ fällt und ebenso fällt $p^G$ stark ab. Zu einem geringerem Wert $p^G$ gehört aber im Gleichgewicht ein höherer Wert

$r$ etc.
Ein kleines Tröpfchen wächst daher sehr schnell auf Werte von $r$ an (z. B. $r = 0,5\,\mu m$), für die $p^G \approx p_\infty = p_S$ ist. Für $\tau \to \infty$ sedimentieren dann diese Tropfen im Schwerefeld der Erde bis eine stabile Form des Gleichgewichts, meist mit ebener Grenzfläche, erreicht ist.

Literaturhinweis für Kapitel 18.1: M. Kahlweit: Grenzflächenerscheinungen. Grundzüge der physikalischen Chemie. Bd. VII, Steinkopff–Verlag, Darmstadt, 1981.

## 18.2 Spontane Kondensation

In der Natur und in der Technik spielen spontane Kondensatiosvorgänge oft eine wichtige Rolle, beispielsweise bei der

- Nebelbildung in der Atmosphäre und der
- Aerosolbildung in Kondensatoren und Absorbern sowie bei der schnellen Expansion in Düsen

Das Phänomen der Nebelbildung durch spontane Kondensation soll an einem wohlbekannten Beispiel erläutert werden:

Mischen zweier gesättigter feuchter Luftströme unterschiedlicher Temperatur, Abb. 18.2.1:

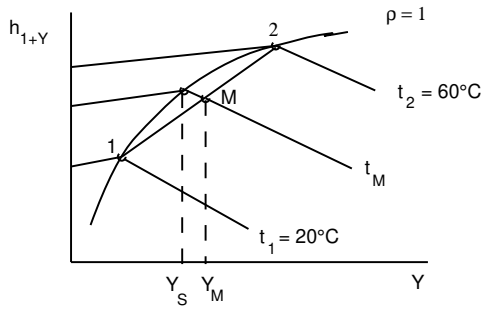



Abbildung 18.2.1: Mischen zweier gesättigter feuchter Luftströme im $h$–$Y$–Diagramm

Versuch I: Wir verwenden zwei partikelfreie mit destilliertem Wasser gesättigte Stickstoffströme.
Ergebnis: Kein Nebel trotz übersättigter Gasphase!

Versuch II: Zunächst wie I, aber $(t_1 - t_2)$ wesentlich größer $\rightarrow$ Übersättigung wesentlich größer: Ab einer gewissen recht hohen Übersättigung setzt spontaner Kondensationsvorgang ein.

Definition: Spontane Kondensation: Bildung einer neuen dispersen Phase aus einer übersättigten Mutterphase.

Versuch III: Zunächst wie I, aber nun Zugabe von Kondensationskernen (Fremdkeime), z. B. Zigarettenrauch, Verbrennungsgas (Kerze, Grillanzünder).
Ergebnis: auch bei geringen Werten $\Delta t$ sofort Nebelbildung

Wie bildet sich eine neue Phase aus einer übersättigten Mutterphase?
Zur Bildung einer neuen Phase nach Unterschreiten der Sättigungslinie müssen sich Moleküle zusammenlagern. Die Molekülgröße liegt in der Größenordnung $1 - 5\,\text{Å} = 0,1 - 0,5\,nm$

Ein Assoziat von wenigen Molekülen kann in grober Näherung als kugelförmig angesehen werden. Nehmen wir nun an, daß in diesen nahezu molekularen Dimensionen makroskopische Größen wie $\sigma$ und $p$ definiert sind und die Kelvin–Gleichung gilt, z. B. in der Form

$$\ln \mathbf{S} = \frac{\bar{V}^L}{\mathbf{R}T}\frac{2\sigma}{r}$$

wird sofort klar, daß einem kleinen Assoziat mit sehr kleinen Werten von $r$ eine hohe Übersättigung $S$ entspricht.

Auch wenn diese Modellvorstellung zunächst als grob erscheint, so gilt die Aussage:
Übersättigung ist die Grundvoraussetzung für die Zusammenlagerung von Molekülen, also für spontanen Kondensationsvorgang und somit Nebel– bzw. Aerosolbildung.

Definition: Aerosol
- ↗ Teilchen flüssig → Nebel
- ↘ feste Teilchen → Rauch

Definition: Sättigungsgrad S eines reinen Stoffes:

$$\mathbf{S} = \frac{p^G(T)}{p_{oiS}(T)} \tag{18.40}$$

$\mathbf{S} > 1$ Übersättigung!

Übersättigungszustände sind im Falle eines reinen Stoffes in Bild 18.2.2 und für ein Gemisch in Bild 18.2.3 dargestellt.

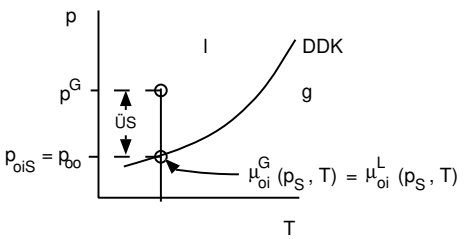



Abbildung 18.2.2: Übersättigung eines reinen Dampfes im $p$–$T$–Diagramm

Für Gemische gilt:

$$\boxed{\mathbf{S}_i = \frac{p_i}{p_{iS}}} \tag{18.41}$$

Hinweis: Im Rahmen dieser Vorlesung werden nur Übersättigungszustände in idealen Gasphasen betrachtet.

Der Gesamtsättigungsgrad $\mathbf{S}$ von binären Gemischen kann auf verschiedene Weise definiert werden und somit aus $\mathbf{S}_i$ berechnet werden.

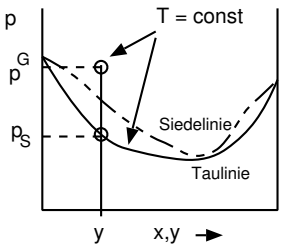



Abbildung 18.2.3: Übersättigung eines binären Gemisches im $p$–$x, y$–Diagramm

Die einfachste Definition ist die in Bild 18.2.3 dargestellte Version bei $y_i = const.$
In diesem Fall ist $\mathbf{S} = \mathbf{S}_i$, da gilt: $p_{iS} = y_i p_S$ und $p_i = y_i p^G$.

Mikroskopischer Vorgang bei der Phasenbildung:
Bei steigender Übersättigung steigt die Wahrscheinlichkeit zur Zusammenlagerung von Molekülen zu sogenannten Clustern durch Dichtefluktuationen, Abb. 18.2.4.

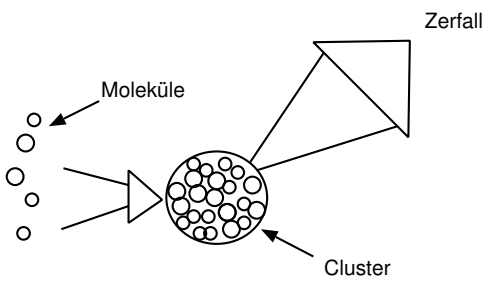



Abbildung 18.2.4: Keimbildung in übersättigten Phasen

Wird ein bestimmter Wert der Übersättigung, der sogenannte kritische Sättigungsgrad $\mathbf{S}_{krit}$ erreicht, bilden sich in meßbarem Umfang wachstumsfähige Cluster = Keime. Man nennt diesen Vorgang Keimbildung. Man spricht von homogener Keimbildung, wenn sich Keime nur aus kondensierbaren Komponenten bilden. Anschließend findet ein sehr schnelles Keimwachstum unter der treibenden Kraft der Übersättigung statt (Zeitbereich: $10^{-3}$ bis $10^{-1}\ s$).

Homogene Keimbildung erfordert wegen der geringen Größe der Cluster eine sehr hohe kritische Übersättigung (vgl. Versuch II).
Heterogene Keimbildung an im Gas vorhandenen Fremdkeimen (sogenannte Kondensationskerne), Abb. 18.2.5, dahingegen findet bei relativ geringen Sättigungsgraden statt, da die Keime auf bereits vorhandenen Oberflächen mit geringer Krümmung aufwachsen können. Dies gilt insbesondere für gut benetzbare Fremdkeime.

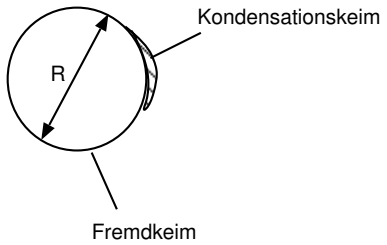



Abbildung 18.2.5: Heterogene Keimbildung

Klassische Keimbildungstheorie
Literatur: F. Ehrler VDI-WA Abschnitt Ie.

- Interpretation A: (Kreisprozeß)
  Reversible Arbeit zur Erzeugung eines Clusters (Tropfens) im Dampfraum von Radius r bei T = const. für einen reinen Stoff.

  a) Entnahme von N Molekülen aus Dampfraum: Verschiebearbeit (+)
  b) Expansion $p \to p_\infty$ (T = const.): Gewinn von L
  c) Kondensation mit ebener OF: Wärmeabfuhr $V^L \ll V^G \to$ Verschiebearbeit (-)
  d) Bildung eines Tropfens mit OF A

  Schritt 1+3 $\to$ gegenseitige Kompensation der Verschiebearbeiten
  Rest: 2+4

$$L_{rev} = -NkT \ln \underbrace{\frac{p}{p_\infty}}_{S} + \sigma A \tag{18.42}$$

- Interpretation B: Behauptung:

$$\boxed{L_{rev} = \Delta G} \quad ! \tag{18.43}$$

  Beweis: Freie Enthalpie zur Erzeugung eines Clusters mit $n = \sum n_i$ Molen aus übersättigter Gasphase (Gl. (18.39)):
  Cluster:

$$G^L = \frac{1}{3}\sigma A + \sum \mu_i(p^L) n_i$$

übersättigte Gasphase:

$$G^G = \sum \mu_i(p^G) n_i$$

$$\Delta G = G^L - G^G = \frac{1}{3}\sigma A + \sum n_i \left[\mu_i^L(p^L) - \mu_i^G(p^G)\right] \tag{18.44}$$

Achtung: $\Delta G$ beinhaltet noch keine Aussage über ein Gleichgewicht!

$$\mu_i^L(p^L) = \mu_i^L(p_S) + \int_{p_S}^{p^G} V_i^L \, dp + \int_{p_G}^{p^L} V_i^L \, dp$$

L= inkompressible Flüssigkeit:

$$\mu_i^L(p^L) = \mu_i^L(p_S) + V_i^L(p^G - p_S) + V_i^L(p^L - p^G)$$

$$\mu_i^G(p^G) = \mu_i^G(p_S) + \int_{p_S}^{p^G} V_i^G \, dp = \mu_i^G(p_S) + \mathbf{R}T \ln \frac{p_i}{p_{iS}}$$

Annahme: Clusterbildung findet bei $y_i = const$, statt. Der Molanteil $x_i$ entspricht der Gleichgewichtszusammensetzung.

Somit gilt das Phasengleichgewicht: $\mu_i^L(p_S, T, x_i) = \mu_i^G(p_S, T, y_i)$

$$\Delta G = \frac{1}{3}\sigma A + \sum n_i \left[ V_i^L \underbrace{(p^L - p^G)}_{\frac{2\sigma}{r}} + \underbrace{V_i^L(p^G - p_S)}_{\text{vernachlässigbar}} - \mathbf{R}T \ln \mathbf{S}_i \right]$$

$$\Delta G = \frac{1}{3}\sigma A + \frac{2\sigma}{r} \underbrace{\sum n_i V_i^L}_{V^L} - \sum n_i \mathbf{R}T \ln \mathbf{S}_i$$

$$V^L = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{3} A r$$

$$\boxed{\Delta G = \sigma A - \sum n_i \mathbf{R}T \ln \mathbf{S}_i} \tag{18.45}$$

a) reiner Stoff

$$\boxed{\Delta G = \sigma A - n\mathbf{R}T \ln \mathbf{S}} \tag{18.46}$$

$n = \frac{N}{N_L}$ ; $\mathbf{R} = kN_L$

$n\mathbf{R} = kN$ $\rightarrow$ (18.46) ist identisch mit (18.42), womit bewiesen wäre:

$$(L_{rev})_{\text{Cluster}} = (\Delta G)_{\text{Cluster}}$$

$\frac{V}{N} = v_M =$ Molekülvolumen

$$N = \frac{V}{v_M} \quad ; \quad N = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{v_m}$$

$$\boxed{\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v_M} \ln \mathbf{S}} \tag{18.47}$$

Gleichung (18.46) ist in Abb. 18.2.6 bildlich dargestellt.

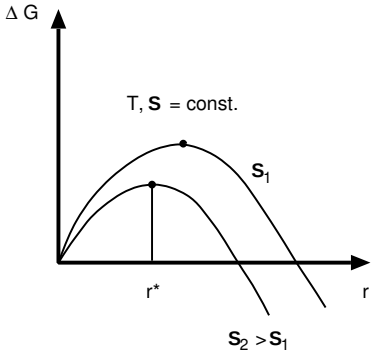



Abbildung 18.2.6: Freie Enthalpie zur Keimbildung ("Keimbildungsarbeit") über r in Abhängigkeit des Sättigungsgrades S der Gasphase

Es muß also offensichtlich eine Potentialschwelle (= Maximum) überschritten werden, bevor es zum Wachstum kommt, d. h. r zunehmen kann.
Bei größeren Werten S ist die zu überschreitende Potentialschwelle kleiner.

Wodurch ist diese Potentialschwelle charakterisiert?
Aus $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{S,T} = 0$ folgt für $r^*$ der Potentialschwelle:

$$\frac{2\sigma}{r^*} = \frac{kT}{v_m} \ln \mathbf{S}$$

bzw.

$$\boxed{\mathbf{R}T \ln \mathbf{S} = \frac{2\sigma}{r^*}\overline{V}} \tag{18.48}$$

Dies ist die Kelvin-Gleichung.

Das Maximum der Potentailschwelle für die Keimbildung entspricht einem labilen heterogenen GG, das durch die Kelvin-Gleichung beschrieben wird!

b) Gemisch
$\Delta G(n_1, n_2)$ stellt eine Sattelfläche dar. Das Minimum der Sattelfläche (Potentialschwelle) folgt aus: $\frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} = 0$; Berechnung führt auf die Kelvin-Gleichung für Gemische:

$$\boxed{\mathbf{R}T \ln \mathbf{S}_i = \frac{2\sigma}{r^*}V_i} \tag{18.49}$$

Keimbildungskinetik
Zur Berechnung einer Keimbildungsrate J $[cm^{-3}s^{-1}]$ verwendet man den folgenden kinetischen Ansatz:

$$\boxed{J = K\, e^{-\Delta G^*/kT}} \tag{18.50}$$

mit

$$\boxed{\Delta G^* = \Delta G(r^*) = \frac{4}{3}\pi {r^*}^2 \sigma} \tag{18.51}$$

K = Frequenzfaktor/Stoßfaktor

In vedünnten Gasen beträgt $K \approx 10^{25} cm^{-3}s^{-1}$.
$e^{-\Delta G^*/kT}$ = Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines kritischen Clusters (= Keims).

Definition des kritischen Sättigungsgrades $\mathbf{S}_{krit}$:

$$\mathbf{S}_{krit} = \mathbf{S} \qquad \underbrace{(J = 10^x\ cm^{-3}s^{-1})}_{\text{meßbare, nenneswerte Keimbildungsrate}}$$

In technischen Prozessen ist es sinnvoll, x = 4 zu setzen.

In Abb. 18.2.7 sind am Beispiel des Systems $HCl$–$H_2O$ homogene Keimbildungsraten J über der Sättigung für verschiedene Temperaturen und $HCl$-Molanteile aufgetragen.

Der extreme Verlauf der Funktion (18.50) tritt klar hervor. Bei geringen Änderungen von S kann die Keimbildungsrate um mehrere Zehnerpotenzen zunehmen.

Aus Abb. 18.2.8 läßt sich erkennen, daß bei der heterogenen Keimbildung in Anwesenheit von Fremdkeimen größer $0,01\,\mu m$ nur sehr geringe kritische Sättigungsgrade erforderlich sind, wenn die Fremdkeime gut benetzbar sind (m = 1). Der Vorgang der heterogenen Keimbildung wird wie der der homogenen Keimbildung mit Gl. (18.50) beschrieben. Allerdings gilt dann für $\Delta G^*$ der folgende Ansatz:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi r^{*^2}\sigma f(m,x) \tag{18.52}$$

mit $m = \cos\Theta$, $\Theta$ = Benetzungswinkel und $x = \frac{r^*}{R}$

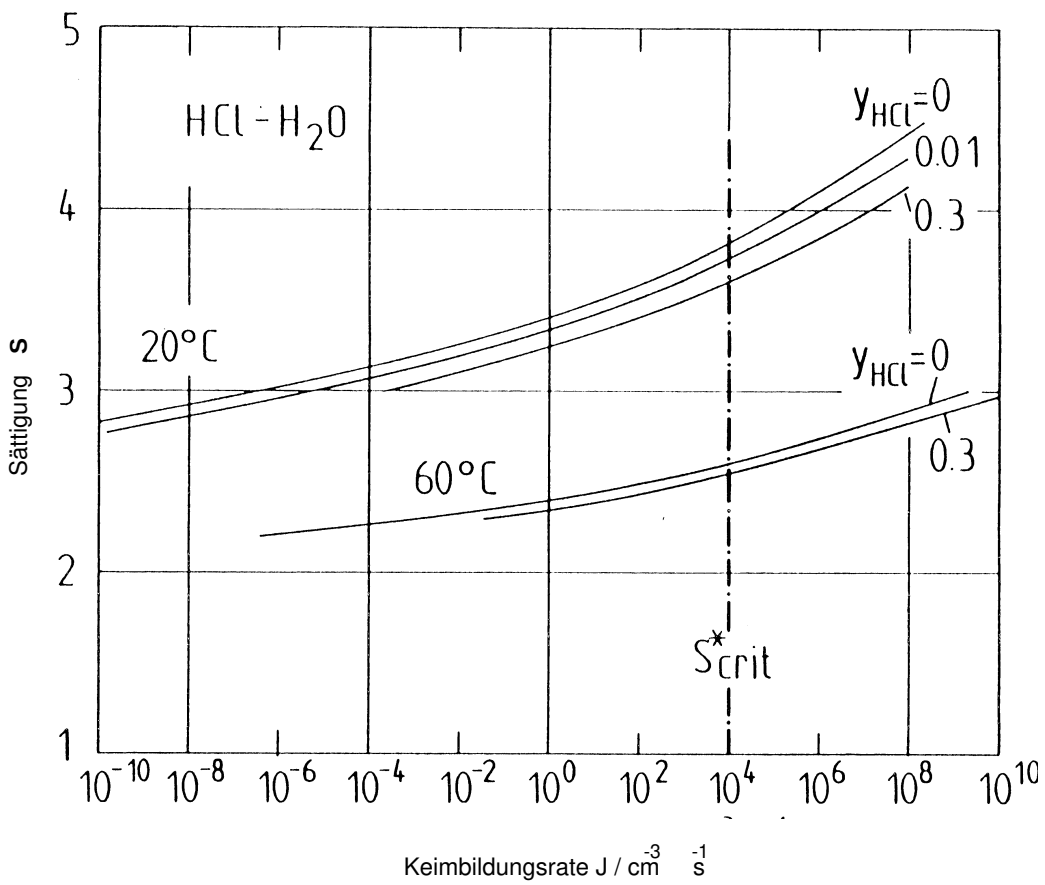
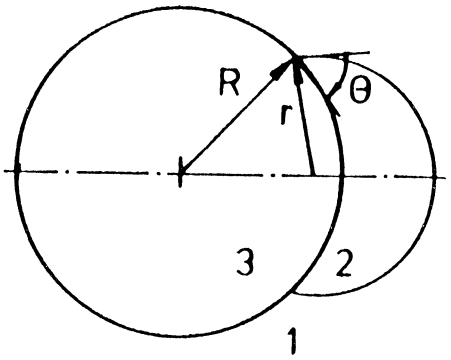



Abbildung 18.2.7: Homogene Keimbildung in $HCl - H_2O$-Gemischen. Keimbildungsrate J in abhängigkeit der kritischen Übersättigung (aus K. Schaber: Aerosol Formation in Absorption Processes, Chem. Eng. Sci.,1995).




Bildung eines Keims (2) auf einem Fremdkeim (3) aus einer Gasphase (1)

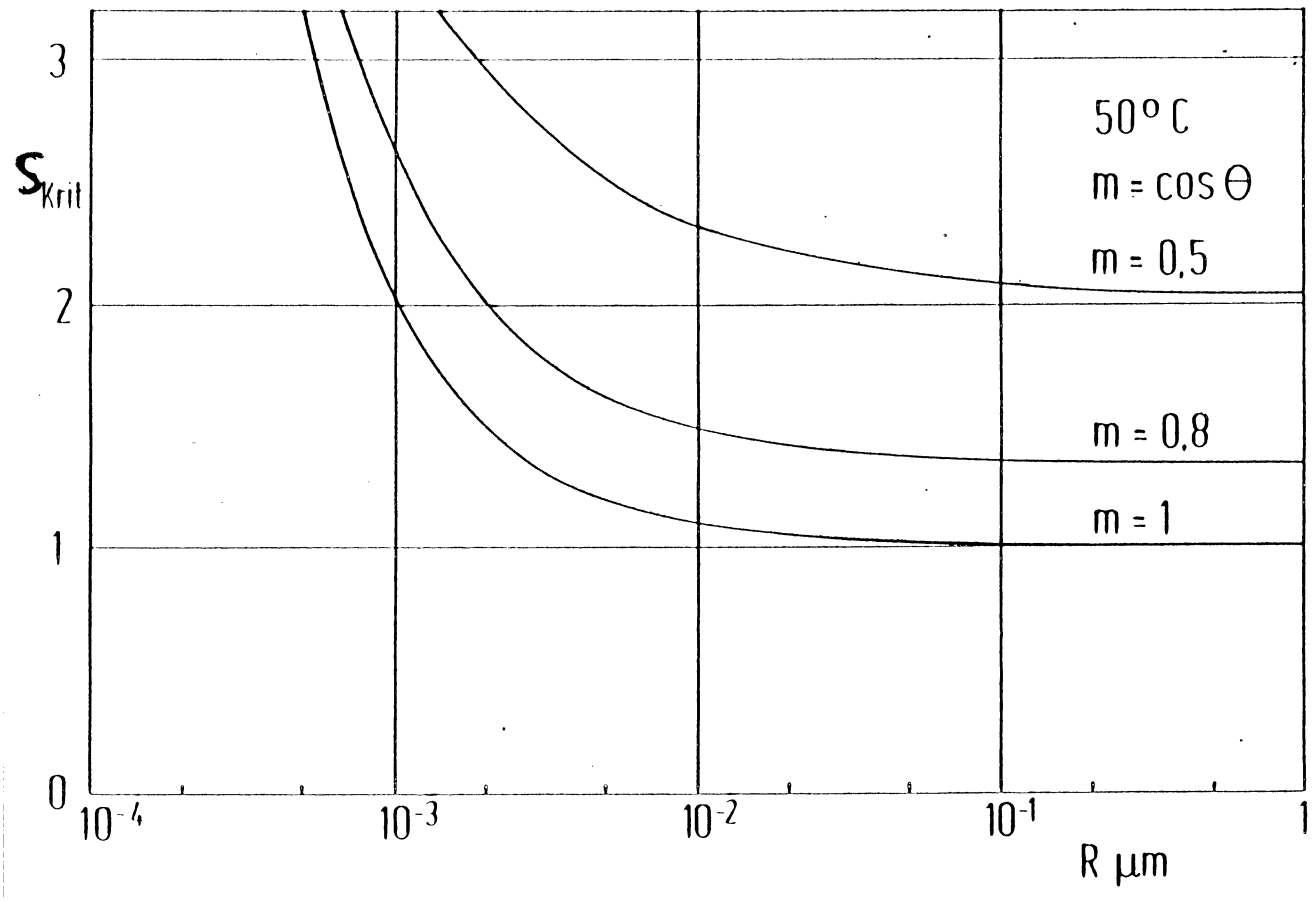



Abbildung 18.2.8: Heterogene Keimbildung: Kritische Übersättigung von Wasser in Abhängugkeit des Fremdkeimradius R bei verschiedenen Randwinkeln Θ (aus K. Schaber: Aerosolbildung bei der Absorption und Partikelkondensation, Chem. Ing. Techn. 62 (1990) 793-804).