Institut für Technische Thermodynamik
und Kältetechnik
der Universität Karlsruhe (TH)
Prof. Dr.–Ing. K. Schaber

76128 KARLSRUHE
Richard–Willstätter–Allee 2
Postfach 69 80
Tel-Nr.: 0721 608(0)–2322
Fax-Nr.: 0721 607102
e-mail: schaber@ttk1.ciw.uni–karlsruhe.de

Skriptum
Chemische Thermodynamik

K. Schaber

Wintersemester 1999/2000

12. Januar 2000

Inhaltsverzeichnis

Empfohlene Lehrbücher

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

L. Riedel: *Physikalische Chemie. Eine Einführung für Ingenieure.* BI Wissenschaftsverlag, Mannheim 1974

J. Gmehling, B. Kolbe : *Thermodynamik*; VCH-Verlag, 1992

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

G. Wedler : *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wiley-Verlag, 1997

R.S. Berry, S.A. Rice, J. Ross : *Physical chemistry*; John Wiley & Sons, 1980

K.J. Laidler : *The world of physical chemistry*; Oxford university press, 1995

Weitere Angaben über Spezialliteratur finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

Wichtige Kennzeichnungen:

Die verwendeten Kennzeichnungen und Formelzeichen entsprechen den in den Grundlagenvorlesungen Thermodynamik I+II eingeführten Symbolen.

oberer Index: Phasen / Phasengrenze

G, V	Gasphase
L	Flüssige Phase (liquid)
S	feste Phase (solid)
∞	unendliche Verdünnung

unterer Index: Stoffe, Stufen

oi	reiner Stoff
i	Komponente i, allgemein $i = 1 \dots K$
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
c_p, c_w	spezifische Wärmekapazitäten	$kJ/kg\ K$
f_i	Fugazität der Komponente i	bar
G	freie Enthalpie	kJ
$\overline{G}$	molare freie Enthalpie	kJ/mol
g	spezifische freie Enthalpie 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
l	spezifische Arbeit	kJ/kg
M_i	Molmasse	$kg/kmol$
$\dot{M}$	Massenstrom	kg/s
m	Masse	kg
$\tilde{m}_i$	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 $\mathbf{R}$ = 8,314 kJ/(kmol K) = 0,08314 bar m^3/(kmol K)	

S	Entropie	$kJ/(kmol\,K)$
t, T	Temperatur	$°C, K$
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	–
$\tilde{Y}_i$	Molbeladung in Gasphase	$kmol\,i/kmol$ Inertgas
Y_i	Massenbeladung	$kg\,i/kg$ Inertgas
z_i	Ladungszahl	–
ϱ, ϱ_i	Dichte, Partialdichte bzw. Massenkonzentration	kg/m^3
τ	Zeit	s
μ_i	chemisches Potential	$kJ/kmol$
γ_i	Aktivitätskoeffizient	–
γ_i^r	rationeller Aktivitätskoeffizient	–
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i	–
ξ_i	Massenanteil	–
ζ	Reaktionslaufzahl	$kmol$

Abkürzungen:

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

Vorwort

Das vorliegende Skriptum enthält den Vorlesungsstoff des Pflichtfaches "Chemische Thermodynamik" im Studium des Chemieingenieurwesens und der Verfahrenstechnik nach der Prüfungsordnung von 1998.

Das Fach "Chemische Thermodynamik" ist der <u>erste Teil</u> der gemeinsam abzuprüfenden Fächerkombination Chemische Thermodynamik/Physikalische Chemie, die im 5. Fachsemester (WS) mit insgesamt 4V/2Ü/10P angeboten wird.
Der Vorlesungsstoff baut unmittelbar auf die im 3. und 4. Fachsemester angebotene "Technische Thermodynamik I+II" auf.

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 <u>nicht</u> 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.

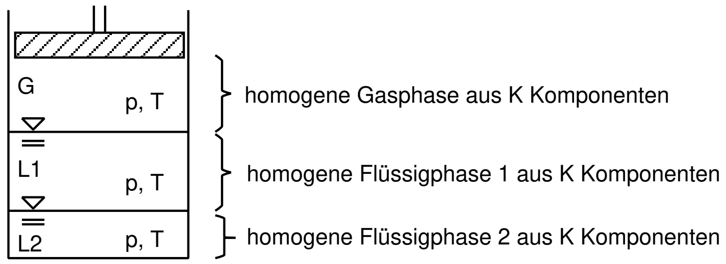
Die Axiome müssen widerspruchsfrei sein. Sie sind vollständig, wenn alle Aussagen der Theorie aus den Axiomen folgen.

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. 1.1.

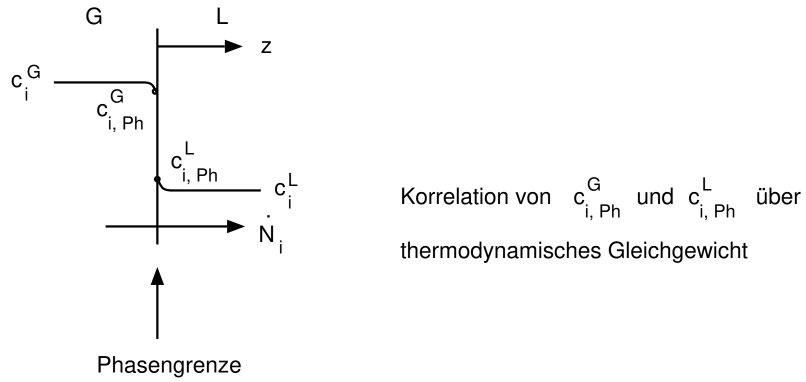


Abbildung 1.1: Konzentrationsprofil beim Stofftransport $\mathrm{G} \to \mathrm{L}$

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. 1.1

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

Um die Verbindungen zu der vorausgegangenen Grundlagenvorlesung wieder aufzunehmen, werden im Kapitel 2 zunächst die wesentlichen Grundbegriffe der Thermodynamik kurz und entsprechend einer rein deduktiven Betrachtungsweise zusammengestellt.

Kapitel 2

Grundbegriffe und formale Struktur der Thermodynamik

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

2.1 Grundbegriffe und Definitionen

- System = durch Systemgrenzen von der Umgebung abgegrenztes Objekt, charakterisiert durch Zustandsgrößen (ZG) = Zustandsvariablen = Koordinaten.
  Ein System kann homogen oder heterogen sein, d.h. aus einer oder mehreren Phasen bestehen.

- 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! In der chemischen Thermodynamik werden aber nur homogene Phasen betrachtet.

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

  (Merke: Phase $\neq$ Aggregatzustand)

- Zustand: die Zustandsgrößen nehmen feste Werte an

Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen bezeichnet man als 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.

Beispiel: 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.

Man unterscheidet extensive und intensive Zustandsgrößen:

- Extensive ZG (wie z.B. E, U, V) sind der Stoffmenge proportional. Für sie gilt die sog. Additivitätsregel:

  Die extensive ZG eines Gesamtsystems setzt sich additiv aus den entsprechenden ZG der Teilsysteme zusammen.

- Intensive ZG (wie z.B. p, T) sind dagegen unabhängig von der Systemgröße.

2.2 Der 1. Hauptsatz und Austauschvariable

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 ist ein totales Differential; dQ, dL sind als Prozeßgrößen unvollständige Differentiale.
Die Prozeßgröße Arbeit lässt sich allgemein wie folgt darstellen:

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

Die Größen X_k (= generalisierte Verschiebungen) sind dabei sog. Austauschvariable, über die das System mit der Umgebung kommuniziert, über die also letztendlich der Energieaustausch

durch Arbeit erfolgt.
In diesen Koordinaten X_k kann Arbeit gespeichert und wieder reversibel entnommen werden.
Ist eine vollständige Speicherung bzw. Rückgewinnung nicht möglich, dissipiert ein Teil der Arbeit (dL_{diss}).

Austauschvariable sind stets extensive ZG. Jeder Austauschvariablen entspricht eine konjugierte intensive Zustandsgröße, die generalisierte Kraft K_k.

Die einem System zugeführte Arbeit dL wird also 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, Abb. 2.2.1.

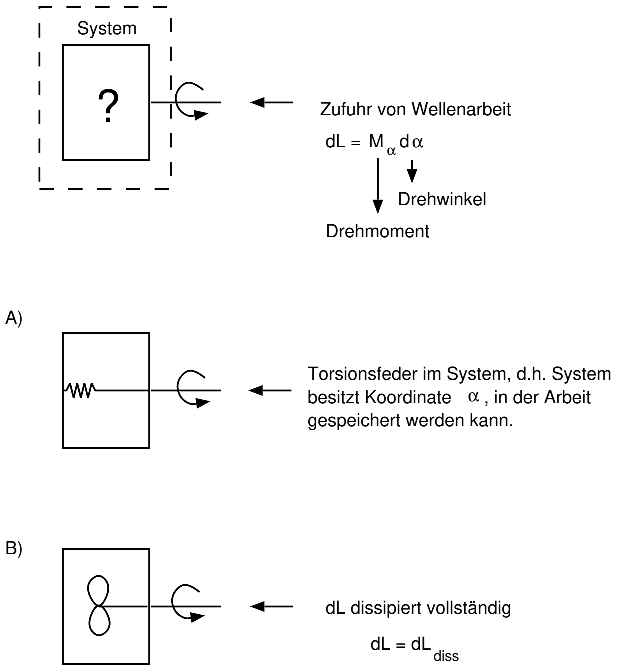


Abbildung 2.2.1: Dissipation und Speicherung von Wellenarbeit

Im Rahmen der Chemischen Thermodynamik betrachten wir als generalisierte Verschiebung nur das Volumen V.

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

2.3 Gibbssche Fundamentalgleichung für Einstoffsysteme mit konstanter Stoffmenge

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, etc.

$\longrightarrow$ 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 (= thermodynamische Potentialfunktion), da sich alle ZG des Systems durch Differentiation eindeutig aus der Potentialfunktion $U(S,V)$ ableiten lassen.

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:

$$dS = d_aS + d_iS \tag{2.13}$$

d_aS: Entropiefluß zusammen mit Q
d_iS: Entropieerzeugung aufgrund irreversibler Prozesse

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

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

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

2.4 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:

- $$d_iS \geq 0 \quad \begin{array}{l} \nearrow \; = 0 \text{ reversibler Prozeß} \\ \searrow \; > 0 \text{ irreversibler Prozeß} \end{array}$$

  Es gibt keine Entropiesenken, nur Entropiequellen!

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

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

δ = 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

2.5 Einstoffsysteme mit veränderlicher Stoffmenge

Bisher wurden ausschließlich Systeme mit konstanter Stoffmenge n betrachtet. Diese Betrachtungsweise läßt sich zwanglos auf Systeme mit variabler Stoffmenge erweitern. Die Potentialfunktion für U lautet demnach

$$U(S, V, n) \tag{2.16}$$

Die Gibbsche Fundamentalgleichung lautet in diesem Fall :

$$dU = TdS - pdV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} dn \tag{2.17}$$

Der Differentialquotient $\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V}$ gibt dabei an, wie sich die Zustandsgröße U ändert, wenn bei gleichem Volumen V und gleicher Entropie S die Stoffmenge erhöht wird. Eine Erhöhung der Stoffmenge bedeutet bei S,V = const eine Veränderung der intensiven Variablen Druck und Temperatur. Die Formulierung (2.16) erleichtert den Übergang zur Beschreibung von Gemischen, hat allerdings kaum eine praktische Bedeutung, da die innere Energie, wie auch alle anderen Zustandsgrößen, in Abhängigkeit von spezifischen bzw. molaren Größen dargestellt wird.
Dann gelten die stoffmengenunabhängigen Schreibweisen :

$$\overline{U} = \overline{U}(\overline{S}, \overline{V}) \tag{2.18}$$

mit

$$U = n\overline{U}(\overline{S}, \overline{V})$$

bzw.

$$u = u(s, v) \tag{2.19}$$

mit

$$U = mu(s, v)$$

Es ist dabei zu beachten, daß

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} \neq \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{\overline{S},\overline{V}} = \overline{U}(\overline{V}, \overline{S}) \tag{2.20}$$

2.6 Zustandsgrößen von Mischphasen

Mischphasen werden neben den bereits eingeführten Zustandsgrößen V, S, p, T, U, H, etc. durch Stoffmengenzahlen (Molzahlen) n_i bzw. Teilmassen m_i charakterisiert (siehe Thermodynamik II).
Bei spezifischen (massenbezogenen) oder molaren (molbezogenen) Darstellungen benutzt man verschiedene Konzentrationsmaße.

In Tabelle 2.6.1 sind die Umrechnungsfaktoren für verschiedene im Rahmen dieser Vorlesung verwendete Konzentrationsmaße angegeben.

gesucht / gegeben	$y_i =$	$\xi_i =$	$c_i =$	$\varrho_i =$	$p_i =$ [1]	$\tilde{Y}_i =$	$Y_i =$	$[i]$
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]	$\frac{p_i}{p}$	$\frac{M_i p_i}{M p}$	$\frac{p_i}{\mathbf{R} T}$	$\frac{M_i p_i}{\mathbf{R} T}$	—	$\frac{p_i}{p_1}$	$\frac{p_i M_i}{p_1 M_1}$	—
Molbeladung $\tilde{Y}_i = \frac{n_i}{n_1}$	$\frac{\tilde{Y}_i}{1 + \sum_2^k \tilde{Y}_j}$	$\frac{\tilde{Y}_i M_i}{M_1 + \sum_2^k \tilde{Y}_j M_j}$	$c \frac{\tilde{Y}_i}{1 + \sum_2^k \tilde{Y}_j}$	$\frac{\tilde{Y}_i \varrho M_i}{M (1 + \sum_2^k \tilde{Y}_j)}$	$\frac{\tilde{Y}_i p}{1 + \sum_2^k \tilde{Y}_j}$	—	$\tilde{Y}_i \frac{M_i}{M_1}$	
Massenbeladg. $Y_i = \frac{m_i}{m_1}$	$\frac{M}{M_i} \frac{Y_i}{1 + \sum_2^k Y_j}$	$\frac{Y_i}{1 + \sum_2^k Y_j}$	$\frac{\varrho}{M_i} \frac{Y_i}{1 + \sum_2^k Y_j}$	$\varrho \frac{Y_i}{1 + \sum_2^k Y_j}$	$\frac{p M Y_i}{M_i \left(1 + \sum_2^k Y_j\right)}$	$Y_i \frac{M_1}{M_i}$	—	—
Molalität [2] $[i] = \frac{n_i}{m_1} = \tilde{m}_i$	$\frac{[i] M}{1 + \sum_2^k [j] M_j}$	$\frac{[i] M_i}{1 + \sum_2^k [j] M_j}$	$\frac{[i] \varrho}{1 + \sum_2^k [j] M_j}$	$\frac{[i] M_i \varrho}{1 + \sum_2^k [j] M_j}$	—	——	—	—

[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.

Abbildung 2.6.1: Umrechnungstabelle für Konzentrationen

Kapitel 3

Fundamentalgleichung von Gemischen und das chemische Potential

Ein Einstoffsystem ist durch die Potentialfunktion $U(S, V, n)$ vollständig charakterisiert.
An die Stelle der Stoffmengenzahl n treten bei Mehrstoffsystemen K Stoffmengenzahlen (Molzahlen) $n_1 \cdots n_K$ der K Komponenten.

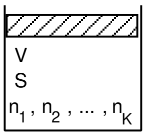


Abbildung 3.1: Mischphase

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

$$\begin{aligned} U &= U(S, V, n_1 \ldots n_K) \qquad (3.1) \\ \text{oder abgekürzt} \quad U &= U(S, V, n_i) \\ \text{bzw} \quad U &= U(S, V, \vec{n_i}) \end{aligned}$$

Das totale Differential ergibt:

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i}}_{T} dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i}}_{-p} dV + \sum_{1}^{K} \left(\frac{\partial U}{\partial n_k}\right)_{V,S,n_{j\neq k}} dn_k \qquad (3.2)$$

<u>Definition</u>: chemisches Potential der Komponente i in einer <u>Mischphase</u>

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j\neq i}} \qquad (3.3)$$

$$\boxed{dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k} \tag{3.4}$$

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

Wie (2.11) ist (3.4) ebenso eindeutig in Entropieform darstellbar (Postulat)

$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum_k \frac{\mu_k}{T} dn_k} \tag{3.5}$$

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

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

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

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

$(K + 2)$ 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 $p(T, V, n_1 \dots n_K)$.

Hinweis:
Das totale Differential der inneren Energie besteht aus einer Summe von Termen, wobei jeder Term das Produkt aus einer extensiven und der entsprechenden (konjugierten) intensiven Variable ist.

Kapitel 4

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 Information 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 ganz oder teilweise durch die partiellen Ableitungen $P_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$ ersetzt werden.
Als transformierte Funktion ergibt sich dann

$$\Psi = y - \sum_k P_k x_k \ ; \quad P_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \tag{4.1}$$

wobei k der Index der zu ersetzenden Variablen ist. Die Zahl der zu ersetzenden Variablen ist beliebig!

Mit dieser Transformation lassen sich nunmehr verschiedene neue Potentiale berechnen, je nachdem welche Variablen in $U(S, V, n_i)$ ersetzt werden.
Zunächst führen wir eine Transformation durch, bei der die Variablen S und V nicht aber n_i ersetzt werden, und gewinnen dadurch das für die Thermodynamik der Gemische besonders bedeutende Potential, die freie Enthalpie G.

$$\Psi_1 \equiv G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) V$$

und somit

$$G(T, p, n_i) = U - TS + pV \tag{4.2}$$

Differenziert man (4.2), so ergibt sich das totale Differential

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \tag{4.3}$$

Einsetzen des totalen Differentials dU (Gl. (3.4)) ergibt:

$$\boxed{dG = Vdp - SdT + \sum_k \mu_k dn_k} \tag{4.4}$$

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

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{4.5}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \tag{4.6}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{4.7}$$

Die Definitionsgleichung für G (Gl. (4.2)) läßt sich auch mit $U + pV = H$ wie folgt schreiben:

$$G = H - TS \tag{4.8}$$

Für reine Stoffe gilt $G(p, T, n)$ bzw. mit der Nomenklatur für reine Stoffe (Index oi):

$$G(p, T, n) = nG_{oi}(p, T)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = G_{oi} = \mu_{oi}(p, T) \tag{4.9}$$

Das chemische Potential μ_{oi} eines reinen Stoffes ist gleich der molaren freien Enthalpie G_{oi}.

$$G_{oi} = \mu_{oi} = H_{oi} - T\,S_{oi} \tag{4.10}$$

Weitere Anwendungen der Legendre–Transformation ergeben die wichtigen Potentiale:

Enthalpie:

$$H(S,p,n_i) = U + pV \tag{4.11}$$

$$dH = TdS + V\,dp + \sum_k \mu_k dn_k \tag{4.12}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n_i} = T \tag{4.13}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n_i} = V \tag{4.14}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{4.15}$$

Achtung:
Die Potentialfunktion $H(S,p,n_i)$ ist nicht zu verwechseln mit einer kalorischen Zustandsgleichung $H(p,T,n_i)$. Letztere enthält nicht die komplette Systeminformation, beispielsweise ist aus $H(p,T,n_i)$ nicht S berechenbar!

Freie Energie:

$$F(T,V,n_i) = U - TS \tag{4.16}$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k \tag{4.17}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n_i} = -S \tag{4.18}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n_i} = -p \tag{4.19}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} = \mu_i \tag{4.20}$$

Mit den Funktionen G und F stehen nunmehr thermodynamische Potentiale mit einfach meß-

baren Variablen zur Verfügung. Mit deren Hilfe werden wir später Gleichgewichtszustände in Mehrkomponentensystemen mit und ohne chemische Reaktionen beschreiben.
Eine besondere Bedeutung haben Potentialfunktionen oder Fundamentalgleichungen in der modernen Stoffthermodynamik. So werden die Stoffdaten von reinen Stoffen (z.B. Wasser, Kohlenwasserstoffe, Kältemittel, etc.) mit empirischen Fundamentalgleichungen beispielsweise für die spezifische Freie Energie f wie folgt beschrieben:

$$f(\varrho,T) = \underbrace{f^{id}(\varrho,T)}_{\text{Idealgasterm}} + \underbrace{f^{r}(\varrho,T)}_{\text{Residualterm}} \tag{4.21}$$

$$\frac{f^r}{RT} = \underbrace{\sum_{i=1}^{I} n_i\,\delta^{di}\,\tau^{ti}}_{\text{Polynomterm}} + \underbrace{\sum_{j=1}^{J} n_j\,\delta^{dj}\,\tau^{tj}\exp\left(-\delta^{pj}\right)}_{\text{Exponentialterm}} + \underbrace{\sum_{k}^{K} n_k\,f_{crit}(\delta,\tau)}_{\text{Term für krit. Gebiet}}$$

$$\delta = (\varrho/\varrho_{krit}); \quad \tau = (T_{krit}/T); \quad n_i, d_i, t_i, p_i = \text{anpassbare Parameter}$$

Diese Fundamentalgleichungen werden gewonnen, indem die Parameter an alle verfügbaren Meßwerte von thermischen und kalorischen Stoffdaten, Dampfdruckdaten, isentrope Schallgeschwindigkeiten, etc. angepaßt werden.
Durch entsprechende Ableitungen der Funktion $f(\varrho,T)$ lassen sich dann alle anderen Zustandsgrößen gewinnen. Die Ableitung nach $1/\varrho$ liefert beispielsweise eine thermische Zustandsgleichung $p(\varrho,T)$.

Kapitel 5

Euler–Gleichungen und partielle molare Zustandsgrößen

5.1 Euler–Gleichungen

Aus der Mathematik ist der Satz von Euler bekannt:

Gilt für eine Funktion $Y(X_1, X_2 \cdots X_n)$ folgender Zusamenhang mit einem beliebigen Faktor λ:

$$Y(\lambda X_1, \lambda X_2, \cdots, \lambda X_n) = \lambda Y(X_1, X_2, \cdots, X_n) \tag{5.1}$$

so bezeichnet man diese Funktion als homogene Funktion 1. Ordnung in den Variablen $\underline{X_1 \cdots X_n}$.

Gleichung (5.1) bedeutet in Worten: Die Veränderung der Variablen $X_1 \cdots X_n$ um einen festen Faktor λ ist gleichbedeutend mit einer λ-fachen Veränderung der Größe Y.

Differentiation von Gleichung (5.1) nach λ ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial(\lambda X_1)}\frac{\partial(\lambda X_1)}{\partial\lambda} + \cdots + \frac{\partial Y}{\partial(\lambda X_n)}\frac{\partial(\lambda X_n)}{\partial\lambda} &= Y(X_1, X_2, \cdots, X_n) \\ \frac{\partial Y}{\partial(\lambda X_1)}X_1 + \cdots + \frac{\partial Y}{\partial(\lambda X_n)}X_n &= Y(X_1, X_2, \cdots, X_n) \end{aligned}$$

Diese Gleichung gilt für beliebige Werte λ, also auch für $\lambda = 1$.

Hieraus folgt der Satz von Euler für homogene Funktionen 1. Ordnung in den Variablen $X_1 \cdots X_n$:

$$\boxed{Y(X_1, X_2, \cdots, X_n) = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial Y}{\partial X_k}\right)_{X_{i\neq k}} X_k} \tag{5.2}$$

Der Satz von Euler wird im folgenden auf thermodynamische Zustandsfunktionen übertragen:

Thermodynamische Zustandsfunktionen für extensive Zustandsgrößen Y (z.B. U, H, G, F, etc.) sind homogen 1. Ordnung in den extensiven Variablen (z.B. V, S, n_i). Für sie gilt der Satz von Euler, Gl. (5.2).

a) U ist homogen 1. Ordnung in $S, V, n_1 \cdots n_K$

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

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k \, n_k \tag{5.3}$$

Differentiation von Gl. (5.3) ergibt

$$dU = T\,dS + S\,dT - p\,dV - V\,dp + \sum \mu_k\,dn_k + \sum n_k\,d\mu_k$$

mit der Gibbsschen Fundamentalgleichung $dU = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_k\,dn_k$ folgt:

$$\boxed{S\,dT - V\,dp + \sum n_k\,d\mu_k = 0} \tag{5.4}$$

Gleichung von Gibbs-Duhem

Die Gleichung von Gibbs-Duhem liefert einen Zusammenhang zwischen $(K+2)$ intensiven Variablen. Division durch n ergibt:

$$\boxed{\overline{S}\,dT - \overline{V}\,dp + \sum x_k\,d\mu_k = 0} \tag{5.5}$$

Beispiel: $K = 2$; $T, p = const.$

$$d\mu_1 = -\frac{x_2}{x_1}\,d\mu_2$$

Ist eine Zustandsfunktion $\mu_2(T,p,x_2)$ bekannt, kann daraus durch Integration die Funktion $\mu_1(T,p,x_1)$ berechnet werden.

b) F ist homogen 1. Ordnung in den Variablen V und n_i

Der Satz von Euler liefert:

$$F(T,V,n_i) = -pV + \sum_k \mu_k n_k \tag{5.6}$$

c) G ist nur homogen 1. Ordnung in den Variablen n_i.
   Somit gilt:

$$G(T,p,n_i) = \sum_k \mu_k n_k \tag{5.7}$$

5.2 Partielle molare Zustandsgrößen

Der Satz von Euler ist nicht auf Potentialfunktionen beschränkt.
Eine spezielle Art von extensiven Zustandsfunktionen der Form $Z(T,p,n_1 \cdots n_k)$ mit den Molzahlen n_i als einzige extensive Zustandsgrößen führt auf eine Klasse von Zustandsfunktionen, die man als partielle molare Zustandsgrößen bezeichnet.
Die Größe Z steht dabei für $\{H,V,S,G\}$. Unter diesen Zustandsfunktionen ist nur G eine Potentialfunktion! Der Satz von Euler lautet für diese Größen Z:

$$Z(T,p,n_1,\ldots,n_K) = \sum_1^K n_k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_{j\neq k}} \tag{5.8}$$

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

$$Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{5.9}$$

ergibt Gl. (5.8):

$$Z = \sum_1^K Z_k n_k \tag{5.10}$$

Z_i ist laut Definition eine intensive, d. h. mengenbezogene Zustandsgröße. Wird das System λ–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:

$$\boxed{Z_i = Z_i(T,p,x_1,\ldots,x_{K-1})} \tag{5.11}$$

Beispiele:

$$G = \sum_1^K G_k n_k = \sum_1^K \mu_k n_k \quad \text{vgl. (5.7)} \tag{5.12}$$

$$G_i \equiv \mu_i \tag{5.13}$$

$$\overline{G} = \sum_{1}^{K} \mu_k x_k \tag{5.14}$$

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

$$\mu_i = H_i - TS_i \tag{5.15}$$

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

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

Differentiation von (5.12) ergibt:

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

Nach (4.4) ist aber:

$$dG = V dp - SdT + \sum_k \mu_k dn_k$$

Aus dem Vergleich beider Differentiale folgt wieder die Gleichung von Gibbs–Duhem, vgl. (5.4):

$$-SdT + V dp - \sum_k n_k d\mu_k = 0 \tag{5.16}$$

Weitere Euler-Gleichungen mit partiellen molaren Zustandsgrößen sind:

$$H = \sum_k H_k n_k \qquad \overline{H} = \sum_k H_k x_k \tag{5.17}$$

$$V = \sum_k V_k n_k \qquad \overline{V} = \sum_k V_k x_k \tag{5.18}$$

$$S = \sum_k S_k n_k \qquad \overline{S} = \sum_k S_k x_k \tag{5.19}$$

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

$$\left.\frac{\partial Z(T, p, n)}{\partial n}\right|_{T,p} = \left.\frac{\partial [n Z_{oi}(T, p)]}{\partial n}\right|_{T,p} = Z_{oi} \tag{5.20}$$

Berechnung von partiellen molaren ZG Z_i aus molaren Zustandsgrößen $\overline{Z}$ der Mischphase

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

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp - \sum_k n_k dZ_k = 0 \tag{5.21}$$

$$\text{für } T, p = const \text{ gilt:} \qquad \sum_k n_k dZ_k = 0 \tag{5.22}$$

$$\text{bzw.} \qquad \sum_k x_k dZ_k = 0 \tag{5.23}$$

Division von Gl. (5.10) durch n ergibt weiterhin

$$\overline{Z} = \sum_{k=1}^{K} Z_k x_k \tag{5.24}$$

Differentiation von (5.24):

$$d\overline{Z} = \underbrace{\sum_{k=1}^{K} x_k dZ_k}_{=0 \quad nach \quad (5.23)} + \sum_{k=1}^{K} Z_k dx_k$$

$$d\overline{Z} = \sum_{1}^{K} Z_k dx_k = \sum_{1}^{K-1} Z_k dx_k + Z_K dx_K \tag{5.25}$$

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

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

$$d\overline{Z} = \sum_{k=1}^{K-1} (Z_k - Z_K) dx_k \qquad (T, p = const) \tag{5.26}$$

$$d\overline{Z}(T, p, x_1, \ldots, x_{K-1}) = \sum_{k=1}^{K-1} \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_k}\right) dx_k \qquad (T, p = const) \tag{5.27}$$

(5.27) ist das totale Differential der Funktion $\overline{Z}(T, p, x_i)$ bei $p, T = const.$ Gleiches gilt für (5.26).

Koeffizientenvergleich von (5.26) und (5.27) ergibt

$$\left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k}} = Z_k - Z_K \tag{5.28}$$

Aus (5.24) folgt:

$$\overline{Z} = \sum_1^{K-1} Z_k x_k + Z_K x_K$$

mit $x_K = 1 - \sum\limits_k^{K-1} x_k$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \overline{Z} &= \sum_k^{K-1} Z_k x_k + Z_K - \sum_1^{K-1} Z_K x_k \\ \text{bzw.} \qquad \overline{Z} &= Z_K + \sum_1^{K-1} (Z_k - Z_K) x_k \end{aligned} \tag{5.29}$$

Einsetzen in (5.28) ergibt:

$$\boxed{Z_K = \overline{Z} - \sum_{k=1}^{K-1} x_k \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k}}} \tag{5.30}$$

<u>Für binäre Gemische gilt:</u>

$$Z_1 = \overline{Z} - x_2 \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{5.31}$$

$$Z_2 = \overline{Z} - x_1 \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{5.32}$$

mit $dx_1 = -dx_2$ ergibt (5.31)

$$Z_1 = \overline{Z} + (1 - x_1) \left(\frac{\partial \overline{Z}}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{5.33}$$

Bei gegebenen molaren Größen $\overline{Z}$ sind somit die partiellen molaren Größen aus (5.30) berechenbar,

z.B. V_i aus $\overline{V}(p, T, x_1, \ldots, x_{K-1})$ oder H_i aus $\overline{H}(p, T, x_1, \ldots, x_{K-1})$

Gl. (5.32) und (5.33) lassen sich in einfacher Weise graphisch interpretieren, Abb. 5.2.1. Hierzu trägt man z.B. Meßwerte der Größe $\overline{Z}$ 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}.

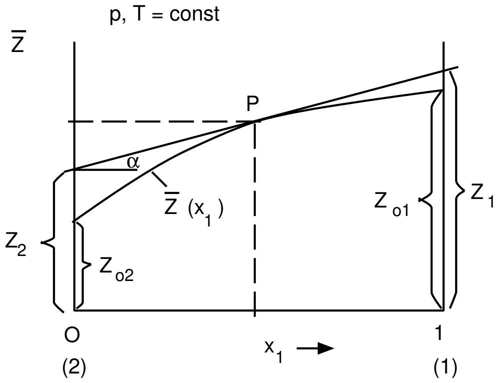


Abbildung 5.2.1: Ermittlung partieller molarer Zustandsgrößen Z_i aus molaren Zustandsgrößen

Gl. (5.32) ist als Gleichung einer Tangente an einen beliebigen Punkt P interpretierbar. Für $\overline{Z}$ an einem Punkt P gilt:

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

Z_2 ist der Ordinatenabschnitt bei $x_1 = 0$. Gleiches gilt für (5.33).

Kapitel 6

Gibbs–Helmholtzsche Gleichungen, Maxwellsche Relationen

Aus den in Kap. 4 hergeleiteten Beziehungen folgt:

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} &= -S \\ G &= H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_i} \end{aligned} \tag{6.1}$$

Im Folgenden wird ein Zusammenhang $G(T)$ abgeleitet:
Umschreiben von (6.1) 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:

$$\boxed{\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T}\right)_{p,n_i} = -\frac{H}{T^2}} \tag{6.2}$$

Gibbs-Helmholtzsche-Gleichung

Gl. (6.2) gilt auch für Enthalpieänderungen $\Delta H, \Delta G$, die bei Phasenwechseln auftreten:

$$\left(\frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T}\right)_{p,n} = -\frac{\Delta H}{T^2} \tag{6.3}$$

bzw. für reine Stoffe:

$$\frac{\partial(\Delta\mu_{oi}/T)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{oi}}{T^2}$$

Anwendung des Schwarzschen Satzes auf Potentialfunktion ergibt die Maxwellschen Relationen

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

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

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

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

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{6.4}$$

ebenso:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} \tag{6.5}$$

V_i = partielles molares Volumen

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = -S_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_i} \tag{6.6}$$

S_i = partielle molare Entropie

$$\begin{aligned} \text{mit} \qquad \mu_i &= H_i - TS_i \qquad \text{bzw.} \\ H_i &= \mu_i + TS_i \end{aligned}$$

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

Kapitel 7

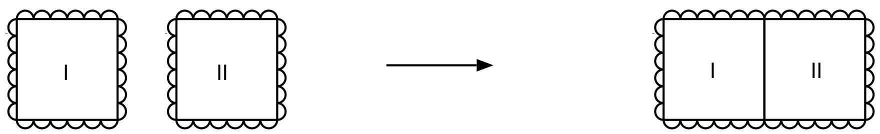
Das thermodynamische Gleichgewicht

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik postuliert einen Maximalwert für die Entropie eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht unter der Randbedingung $U = const.$

$$(\delta S)_U = 0 \tag{7.1}$$

$U = const \quad \longrightarrow \quad$ abgeschlossenes System $\quad \longrightarrow \quad V = const, n = const$

Die Bedeutung von (7.1) wird in Abb. 7.1 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 7.1: Ausgleichsvorgang und thermodynamisches Gleichgewicht

Der 2. HS in der Form (7.1) ist nur ein Sonderfall des übergeordneten Prinzips der Extremaleigenschaften von thermodynamischen Potentialen im thermodynamischen GG.

So gilt für U: $$(\delta U)_S = 0 \tag{7.2}$$

Die Gleichungen (7.1) und (7.2) sind die allgemeinen Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen. Natürlich kann (7.2) 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. Somit hat U ein Minimum im Gleichgewicht.

(7.2) 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:

$$(\delta G)_{T,p,n_i} = 0 \tag{7.3}$$

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

$$(\delta F)_{T,V,n_i} = 0 \tag{7.4}$$

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

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 (7.1) bis (7.4) ausgehend auf rein mathematischem Wege alle Spezialfälle deduziert.

Thermodynamisches Gleichgewicht:
Wir betrachten ein abgeschlossenes System, das aus 2 Teilsystemen A und B besteht (Abb. 7.2).

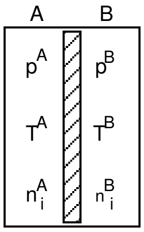


Abbildung 7.2: Teilsysteme im Gleichgewicht

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

$$\begin{array}{rrcll} \textbf{thermische Gleichgewicht}: & T^A & = & T^B & \text{Austausch von Wärme} \\ \text{und das } \textbf{mechanische Gleichgewicht}: & p^A & = & p^B & \text{Austausch von Volumen} \end{array} \tag{7.5}$$

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.

7.1 Das Phasengleichgewicht

Stellvertretend für ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Phasen sei ein Dampf (G)–Flüssigkeits (L)–Gleichgewicht betrachtet (Abb. 7.1.1).

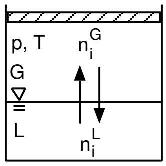


Abbildung 7.1.1: Phasengleichgewicht L - G

Das Phasengleichgewicht setzt mechanisches und thermisches Gleichgewicht voraus.

$$T^G = T^L = T \quad ; \quad p^G = p^L = p \tag{7.6}$$

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:

$$\delta G = \delta G^G + \delta G^L = 0 \tag{7.7}$$

Zur Berechnung der Stoffverteilung zwischen den Phasen lassen wir nun eine virtuelle infinitesimal kleine Änderung δn_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:

$$n_i^{ges} = n_i^G + n_i^L = const \quad ; \quad \delta n_i^{ges} = \delta n_i^G + \delta n_i^L = 0 \tag{7.8}$$

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 (4.4) lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$dG|_{T,p,n_{i,ges}} = \delta G = \delta G^G + \delta G^L = (\mu_i^G - \mu_i^L)\delta n_i = 0 \tag{7.9}$$

Gl. (7.9) ist nur dann erfüllt, wenn gilt

$$\boxed{\mu_i^G = \mu_i^L \quad ; \quad i = 1 \dots K} \tag{7.10}$$

Gl. (7.10) ist die **allgemeine Bedingung** für das **Phasengleichgewicht** zwischen einer flüssigen Phase (L) und einer Gasphase (G).

Gl. (7.10) 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:

$$\boxed{\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(P)}} \tag{7.11}$$

7.2 Das Reaktionsgleichgewicht

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

$$\underbrace{\nu_A A + \nu_B B}_{\text{Edukte}} \leftrightarrow \underbrace{\nu_C C + \nu_D D}_{\text{Produkte}} \tag{7.12}$$

$$\nu_i = \text{stöchiometrische Koeffizienten}$$

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 chemischen Gleichgewichtes lautet:

$$dG|_{T,p} = \delta G = \sum_{1}^{K} \mu_k \delta n_k = 0 \tag{7.13}$$

Über die stöchiometrische Gleichung (7.12) existiert ein fester Zusammenhang zwischen den Molzahlen n_i der einzelnen an der Reaktion beteiligten Komponenten. Um diesen mathematisch zu erfassen, führt man die Größe $d\zeta = \frac{1}{\nu_i} dn_i$ als Molzahländerung einer Bezugskomponente ein. Man schreibt:

$$dn_i = \nu_i d\zeta \tag{7.14}$$

Integration:

$$n_i = n_i^{(0)} + \nu_i \zeta \quad ; \quad \zeta = 0 \hookrightarrow n_i = n_i^{(0)} \tag{7.15}$$

ζ = 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 (7.13) mit $d\zeta$

$$\delta G = \left(\sum_1^K \mu_k \nu_k \right) \delta \zeta = 0 \tag{7.16}$$

(7.16) ist nur erfüllt, wenn gilt

$$\boxed{\sum_1^K \mu_k \nu_k = 0} \tag{7.17}$$

Gl. (7.17) 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. 7.2.1.

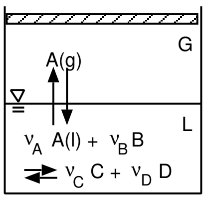


Abbildung 7.2.1: Reaktionsgleichgewicht

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. (7.17) in der flüssigen Phase L

$$\mu_C^L \nu_C + \mu_D^L \nu_D - \mu_B^L |\nu_B| - \mu_A^L |\nu_A| = 0 \tag{7.18}$$

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

$$\mu_A^L = \mu_A^G, \tag{7.19}$$

kann in Gl. (7.18) auch das chemische Potential der Komponente A in der Gasphase eingesetzt werden.

7.3 Stabilität

Die allgemeinen Gibbsschen GG-Bedingungen sagen aus, daß S, U, G, F im Gleichgewicht 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 $U = const$.

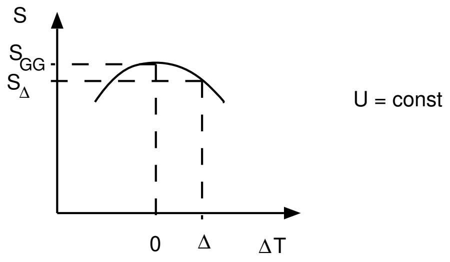


Abbildung 7.3.1: Entropieverlauf in Gleichgewichtsnähe eines Systems

Den Verlauf der Entropie in Gleichgewichtsnähe zeigt Abb. 7.3.1. Wir definieren eine Auslenkung aus dem GG:

$$\Delta S = S_\Delta - S_{GG} \tag{7.20}$$

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

$$(\Delta S)_{U,V,n_i} < 0 \quad \text{Maximum} \tag{7.21}$$

$$(\Delta U)_{S,V,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{7.22}$$

$$(\Delta F)_{T,V,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{7.23}$$

$$(\Delta G)_{T,p,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{7.24}$$

$$(\Delta H)_{S,p,n_i} > 0 \quad \text{Minimum} \tag{7.25}$$

Abb. 7.3.2 zeigt die mechanischen Analoga für stabile und instabile Gleichgewichte.

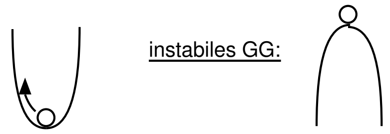


Abbildung 7.3.2: Mechanische Analoga

Im Falle instabiler GG sind die Zeichen $<$ bzw. $>$ in Gl. (7.21) 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

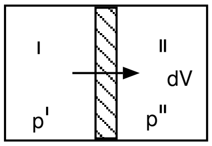


Abbildung 7.3.3: Modellvorstellung zur mechanischen Stabilität

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:

$$F' = F_0' + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_0' \delta V' + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0' \delta V'^2 \tag{7.26}$$

$$
\begin{aligned}
F'' &= F_0'' + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_0'' \delta V'' + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0'' \delta V''^2 && (7.27)\\
F &= F' + F'' \quad und \quad F_0 = F_0' + F_0'' \\
\delta V' &= -\delta V''
\end{aligned}
$$

Gemäß (4.19) ist

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

Addition von (7.26) und (7.27) 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 $p' = p''$ $\longrightarrow$ $[\ldots] > 0$

Da beide Teilsysteme beliebig vertauschbar sind, muß <u>für jedes Teilsystem</u> gelten:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_0 > 0 \qquad (T, n_i = const) \tag{7.28}$$

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n_i} < 0} \tag{7.29}$$

Wir betrachten hierzu eine Van der Waals–Isotherme im p, V–Diagramm, Abb. 7.3.4

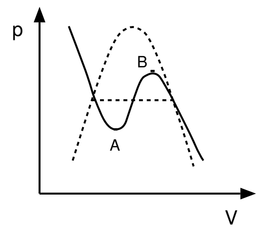


Abbildung 7.3.4: Van der Waals–Isotherme

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

Thermodynamische Zustände zwischen A und B können somit nicht existieren.

b) thermische Stabilität

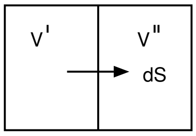


Abbildung 7.3.5: Modellvorstellung zur thermischen Stabilität

$$\text{NB:}\quad \begin{aligned} V', V'' &= \text{const.} \\ n_i', n_i'' &= \text{const.} \end{aligned}$$

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

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

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

Analoger Rechengang zu a) führt auf

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 > 0 \quad (V, n_i = const) \tag{7.30}$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n_i} > 0 \quad \text{thermische Stabilität} \tag{7.31}$$

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 (7.31) folgt:

$$\bar{C}_V > 0 \tag{7.32}$$

c) Stabilität hinsichtlich Stoffaustausch

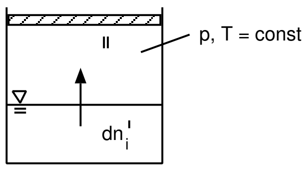


Abbildung 7.3.6: Modellvorstellung zur Stabilität hinsichtlich Stoffaustausch

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

Man wählt als Potentialfunktion $G(T,p)$. Eine analoge Herleitung wie in a) führt auf

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_i^2}\right)_0 > 0 \qquad T, p = const \tag{7.33}$$

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} > 0} \tag{7.34}$$

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

Metastabiles Verhalten : Metastabile Zustände können mit thermodynamischen Zustands-

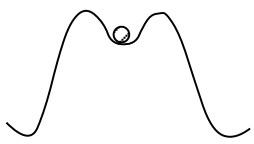


Abbildung 7.3.7: Metastabilität. Mechanisches Analogon.

gleichungen vom van der Waals Typ beschrieben werden. Ein Beispiel hierfür ist das Teilstück der Isothermen zwischen der Taulinie und dem Instabilitätspunkt B (Spinodale) in Abb. (7.3.4) für einen reinen Stoff.
Die thermodynamische Stabilitätstheorie unterscheidet dabei nicht zwischen metastabilen und stabilen Zuständen. Die Gl. (7.21) - (7.25) gelten bis zur Spinodalen. Trotzdem ist zu beachten, daß ein Phasenübergang nahezu ausschließlich spontan im metastabilen Gebiet stattfindet. Die Zustände auf der Spinodalen sind praktisch unerreichbar.
Beispiele: überhitzte Flüssigkeit / übersättigter Dampf

7.4 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

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

Durch die Gleichgewichtsbedingungen (7.11) 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

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

$$\boxed{Z_f = K + 2 - P} \qquad (7.35)$$

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 8

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 $\underline{T = const.}$ 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.

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 oi indiziert. Dabei wird im Falle molarer Größen bei der Indizierung mit oi 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	$\frac{kJ}{kmol}$
$G_{oi} \equiv \overline{G}_{oi}$	= molare freie Enthalpie eines reinen Stoffes	$\frac{kJ}{kmol}$
g_{oi}	= spezifische freie Enthalpie eines reinen Stoffes	$\frac{kJ}{kg}$
μ_i	= chemisches Potential eines Stoffes i in einer Mischung	$\frac{kJ}{kmol}$
μ_{oi}	= chemisches Potential eines reinen Stoffes i	$\frac{kJ}{kmol}$
$\overline{V} = \frac{V}{n}$	= gesamtes molares Volumen einer Mischphase	$\frac{m^3}{kmol}$
$V_{oi} \equiv \overline{V}_{oi}$	= molares Volumen einer reinen Komponente i	$\frac{m^3}{kmol}$
V_i	= partielles molares Volumen (Mischungsgröße)	

8.1 Das chemische Potential reiner Stoffe

Für einen reinen Stoff i gilt gemäß (4.9):

$$\mu_{oi} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \equiv G_{oi} \tag{8.1}$$

Nach (4.4) gilt für einen reinen Stoff $(dn_i = 0)$ bei $dT = 0$:

$$dG_{oi} = d\mu_{oi} = V_{oi}\, dp \qquad \text{bei T = const.} \tag{8.2}$$

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

$$\mu_{oi}(p,T) = \mu_{oi}(p^+,T) + \int\limits_{p^+}^{p} V_{oi}\, dp \tag{8.3}$$

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

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

$$V_{oi} = \frac{\mathbf{R}T}{p}$$

Einsetzen in Gl. (8.3) ergibt nach Integration das chemische Potential eines reinen idealen Gases:

$$\mu_{oi}(p,T) = \mu_{oi}(p^+,T) + \mathbf{R}T\, \ln\frac{p}{p^+} \tag{8.4}$$

Die Annahme eines idealen Gases in (8.4) wird nun zur Berechnung des chemischen Potentials eines realen Fluids mit einem Faktor φ = Fugazitätskoeffizient korrigiert.

$$\boxed{\mu_{oi}(p,T) = \mu_{oi}(p^+,T) + \mathbf{R}T\, \ln\frac{\varphi_{oi}p}{p^+} = \mu_{oi}(p^+,T) + \mathbf{R}T\, \ln\frac{f_{oi}}{p^+}} \tag{8.5}$$

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

$$f_{oi}(p,T) = \varphi_{oi}p \tag{8.6}$$

Gl. (8.5) gilt allgemein für die gasförmige oder flüssige Phase eines reinen Stoffes.

Vergleich von (8.3) mit (8.5) ergibt eine Berechnungsformel für den Fugazitätskoeffizienten φ_{oi}.

$$\boxed{\ln \varphi_{oi} = \int_{p^+}^{p} \left(\frac{V_{oi}}{\mathbf{R}T} - \frac{1}{p} \right) dp} \tag{8.7}$$

Da für p^+ ideales Gasverhalten vorliegt, ist per definitionem der Integrant bereits bei p^+ gleich Null.
Es ist daher üblich zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten das Integral von $0 \to p$ zu bilden, da das Integral von $p = 0$ bis p^+ ohnehin keinen Beitrag liefert.

Kennt man nun eine Zustandsgleichung $V_{oi}(p, T)$, die im gesamten Zustandsgebiet gilt (z. B. Van der Waals, Redlich-Kwong, etc.), so ist man in der Lage, μ_{oi} sowohl im Gas, als auch in der flüssigen Phase mit (8.5) und (8.6) 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 μ_{oi}^L einen anderen Weg einschlagen muß. Dies sei am nachfolgenden p-V-T-Diagramm erläutert (Abb. 8.1.1).

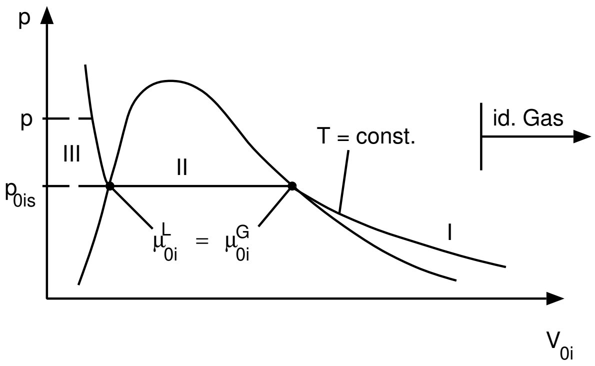


Abbildung 8.1.1: p-V-T-Diagramm

Man berechnet zunächst das Potential $\mu_{oi}^G(p_{ois}, T)$ der Gasphase im Sättigungszustand mit der Gl. (8.5) (Schritt I in Abb. 8.1.1).

$$\mu_{oi}^G(p_{ois}, T) = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{\varphi_{ois} p_{ois}}{p^+} \tag{8.8}$$

Für den reinen Stoff gilt die Phasengleichgewichtsbedingung gemäß Gl. (8.5) (II)

$$\mu_{oi}^G(p_{ois}, T) = \mu_{oi}^L(p_{ois}, T) \tag{8.9}$$

Im Flüssigkeitsgebiet (III) wird nun gemäß Gl. (8.2) von p_{ois} bis p integriert.

$$\mu_{oi}^L(p,T) = \mu_{oi}^L(p_{ois},T) + \int_{p_{ois}}^{p} V_{oi}^L\, dp \tag{8.10}$$

Der neue zweckmäßige Bezugszustand für die flüssige Phase ist somit der Sättigungszustand bei Systemtemperatur, also der Druck $p_{ois}(T)$. Dieser neue Bezugszustand kann mit (8.8) und (8.9) wieder auf den ursprünglichen Bezugszustand mit dem Druck p^+ zurückgeführt werden.

$$\mu_{oi}^L(p,T) = \mu_{oi}(p^+,T) + \mathbf{R}T\,\ln\frac{\varphi_{ois}p_{ois}}{p^+} + \int_{p_{ois}}^{p} V_{oi}^L\, dp \tag{8.11}$$

Wünschenswert ist allerdings eine Form von Gl. (8.11), die formal der Form von Gl. (8.5) mit $f_{oi}(p,T) = \varphi_{oi}p$ entspricht.

$$\mu_{oi}^L(p,T) = \mu_{oi}(p^+,T) + \mathbf{R}T\,\ln\frac{f_{oi}^L}{p^+} \tag{8.12}$$

Vergleich von (8.12) mit (8.11) liefert nach Umformen

$$\boxed{f_{oi}^L = p_{ois}\,\varphi_{ois}\,\exp\int_{p_{ois}}^{p}\left(\frac{V_{oi}^L}{\mathbf{R}T}\right)dp} \tag{8.13}$$

Die Exponentialfunktion in Gl. (8.13) nennt man Poynting-Korrektur. Sie spielt praktisch nur bei hohen Drücken eine nennenswerte Rolle . Mit der Phasengleichgewichtsbedingung $\mu_{oi}^L = \mu_{oi}^G$ und den Gleichungen (8.12) und (8.13) folgt:

$$f_{oi}^L = f_{oi}^G \tag{8.14}$$

Einsetzen von (8.13) und (8.6) ($f_{oi}^G = \varphi_{oi}\,p$) ergibt mit $p = p_{ois},\ \varphi = \varphi_{ois}$

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

$$p = p_{ois}(T)$$

Dampfdruckkurve eines reinen Stoffes

8.2 Das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung

8.2.1 Bezugszustände reines ideales Gas und reiner realer Stoff

Ausgehend von Gl. (8.4) 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.

$$\mu_i = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T\, \ln \frac{p_i}{p^+} \tag{8.15}$$

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

$$f_i(T, p, x_1 \ldots x_{K-1}) = \varphi_i\, p_i = \varphi_i\, y_i\, p \tag{8.16}$$

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

$$\boxed{\mu_i(p, T, x_1 \ldots x_{K-1}) = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T\, \ln \frac{f_i}{p^+}} \tag{8.17}$$

Setzt man (8.17) in die Bedingung für das Phasengleichgewicht $\mu_i^L = \mu_i^G$ ein, erhält man als neue Form der Gleichgewichtsbedingung

$$\boxed{f_i^G = f_i^L} \tag{8.18}$$

Die Gleichung (8.18) 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 (8.17) in eine andere Form überführt werden, d.h. auf einen für die flüssige Phase zweckmäßigeren Bezugszustand umgeschrieben werden.
Mit Gl. (8.12) kann man das Bezugspotential in (8.17) eliminieren und erhält eine Gleichung für μ_i, deren Bezugszustand der reine reale Stoff bei p,T ist.

$$\boxed{\mu_i = \mu_{oi}(p, T) + \mathbf{R}T\, \ln a_i} \tag{8.19}$$

mit

$$\boxed{a_i = \frac{f_i}{f_{oi}}} \tag{8.20}$$

Aktivität

Allgemeine Berechnung von Fugazitäten in Gas- und Flüssigkeitsphase:
Gemäß (8.16) schreibt man für die Fugazität einer Komponente i in der Gasphase:

$$\boxed{f_i^G = \varphi_i \, y_i \, p} \tag{8.21}$$

Bezugszustand ist hier das ideale Gasgemisch. Das Realverhalten wird dabei durch den Fugazitätskoeffizienten erfaßt, der im Falle $p \to 0$ gegen 1 geht.
Der Fugazitätskoeffizient ist prinzipiell aus einer Zustandsgleichung $p(v, T, x_1 \cdots x_{K-1})$ berechenbar. Eine Berechnungsgleichung hierfür wird in Kapitel 8.2.3 angegeben.

Für die flüssige Phase gilt die zu Beginn des Abschnitts 8 beschriebene typische Vorgehensweise: Bezugszustand ist die reine reale Komponente i bei Systemdruck p und -temperatur T, deren Fugazität durch die Größe $f_{oi}^L(p,T)$ 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, läßt sich die Fugazität f_i^L aus der mit dem Molanteil x_i gewichteten Reinstoffugazität berechnen:

$$f_i^L = x_i \, f_{oi}^L \tag{8.22}$$

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

$$\boxed{f_i^L = \gamma_i \, x_i \, f_{oi}^L(p,T)} \tag{8.23}$$

$$\gamma_i = \gamma_i(p, T, x_1 \ldots x_{K-1}) \quad \text{Aktivitätskoeffizient} \tag{8.24}$$

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. (8.20) folgt:

$$\boxed{a_i = x_i\,\gamma_i = \frac{f_i}{f_{oi}}} \tag{8.25}$$

und mit (8.13)

$$\boxed{f_i^L = \gamma_i\,x_i\,p_{ois}\,\varphi_{ois}\,\exp\int\limits_{p_{ois}}^{p}\frac{V_{oi}^L}{\mathbf{R}T}\,dp} \tag{8.26}$$

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

Für reine Stoffe gilt

$$x_i \to 1, \quad \gamma_i \to 1 \quad \text{bzw.} \quad a_i \to 1 \tag{8.27}$$

8.2.2 Bezugszustand ideal verdünnte Lösung

Die Wahl eines reinen flüssigen Stoffes bei p,T des Gemisches als Bezugszustand, wie in Gl. (8.23) ist nur dann möglich, wenn bei p,T des Gemisches der reine Stoff i in flüssiger Form vorliegt. Liegt er dagegen als Gas oder Feststoff vor wählt man den Bezugszustand einer ideal verdünnten Lösung:

Definition der <u>ideal verdünnten Lösung</u>:

$$\boxed{\begin{array}{lcl} x_1 & \to & 1 \;\; \text{Index 1 = Lösungsmittel (LM)} \\ x_k & \to & 0 \;\; k = 2\ldots K \\ \text{bzw.} & & \sum_2^K x_k \to 0 \end{array}} \tag{8.28}$$

In einer ideal verdünnten Lösung nimmt der in Gl. (8.23) 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 $p_{ois}(T)$, d. h. zwischen T und p existiert ein eindeutiger Zusammenhang.

$$\lim_{x_i\to 0, x_1\to 1}\gamma_i = \gamma_i^\infty(T) \tag{8.29}$$

γ^{∞} nennt man Grenzaktivitätskoeffizient oder Aktivitätskoeffizient bei idealer ("unendlicher") Verdünnung. γ_i^{∞} ist wohl unabhängig von der Konzentration, trotzdem aber eine gemischspezifische Größe.

Beispiele für γ_i^{∞} bei $25\,^oC$ (Wasser (1) - Ethanol (2)):

$$\gamma_1^{\infty} = 2,61 \quad ; \quad x_1 \;\rightarrow\; 0$$

$$\gamma_2^{\infty} = 4,31 \quad ; \quad x_2 \;\rightarrow\; 0$$

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

$$\gamma_i^r = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^{\infty}} \tag{8.30}$$

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 μ_i mit dem Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung erhält man ausgehend von Gl. (8.19)

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

Die exakte Definition des Bezugspotentials μ_i^{∞} lautet:

$$\boxed{\lim_{x_i\to 0, x_1\to 1}(\mu_i - \mathbf{R}T\,\ln x_i) = \mu_i^{\infty}(p,T)} \tag{8.31}$$

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

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

$$\mu_i^{\infty} = \mu_{oi} + \mathbf{R}T\,\ln\gamma_i^{\infty}(T) \tag{8.32}$$

Umschreiben von Gl. (8.19) auf den Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung ergibt demnach:

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\infty}(T,p) + \mathbf{R}T\,\ln a_i^r} \tag{8.33}$$

a_i^r = rationelle Aktivität

$$a_i^r = \gamma_i^r \, x_i \tag{8.34}$$

$$\lim_{x_i \to 0, x_1 \to 1} \gamma_i^r \to 1 \tag{8.35}$$

Gl. (8.34) wird bei Lösungen von Feststoffen oder Gasen in einer Flüssigkeit benutzt.

Umformulierung von (8.33) auf Molkonzentrationen c_i:

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

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

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

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

Umstellen ergibt:

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

$$\boxed{\mu_i = \mu_{c_i}^\infty(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln a_{c_i}^r} \tag{8.36}$$

$$a_{c_i}^r = c_i \, \gamma_{c_i}^r = \text{ praktische Aktivität} \tag{8.37}$$

$$\boxed{\gamma_{c_i}^r = \gamma_i^r \, \frac{c^\infty}{c}} \quad [-] \tag{8.38}$$

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 $c^\infty \approx c$

$$\to \gamma_i^r \approx \gamma_{c_i}^r \tag{8.39}$$

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

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

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

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

$$\boxed{\mu_i = \mu_{\tilde{m}_i}^\infty + \mathbf{R}T \ln a_{\tilde{m}_i}^r} \tag{8.40}$$

$$\boxed{a_{m_i}^r = \tilde{m}_i \, \gamma_{\tilde{m}_i}^r} \tag{8.41}$$

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 $\quad \tilde{m}_j \, M_1 = \frac{n_j}{m_1} \, \frac{m_1}{n_1} = \frac{n_j}{n_1}$

$$\boxed{\gamma_{\tilde{m}_i}^r = \gamma_i^r \, x_1} \tag{8.42}$$

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

$$\gamma_{\tilde{m}_i}^r \approx \gamma_{c_i}^r \approx \gamma_i^r \tag{8.43}$$

Fugazität einer Flüssigkeit, Bezugszustand ideal verdünnte Lösung
Wir benutzen formal die gleiche Struktur wie in Gl. (8.23) ($f_i^L = \gamma_i \, x_i \, f_{oi}^L(p,T)$):

$$\boxed{f_i^L = x_i \, \gamma_i^r f_i^\infty(p,T)} \tag{8.44}$$

$f_i^\infty(p,T)$ ist allgemein eine Funktion von p und T, z. B. kann eine ideal verdünnte Lösung mit Inertgas überschichtet sein, Abb. 8.2.1.

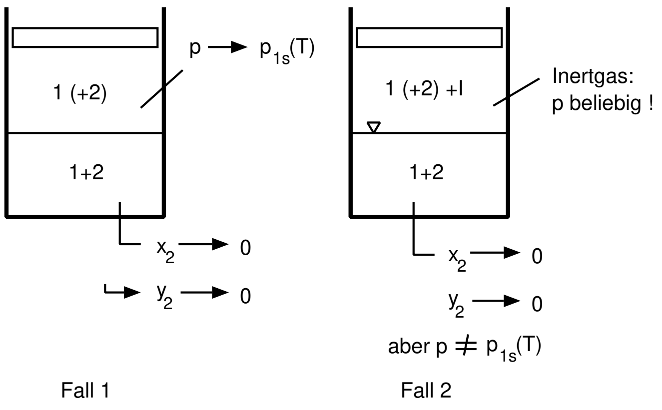


Abbildung 8.2.1: Ideal verdünnte Lösung mit und ohne Inertgas

Definition (nach Prausnitz):

$$\boxed{\lim_{x_i \to 0, x_1 \to 1} \left(\frac{f_i^L}{x_i} \right)^{(p_{o1s})} = H_{px_{i1}}^{(p_{o1s})}} \tag{8.45}$$

= 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 (8.45) entspricht der neuen Konvention in der Mischphasenthermodynamik. Der Henry-Koeffizient wird, wie auch γ_i^∞, für den Fall gemessen bzw. bestimmt, in dem das Lösungsmittel 1 unter seinem Dampfdruck vorliegt: $p \to p_{o1s}$.
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 (8.45) gilt also

$$H_{px_{i1}}^{(p_{o1s})} = f_i^\infty(p_{o1s}, T)$$

Im Weiteren wollen wir den Henry-Koeffizienten vereinfacht schreiben:

$$H_{px_{i1}}^{(p_{o1s})} = H_{px_i}$$

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:

$$\mu_i = \mu_{oi}(p^+,T) + \mathbf{R}T\,\ln\frac{f_i}{p^+} \tag{8.46}$$

Mit Gleichung (6.5)

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

und Differentiation von (8.46) ergibt sich

$$V_i = \mathbf{R}T\left(\frac{\partial\ln f_i}{\partial p}\right)_{T,n_i} \tag{8.47}$$

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

$$V_i^\infty = \mathbf{R}T\left(\frac{\partial\ln f_i^\infty(p,T)}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V_i^\infty(p,T) \tag{8.48}$$

= partielles molares Volumen bei idealer Verdünnung

und somit

$$f_i^\infty(p,T) = f_i^\infty(p_{o1s},T)\,\exp\int\limits_{p_{o1s}}^{p}\frac{V_i^\infty(p,T)}{\mathbf{R}T}\,dp$$

bzw.

$$\boxed{f_i^\infty(p,T) = H_{px_i}\,\exp\int\limits_{p_{o1s}}^{p}\frac{V_i^\infty(p,T)}{\mathbf{R}T}\,dp} \tag{8.49}$$

Eingesetzt in (8.44) folgt:

$$\boxed{f_i^L = x_i\,\gamma_i^r\,H_{px_i}(T)\,\exp\int\limits_{p_{o1s}}^{p}\frac{V_i^\infty}{\mathbf{R}T}\,dp} \tag{8.50}$$

= 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 $p = p_{o1s}$ 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

$$f_i^L = x_i\, \gamma_i^r\, H_{px_i}(T)\, \exp \frac{V_i^\infty (p - p_{o1s})}{\mathbf{R}T} \tag{8.51}$$

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

$$\boxed{f_i^L = \tilde{m}_i\, \gamma_{\tilde{m}_i}^r\, H_{p\tilde{m}_i}(T)\, \exp \int\limits_{p_{o1s}}^{p} \frac{V_i^\infty}{\mathbf{R}T}\, dp} \tag{8.52}$$

8.2.3 Berechnung von Gemischfugazitätskoeffizienten

Aus den Gleichungen (8.16) und (8.17) folgt:

$$\mu_i = \underbrace{\mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T\, \ln \frac{y_i\, p}{p^+}}_{\text{Idealanteil}} + \mathbf{R}T \ln \varphi_i(p, T, y_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^{id}(p, T, y_i) + \mathbf{R}T \ln \varphi_i \tag{8.53}$$

Gemäß der Definition des chemischen Potentials nach (4.20) gilt:

$$\mu_i - \mu_i^{id} = \frac{\partial}{\partial n_i}(F - F^{id})_{T,V,n_{j\neq i}} = \mathbf{R}T \ln \varphi_i \tag{8.54}$$

Im Folgenden wird zunächst $F - F^{id}$ berechnet:

$$dF = -p\, dV - S\, dT + \sum \mu_i\, dn_i$$

Für konstante Zusammensetzung und Temperatur gilt:

$$dF = -p\, dV$$

$$F - F^{id} = -\int\limits_{V_{id}}^{V} p\, dV = -\int\limits_{\infty}^{V} p\, dV - \int\limits_{V_{id}}^{\infty} p\, dV \tag{8.55}$$

$$V^{id} = n\frac{\mathbf{R}T}{p} \quad \text{Volumen im Bereich des idealen Gases} \tag{8.56}$$

$$V = n\frac{\mathbf{R}T}{p}Z \quad \text{Realgasvolumen mit Z=Realfaktor} \tag{8.57}$$

Zwischen V^{id} und $V = \infty$ gilt die Gleichung des idealen Gases $p = n\frac{\mathbf{R}T}{V}$. Diese kann in das letzte Integral eingesetzt werden.
Man addiert nun auf der rechten Seite der Gleichung (8.55)

$$-\int\limits_{\infty}^{V} \frac{n\mathbf{R}T}{V}\,dV + \int\limits_{\infty}^{V} \frac{n\mathbf{R}T}{V}\,dV$$

und erhält aus Gleichung (8.54)

$$F - F^{id} = -\int\limits_{\infty}^{V} \left(p - \frac{n\mathbf{R}T}{V}\right) dV \underbrace{- \int\limits_{\infty}^{V} \frac{n\mathbf{R}T}{V}\,dV - \int\limits_{V_{id}}^{\infty} \frac{n\mathbf{R}T}{V}\,dV}_{-n\mathbf{R}T\ln\frac{V}{V_{id}}}$$

Aus (8.56) und (8.57) $V/V_{id} = Z$.

$$F - F^{id} = -\int\limits_{\infty}^{V} \left(p - \frac{n\mathbf{R}T}{V}\right) dV - n\mathbf{R}T\ln Z \tag{8.58}$$

Differentiation gemäß Gl. (8.54) ergibt schließlich mit $(\partial n/\partial n_i)_{T,V,n_{j\neq I}} = 1$:

$$\boxed{\mathbf{R}T\ln\varphi_i = \int\limits_{V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{\mathbf{R}T}{V}\right] dV - \mathbf{R}T\ln Z} \tag{8.59}$$

Mit Gleichung(8.59) ist φ_i berechenbar, wenn man eine Zustandsgleichung in der Form $p(T, V, n_1 \cdots n_K)$ kennt.

8.2.4 Zusammenfassung

Im Folgenden werden die zuvor abgeleiteten Gleichungen tabellenartig zuammenfassend gegenübergestellt.
Angegeben sind die Gültigkeitsbereiche (Phase L oder G) sowie die Bezugszustände. Es bedeuten:

I: reines ideales Gas bei p^+, T

II: reine reale Flüssigkeit bei p, T

III: ideal verdünnte Lösung

System	Gültigkeit (Phase)	Formel	Bezugszustand
reiner Stoff	G,L	$\mu_{oi} = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_{oi}}{p^+}$	I
Komponente i im Gemisch	G,L	$\mu_i = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \ln \frac{f_i}{p^+}$	I
	L	$\mu_i = \mu_{oi}(p, T) + \mathbf{R}T \ln a_i$	II
	L	$\mu_i = \mu_i^\infty(p, T) + \mathbf{R}T \ln a_i^r$	III
	G,L	$f_i = \varphi_i y_i p$	I
	L	$f_i^L = x_i \gamma_i \, p_{ois}(T) \, \varphi_{ois}(T) \ \exp \int\limits_{p_{ois}}^{p} \frac{V_{oi}}{\mathbf{R}T} \, dp$	II
	L	$f_i^L = x_i \gamma_i^r \, H_{px_i} \ \exp \int\limits_{p_{o1s}}^{p} \frac{V_{oi}^\infty}{\mathbf{R}T} \, dp$	III

Kapitel 9

Mischungs- und Exzessgrößen

9.1 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:

$$\overline{Z} = \sum Z_{ok}\, x_k + \Delta\overline{Z}_M \tag{9.1}$$

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

Es gilt aber auch die Euler-Gleichung. Aus dieser folgt für $\Delta\overline{Z}_M$:

$$\overline{Z} = \sum Z_k\, x_k = \sum Z_{ok}\, x_k + \Delta\overline{Z}_M$$

$$\Delta\overline{Z}_M = \sum (Z_k - Z_{ok})\, x_k \tag{9.2}$$

Die Größen

$$\Delta Z_i = Z_i - \overline{Z}_{oi} \tag{9.3}$$

sind partielle molare Mischungsgrößen.

$$\Delta\overline{Z}_M = \sum_k \Delta Z_k\, x_k \tag{9.4}$$

Beispiele:

$$\overline{V} \;=\; \sum V_{ok}\, x_k + \Delta\overline{V}_M \qquad \Delta\overline{V}_M = \text{ Mischungsvolumen} \tag{9.5}$$

$$\overline{H} = \sum H_{ok}\, x_k + \Delta\overline{H}_M \qquad \Delta\overline{H}_M = \text{ Mischungsenthalpie} \tag{9.6}$$

$$\overline{S} = \sum S_{ok}\, x_k + \Delta\overline{S}_M \qquad \Delta\overline{S}_M = \text{ Mischungsentropie} \tag{9.7}$$

Die Mischungsentropie kann in einen Realteil und einen Idealteil (siehe Thermodynamik II) aufgespalten werden:

$$\Delta\overline{S}_M = -\mathbf{R} \sum x_k \, \ln x_k + \overline{S}^E \tag{9.8}$$

$$\Delta\overline{S}_M^{ideal} = -\mathbf{R} \sum x_k \ln x_k \tag{9.9}$$

$$\overline{S}^E = \text{ Exzessentropie}$$

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

$$\Delta\overline{H}_M = \overline{H}^E \tag{9.10}$$

$$\Delta\overline{V}_M = \overline{V}^E \tag{9.11}$$

Im Falle der Entropie und der freien Enthalpie sind in den Mischungsgrößen noch die Idealanteile enthalten (Gl. (9.8)).

$$\Delta\overline{G}_M = \overline{G}^E + \mathbf{R}T \sum_1^K x_k \ln x_k \tag{9.12}$$

Für ideale Mischungen sind alle Exzessgrößen $\overline{Z}^E = 0$.

Die Zahlenwerte von Mischungsenthalpien können z. B. aus "Dechema Chemistry Data Series" entnommen werden. Beispiele finden sich in Abbildung 9.1.1.

Im folgenden sei noch ein wichtiger Zusammenhang zwischen der freien Exzeßenthalpie und den Aktivitätskoeffizienten hergeleitet. Es gilt die Euler-Gleichung:

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

Eine äquivalente Euler-Gleichung gilt für $\overline{G}^E$:

$$\rightarrow \quad \overline{G}^E = \sum x_k \, \mu_k^E = \sum x_k \, \left(\mu_k - \mu_k^{id}\right) \tag{9.13}$$

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

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

$$\overline{G}^E = \mathbf{R}T\left(\sum x_k\,\ln\gamma_k\right) \tag{9.14}$$

$$\text{bzw:}\quad G^E = \sum_k n_k\mu_k^E = \mathbf{R}T\sum_k n_k\ln\gamma_k \tag{9.15}$$

Das totale Differential von (9.15) 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:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \equiv \left(\frac{\partial(n\overline{G}^E)}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} = \mathbf{R}T\,\ln\gamma_i} \tag{9.16}$$

Eine zweckmäßigere Berechnungsmethode für γ_i aus $\overline{G}^E$ bietet jedoch die Anwendung von Gl. (5.30) auf Exzeßgrößen $\mu_K^E \equiv Z_K$.

$$\boxed{\mu_K^E = \bar{G}^E - \sum_{k=1}^{K-1} x_k\left(\frac{\partial\bar{G}^E}{\partial x_k}\right)_{T,p,x_{j\neq k}}} \tag{9.17}$$

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

Anwendung auf binäre Systeme:

$$\mathbf{R}T\ln\gamma_1 = \bar{G}^E - x_2\left(\frac{\partial\bar{G}^E}{\partial x_2}\right)_{T,p} \tag{9.18}$$

$$\mathbf{R}T\ln\gamma_2 = \bar{G}^E - x_1\left(\frac{\partial\bar{G}^E}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{9.19}$$

bzw. mit $dx_2 = -dx_1$

$$\mathbf{R}T\ln\gamma_1 = \bar{G}^E + (1-x_1)\left(\frac{\partial\bar{G}^E}{\partial x_1}\right)_{T,p} \tag{9.20}$$

Gleichungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten basieren auf sog. G^E-Modellen für reales Stoffverhalten. Aktivitätskoeffizienten γ_i werden mit obigen Gleichungen aus G^E–Ansätzen ermittelt.

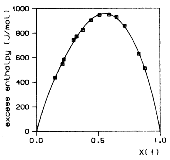


Figure 1a
Excess enthalpy for the system benzene(1)-heptane(2) at 293.15 K. Endothermic mixing.

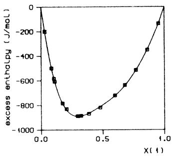


Figure 1b
Excess enthalpy for the system methanol(1)-water(2) at 298.15 K. Exothermic mixing.

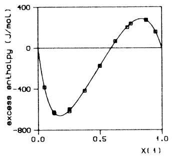


Figure 1c
Excess enthalpy for the system 2-propanone(1)-water(2) at 298.15 K. Exo-endothermic mixing.

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

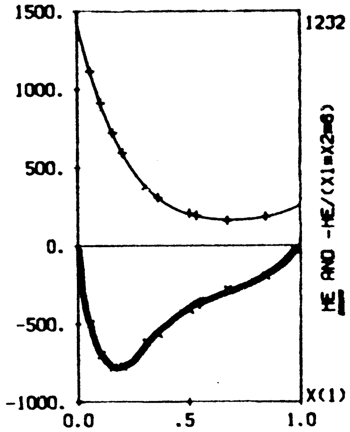
CHAND A.,FENBY D.V.
J.CHEM.THERMODYN. 10,997(1978).

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	

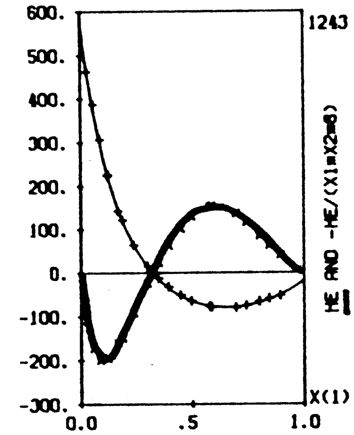


TEMPERATURE = 70.00 DEG C (343.15 K) 1243

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:

$$h^E/(x_1 x_2) = \sum_{i=0}^{n-1} A_i \, (2x_1 - 1)^i$$

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

Abbildung 9.1.1: Mischungsenthalpien (aus DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. III, Part 1; $\overline{H}^E \equiv \Delta\overline{H}_M$)

9.2 Lösungen

Für Lösungen muß der in Kap. 9.1 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 ΔH_L (= ΔH_M Mischungsenthalpie) kann man dann gemäß (9.6) berechnen.

$$\Delta H_L = H_L^L - n_1\, H_{01}^L - n_2\, H_{02}^S \tag{9.21}$$

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

Nach Gl. (5.17) ist mit den partiellen molaren Größen H_1, H_2

$$H_L^L = n_1 H_1 + n_2 H_2 \tag{9.22}$$

Somit gilt

$$\Delta H_L = n_1 H_1 + n_2 H_2 - n_1 H_{01}^L - n_2 H_{02}^S \tag{9.23}$$

$$\Delta H_L = n_1\,(H_1 - H_{01}) + n_2\,(H_2 - H_{02}^S) \tag{9.24}$$

$$\rightarrow \quad \Delta H_L = n_1\,\Delta H_1 + n_2\,\Delta H_2 \tag{9.25}$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta H_L}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} = \Delta H_2 \quad = \quad \text{differentielle Lösungswärme} \tag{9.26}$$

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

$$\left(\frac{\partial \Delta H_L}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} = \Delta H_1 \quad = \quad \text{differentielle Verdünnungswärme} \tag{9.27}$$

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. 9.2.1. $\Delta H_L/n_2$ bezeichnet man als molare Lösungswärme (integrale molare Lösungswärme).

$$\frac{\Delta H_L}{n_2} = \frac{n_1}{n_2}\,\Delta H_1 + \Delta H_2 \tag{9.28}$$

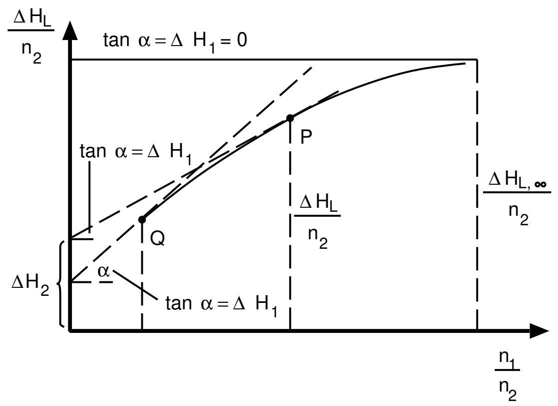


Abbildung 9.2.1: Integrale molare Lösungswärme in Abhängigkeit der Verdünnung n_1/n_2

Legt man eine Tangente im Punkt P an die Kurve $\Delta H_L/n_2$, ist nach Gl. (9.23) der Ordinatenabschnitt gleich der differentiellen Lösungswärme ΔH_2, während die Steigung der Tangenten die differentielle Verdünnungswärme angibt (ΔH_1).

Für unendliche Verdünnung ($n_1/n_2 \rightarrow \infty$) 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. 9.2.1 entspricht der Sättigungskonzentration (Löslichkeitsgrenze). Die durch den Punkt Q gelegte Tangente liefert die sog. letzte Lösungswärme.

Kapitel 10

Lösungsgleichgewichte von Feststoffen

10.1 Phänomene

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

- Die Dampfphase ist reines Lösungsmittel (der Dampfdruck des gelösten Stoffes ist vernachlässigbar)
- Die Flüssigkeit enthält den vollständig aufgelösten Feststoff

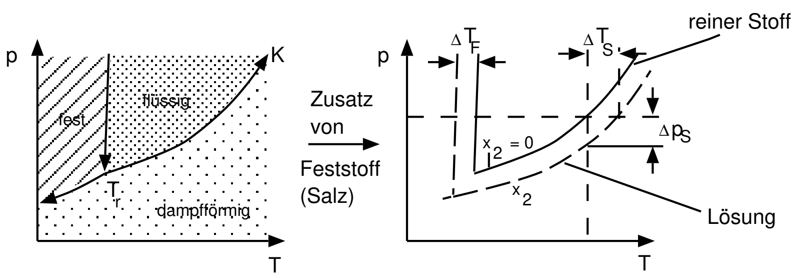


Abbildung 10.1.1: Phasendiagramm eines reinen Stoffes

In Abb. 10.1.1 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** Δp_S

b) bei konstant gehaltenem Druck eine Siedepunktserhöhung, die **isobare Siedepunktserhöhung** ΔT_S

c) bei konstant gehaltenem Druck eine Gefrierpunktserniedrigung, die **isobare Gefrierpunktserniedrigung** ΔT_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. Man spricht von sog. kolligativen Eigenschaften.

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 NaCl) gelöst. Ein Bruchteil $\alpha = n_\alpha / n_2$ der Mole dissoziiert in Ionen, wobei aus einem Molekül δ Ionen entstehen (Beispiel: $\mathrm{NaCl} \rightarrow \mathrm{Na}^+ + \mathrm{Cl}^- : \delta = 2$). Insgesamt entstehen bei der Lösung von n_2 Molen Salz durch Dissoziation:

$$n_2 i = n_2[\alpha(\delta - 1) + 1] \tag{10.1}$$

Mol Teilchen (Ionen).

Ableitung von Gl. (10.1)

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

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

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

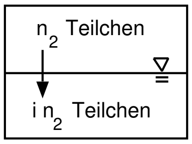


Abbildung 10.1.2: Auflösen dissoziierender Stoffe

Die kolligativen Eigenschaften werden mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtstheorie beschrieben. Einige Vereinfachungen, wie z.B. eine ideale Gasphase und eine niedrige Konzentration der gelösten Feststoffe führen zu relativ einfachen Gleichungen.

10.2 Isotherme Dampfdruckerniedrigung

Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampfphase für Komponente 1 (Lösungsmittel)

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

$$\mu_1^L = \mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T \ln a_1 \qquad (8.19)$$

In der Gasphase befindet sich nur die reine Komponente 1.

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

Einsetzen in die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$\mu_{01}^G(p,T) = \mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T \ln a_1 \tag{10.2}$$

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:

$$d\mu_{01}^G(p,T) = d\mu_{01}^L(p,T) + \mathbf{R}T d \ln a_1 \tag{10.3}$$

Mit (8.2): $d\mu_{01} = V_{01} dp$ folgt

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

Bei niedrigen Drücken gilt: $V_{01}^G >> V_{01}^L$. Unter Annahme einer <u>idealen Gasphase</u>

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

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

$$\ln \frac{p}{p_{01S}} = \ln a_1 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{p}{p_{01S}} = a_1 \tag{10.4}$$

Es gilt $a_1 = x_1 \gamma_1$.

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

$$\frac{\Delta p}{p_{01S}} = x_2 \tag{10.5}$$

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

Der Molanteil x_2 bezieht sich stets auf die gesamte Menge der gelösten Teilchen (Ionen oder Moleküle). Im Falle eines gelösten Salzes gilt

$$x_2 = x_{\text{Salz}} i \tag{10.6}$$

mit i nach Gl. (10.1).

10.3 Isobare Siedepunktserhöhung und isobare Gefrierpunktserniedrigung

Gleichgewicht zwischen Lösung und Dampfphase für Komponente 1 (Lösungsmittel) ergibt analog zu Kap. 10.2.

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

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

$$d\left(\frac{\mu_{01}^G}{T}\right)_p = d\left(\frac{\mu_{01}^L}{T}\right)_p + \mathbf{R}d(\ln a_1)_p \tag{10.7}$$

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

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

Eingesetzt in (10.7) erhält man nach Umformen

$$-\frac{H_{01}^G - H_{01}^L}{T^2} dT = \mathbf{R} d \ln a_1 \tag{10.8}$$

Die Enthalpiedifferenz entspricht näherungsweise der **molaren Verdampfungsenthalpie** ΔH_{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 $\Delta H_{V1} = const$

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta H_{V1} \Delta T_S}{\mathbf{R} T T_{1S}} \tag{10.9}$$

$\Delta T_S =$ isobare Siedepunktserhöhung

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

$\ln(1-x_2) \approx -x_2$ folgt

$$\boxed{\Delta T_S = \frac{\mathbf{R} T_{1S}^2}{\Delta H_{V1}} x_2} \tag{10.10}$$

Gl. (10.10) gilt bei Werten $x_2 < 0,05$ bei nicht allzu hohen Siedetemperaturen und ausreichend hohen Werten von ΔH_{V1}.
Im Falle von Salzen gilt Gleichung (10.6).

Die Herleitung für die isobare Gefrierpunktserniedrigung erfolgt vollkommen analog zu Gleichung (10.10).

$$\Delta T_F = \frac{\mathbf{R} T_{1F}^2}{\Delta H_{S1}} x_2 \tag{10.11}$$

T_{1F}	=	Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels 1
ΔH_{S1}	=	Schmelzenthalpie des reinen Lösungsmittels 1

10.4 Osmotischer Druck (Membrangleichgewicht)

Zwei flüssige Phasen L1 und L2 stehen über eine semipermeable, d.h. nur für Wasser durchlässige Membran im thermodynamischen Gleichgewicht.

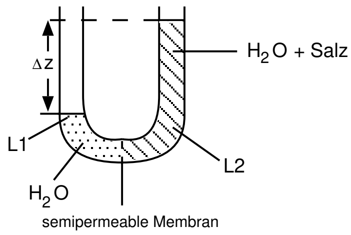


Abbildung 10.4.1: Osmotischer Druck

$$\text{Osmotischer Druck:} \qquad \Pi = p^{L2} - p^{L1} \tag{10.12}$$

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

$$\begin{aligned}
\mu_1^{L1} &\equiv \mu_{01}(p^{L1}, T) = \mu_1^{L2} \qquad \text{(Gleichgewichtsbedingung)} \\
\mu_1^{L2} &= \mu_{01}(p^{L2}, T) + \mathbf{R} T \ln a_1 \\
\mu_{01}(p^{L1}, T) &= \mu_{01}(p^{L2}, T) + \mathbf{R} T \ln a_1
\end{aligned} \tag{10.13}$$

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

Bei konstanter Temperatur ($T = const$) gilt gemäß (8.3) $d\mu_{01} = V_{01}dp$

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

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

$$\Pi V_{01} = -\mathbf{R}T \ln a_1 \tag{10.14}$$

Für verdünnte Lösungen gilt mit Gl. (10.1)

$$\ln a_1 \approx \ln(1 - x_2) \approx -x_2$$

Damit ergibt sich

$$\Pi = \frac{\mathbf{R}T}{V_{01}} x_2 \tag{10.15}$$

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

$$V_{01} \equiv \bar{V} = \frac{V}{n} = \frac{m}{\varrho n} = \frac{M}{\varrho} \tag{10.16}$$

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

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

Im Falle von Salzen als gelöste Stoffe gilt für x_2 Gl. (10.6).

10.5 Lösungsgleichgewichte und metastabile Bezugszustände

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

$$\mu_1^L(p, T, x_1) = \mu_{o1}^L(p, T) + \mathbf{R}T \ln a_1 \tag{10.17}$$

Bei Systembedingungen p, T ist die Dampfphase (reines Wasser) für sich allein betrachtet überhitzt, Abb. 10.5.1.
Der Bezugszustand $\mu_{o1}^L(p, T)$ in Gl. (10.17) ist ein hypothetischer Zustand, Abb. 10.5.1, da Wasser bei p, T nicht als Flüssigkeit vorliegt.
Die Formeln für die isotherme Dampfdruckerniedrigung und die isobare Siedepunktserhöhung

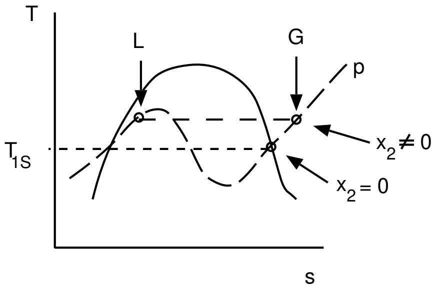


Abbildung 10.5.1: T–s–Diagramm von Wasser (1): G: Zustand des Dampfes bei $x_2 \neq 0$; L: Hypothetischer Bezugszustand des reinen flüssigen Wassers bei p, T.

wurden basierend auf diesen hypothetischen Bezugszuständen abgeleitet.

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

$$\text{Es gilt generell:} \quad \mu_{oi}^G = \mu_1^L$$
$$\text{bzw.} \quad d\mu_{oi}^G = d\mu_1^L \tag{10.18}$$

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

$$-\bar{V}dp + x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \tag{10.19}$$

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

$$d\mu_1^L = \frac{\bar{V}^L}{x_1}dp - \frac{x_2}{x_1}d\mu_2 \tag{10.20}$$

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

$$\mu_2^L = \mu_2^\infty(p,T) + \mathbf{R}T \ln a_2^r \tag{10.21}$$

Für $T = const.$ ergibt sich hieraus

$$d\mu_2^L = V_2^\infty dp + \mathbf{R}T d \ln a_2^r \tag{10.22}$$

Für die Gasphase gilt

$$d\mu_{o1}^G = \bar{V}^G dp \tag{10.23}$$

Einsetzen von (10.22) und (10.23) in (10.20) führt zu

$$\left(\underbrace{\bar{V}^G}_{\mathbf{R}T/p} - \underbrace{\frac{\bar{V}^L}{x_1} + \frac{x_2}{x_1}V_2^\infty}_{<<\bar{V}^G}\right) dp = -\frac{x_2}{x_1}\mathbf{R}T\,d\ln\gamma_2 x_2 \tag{10.24}$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{1}{\gamma_2^r x_2}d(\gamma_2^r x_2) \tag{10.25}$$

Schließlich folgt:

$$\boxed{\frac{dp}{p} = -\frac{1}{x_1\gamma_2^r}d(\gamma_2^r x_2)} \tag{10.26}$$

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

$$\frac{dp}{p} = \frac{dx_1}{x_1} \quad \hookrightarrow \quad \ln\frac{p}{p_{o1s}} = \ln\frac{x_1}{1} \tag{10.27}$$

und das bereits in Gl. (10.4) dargestellte Ergebnis

$$\frac{p}{p_{o1s}} = x_1 \tag{10.28}$$

Kapitel 11

Phasengleichgewichte fluider Phasen

11.1 Allgemeine Beziehungen

Im Gegensatz zu Lösungsgleichgewichten (Kap. 10) soll nun der allgemeine Fall betrachtet werden, in dem alle Stoffe in allen Phasen vorkommen.
Die folgenden Ausführungen beschränken sich weitgehend auf Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte (VLE = vapor-liquid-equilibria). Sie werden später auf Systeme übertragen, bei denen die flüssige Phase in zwei flüssige Phasen zerfällt, also Mischungslücken auftreten. Gemäß Gl. (8.18) gilt die allgemeine Gleichgewichtsbedingung:

$$f_i^G = f_i^L$$

Einsetzen der Ausdrücke für f_i^G (8.21) und f_i^L (8.23) ergibt:

$$\varphi_i \, y_i \, p = \gamma_i \, x_i \, f_{oi}^L(p,T) \tag{11.1}$$

Setzt man für f_{oi}^L Gl. (8.13) ein, erhält man die **allgemeine Gleichung zur Berechnung von Phasengleichgewichten. Der Bezugszustand für die flüssige Phase ist der <u>reine reale Stoff</u>**.

$$\boxed{\varphi_i \, y_i \, p = \gamma_i \, x_i \, p_{ois} \, \varphi_{ois} \, \exp \int\limits_{p_{ois}}^{p} \left(\frac{V_{oi}^L}{\mathbf{R}T} \right) dp} \tag{11.2}$$

$$\text{bzw.} \qquad y_i \, p = \gamma_i \, x_i \, p_{ois} \, \mathbf{F} \tag{11.3}$$

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

Bei nicht allzu hohen Drücken gilt in guter Näherung

$$\mathbf{F} = 1$$

Unter diesen vereinfachenden Annahmen ($\mathbf{F} = 1$) gilt das **verallgemeinerte Raoultsche Gesetz**, auch Gesetz von Raoult–Dalton genannt:

$$p_i = y_i\, p = \gamma_i\, x_i\, p_{ois}(T) \qquad \begin{array}{l}\text{reale flüssige Phase}\\ \text{ideale Gasphase}\end{array} \tag{11.4}$$

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

$$p_i = x_i\, p_{ois}(T) \tag{11.5}$$

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. (8.28)) bei $x_1 \to 1$ (Lösungsmittel); $x_i \to 0$ folgt aus

$$f_i^G = f_i^L$$

mit Gl. (8.45)

$$\boxed{\varphi_i\, y_i\, p = x_i\, \gamma_i^r\, H_{pxi}(T)\, \exp \int\limits_{p_{o1s}}^{p} \frac{V_i^\infty}{\mathbf{R}T} dp} \tag{11.6}$$

Allgemeine Gleichung zur Berechnung von VLE (Bezugszustand ideal verdünnte Lösung).
Bei nicht allzu hohen Drücken folgt unter der Annahme einer idealen Gasphase das **verallgemeinerte Gesetz von Henry**:

$$\boxed{p_i = x_i\, \gamma_i^r\, H_{px}(T)} \tag{11.7}$$

Im folgenden wird für den Henry-Koeffizienten eine vereinfachte Schreibweise gewählt

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

Die verallgemeinerten Gesetze von Raoult (11.4) und von Henry (11.7) sind vollkommen äquivalent. Gleichsetzen ergibt:

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

$$\boxed{H_{px} = \gamma_i^\infty(T) p_{ois}(T)} \tag{11.8}$$

Das originale Gesetz von Henry gilt für $x_i \rightarrow 0$; $x_1 \rightarrow 1$

$$\boxed{p_i = H_{px} x_i} \tag{11.9}$$

Merke:
Für Lösungen mit K Komponenten (d. h. 1 = LM, K-1 gelöste Stoffe) existieren K-1 verschiedene Henry–Koeffizienten H_{pxi1}.

Hinweis:
Es ist sinnvoll, den Henry–Koeffizienten wie oben gezeigt mit zwei Indices 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 $\rightarrow$ Druck)
2. Index	=	Konzentrationsmaß Flüssigkeit	(hier: Molanteil)

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

Der Henry–Koeffizient ist gemäß der Def. (8.45) nur eine Funktion der Temperatur.
Henry–Koeffizienten können direkt aus Löslichkeitsmessungen ermittelt werden. Eine Berechnung von Henry–Koeffizienten aus Gl. (11.8) 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 (11.7) 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 13 behandelt.

11.2 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.

$$p_{ois}(T) \equiv p_{is}(T) \tag{11.10}$$

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: $$x_1 + x_2 = 1 \quad ; \quad x_2 = 1 - x_1 \tag{11.11}$$

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

11.2.1 Reale Gemische bei niedrigen Drücken

Die Gasphase sei ideal, die Flüssigkeitsphase real ($\gamma_i \neq 1$). Es gilt das erweiterte Raoultsche Gesetz (11.4), bzw. das erweiterte Henrysche Gesetz (11.7)

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

$$p(x,T) = x(\gamma_1\,p_{1s} - \gamma_2\,p_{2s}) + \gamma_2\,p_2 s \qquad \textbf{Siedelinie} \tag{11.12}$$

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

$$p(y,T) = \frac{\gamma_2\,p_{2s}}{1 - y + y\frac{p_{2s}}{p_{1s}}\frac{\gamma_2}{\gamma_1}} \qquad \textbf{Taulinie} \tag{11.13}$$

Am Beispiel der Abb. 11.2.1 ist die Bedeutung der Gesetze von Raoult und Henry dargestellt.

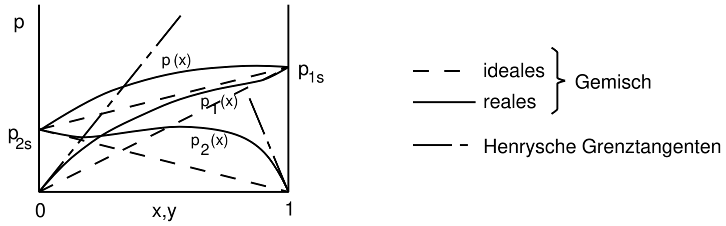


Abbildung 11.2.1: Reales Gemisch

Grenzfälle der Aktivitätskoeffizienten γ_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 $p_1 = x_1 p_{1s}$.
- $x_1 = x \to 0 \qquad \gamma_1 \to \gamma_1^\infty$ Grenzaktivitätskoeffizient
  $H_{px} = \gamma_1^\infty p_{1s}$
  Umgekehrt gilt gleiches für x_2.

Phasengleichgewichte binärer Systeme werden in

- T,x,y-Diagrammen bei p = const.
- p,x,y-Diagrammen bei T = const.
- y,x-Diagrammen bei p = const. (und variablem T)

dargestellt, Abb. 11.2.2.

Ideale und näherungsweise ideale Systeme weisen dabei die in den Abb. 11.2.2 gezeichneten Verläufe von Siede- und Taulinien auf.

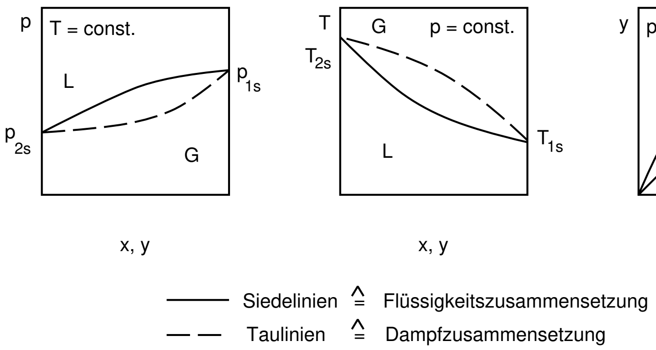


Abbildung 11.2.2: Gleichgewichtsdiagramme idealer Systeme (Beispiel: Toluol-Benzol).

Unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beider Komponenten führen zu einem ausgeprägten Realverhalten, wie beispielsweise in Abb. 11.2.3 gezeigt. Die Siedepunkte der Komponenten unterscheiden sich bei diesen Systemen in der Regel deutlich.

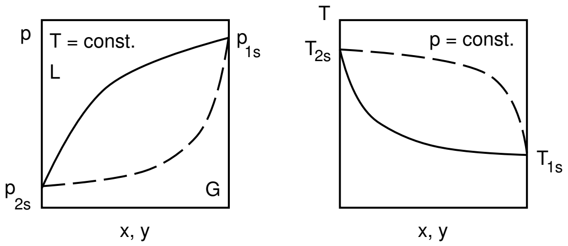


Abbildung 11.2.3: Reales System mit stark unterschiedlichen Siedepunkten (Beispiel: Ethylenglykol-Wasser).

Eine Vielzahl von realen Systemen weist azeotropes Verhalten auf, d.h. Siede- und Taulinie haben im sog. azeotropen Punkt (Az) bei gleicher Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase einen Extremwert, Abb. 11.2.4.

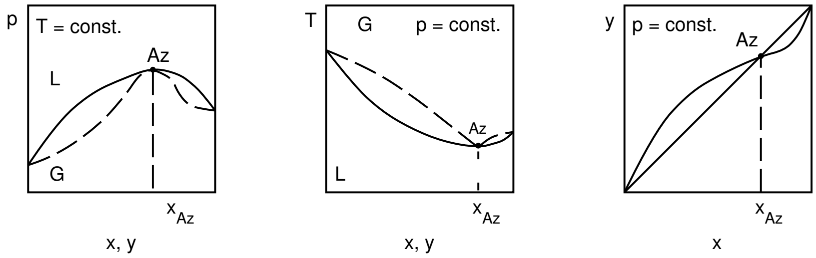


Abbildung 11.2.4: Azeotropes System

Einem Dampfdruckmaximum im p-x,y-Diagramm entspricht dabei ein Siedetemperaturminimum im T-x,y-Diagramm. Umgekehrt entspricht bei anderen Systemen einem Dampdruckminimum ein Siedpunktsmaximum. Am azeotropen Punkt gilt $x_{Az} = y_{Az}$ gilt:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{dT}{dx}\right)_p = 0 \tag{11.14}$$

Siede- und Taulinie haben somit am azeotropen Punkt horizontale Tangenten.
In der nachstehenden Tabelle sind azeotrope Daten einiger binärer Systeme bei einem Druck von $p = 1,013\,bar$ aufgelistet.

System			Siedetemperaturen der Komponenten in ^oC		t_{Az}	x_2
(1)	-	(2)	t_{1s}	t_{2s}		
H_2O	-	HCl	100	-85,05	108,6	0,111
H_2O	-	Ethanol	100	78,3	78,15	0,8943
H_2O	-	Ameisensäure	100	100,65	107,2	0,574
Hexan	-	Chloroform	68,75	61,15	59,95	0,65
Chloroform	-	Ameisensäure	61,15	100,65	59,15	0,313

Im azeotropen Punkt siedet ein Gemisch wie ein reiner Stoff ($x_{Az} = y_{Az}$).

Bei stark unterschiedlichen Wechselwirkungen der Moleküle in der flüssigen Phase, kann in bestimmten Konzentrationsbereichen in der flüssigen Phase eine Mischungslücke auftreten. Es liegt dann ein Flüssig-Flüssig-Gas-Gleichgewicht, also ein dreiphasiges System vor, Abb. 11.2.5.

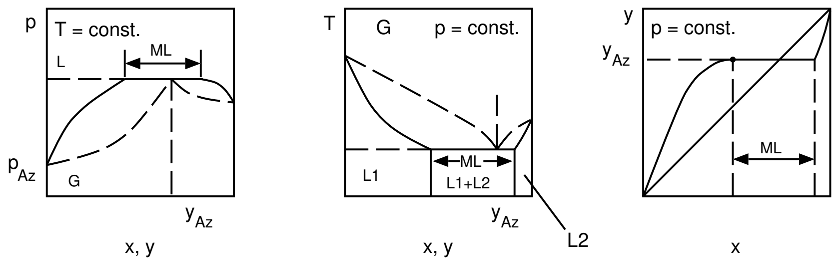


Abbildung 11.2.5: System mit Mischungslücke (Heteroazeotrop) (Beispiel: Wasser - n-Butanol).

Im Bereich der Mischungslücke (ML) sieden diese Systeme bei konstanten Werten T_{Az} bzw. p_{Az} sowie Dampfzusammensetzungen (y_{Az}). Man spricht dann von sog. Heteroazeotropen.

11.2.2 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. 11.2.6

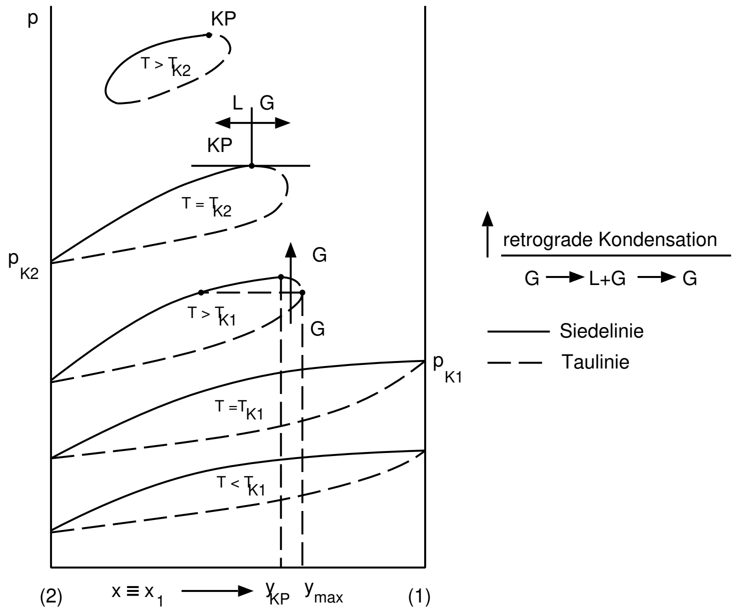


Abbildung 11.2.6: Phasengleichgewicht mit überkritischen Komponenten und retrograde Phänomene

Man erhält einen binären kritischen Punkt (KP) mit horizontaler Tangente, an dem Tau– und Siedelinie enden.
Man kann an überkritischen Systemen das Phänomen der sogenannten retrograden Kondensation beobachten, Abb. 11.2.6
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. 11.2.7 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).

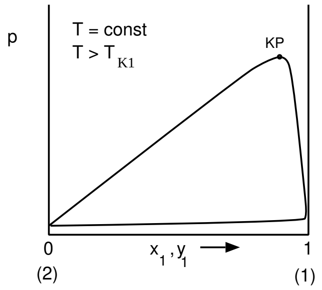


Abbildung 11.2.7: Überkritische Phasengleichgewichtsisotherme

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.

Typische 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 $300\,bar$.
Bemerkenswert ist weiterhin das vielfältige Phasenverhalten von Stoffsystemen bei hohen Drücken. Ein typisches Beispiel zeigt die Abb. 11.2.8.

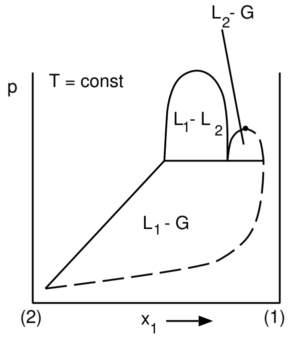


Abbildung 11.2.8: Drei–Phasenzerfall in überkritischen binären Systemen

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.

Häufig wird das Phasenverhalten von binären Systemen bei hohen Drücken bzw. im kritischen Gebiet auch in p-T-Diagrammen dargestellt, Abb. 11.2.9.

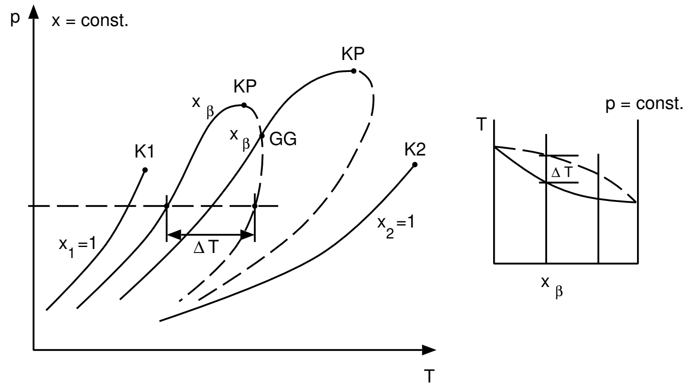


Abbildung 11.2.9: Binäres Gemisch bei hohen Drücken in der p-T-Darstellung (Dampfdruckkurven)

Die Dampfdruckkurven der reinen Stoffe enden in den kritischen Punkten K1 und K2. Die Dampfdruckkurven der Gemische x = const. zerfallen in zwei Äste (Siede- und Taulinien), die jeweils in einem kritischen Punkt (KP) des Gemischs enden. Der Abstand der beiden Äste bei p = const. repräsentiert den Siedebereich ΔT eines Gemisches. Im Gleichgewicht haben bei p = const. Flüssigkeit und Gasphase die gleiche Temperatur, d.h. Schnittpunkte von Siede- und Taulinien (GG) im p-T-Diagramm entsprechen Phasengleichgewichten.

11.2.3 Praktische Berechnungen von Phasengleichgewichten

Ausgehend von der allgemeinen Gleichgewichtsbeziehung:

$$f_i^G = f_i^L \tag{11.15}$$

kann man generell zwei Methoden der Phasengleichgewichtsberechnung unterscheiden:

a) Methode der kubischen Zustandsgleichungen

Dabei berechnet man beide Fugazitäten bzw. Fugazitätskoeffizienten aus kubischen Zustandsgleichungen auf folgende Weise: Aus (11.15) folgt formal

$$y_i\, \varphi_i^G\, p = x_i\, \varphi_i^L\, p \tag{11.16}$$

Die Fugazitäten φ_i^G und φ_i^L erhält man aus der in Kapitel 8 abgeleiteten Beziehung

$$\mathbf{R}T \ln \varphi_i = \int\limits_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{\mathbf{R}T}{V} \right] dV - \mathbf{R}T \ln \frac{p\overline{V}}{\mathbf{R}T} \tag{11.17}$$

Unter Verwendung einer kubischen Zustandsgleichung $p(V,T,n_1 \cdots n_K)$. Im Falle der Gasphase ist $V = V^G$ und $n_i = n_i^G$. Analoges gilt für die Flüssigkeit.

Als Beispiel für eine kubische Zustandsgleichung sei nachstehend die Zustandsgleichung von Redlich-Kwong (1949) erwähnt.

$$p = \frac{\mathbf{R}T}{\overline{V} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}\overline{V}(\overline{V} - b)} \tag{11.18}$$

mit den Mischungsregeln

$$\begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i\, x_j\, a_{ij} \qquad (11.19) \\ a_{ij} &= \sqrt{a_{ii} a_{jj}}(1 - \Theta_{ij}) \\ b &= \sum x_i\, b_i \end{aligned}$$

a_{ii}, b_i = RKW-Parameter der reinen Stoffe
Θ_{ij} = binärer WW-Parameter (Anpassung an Gemischdaten)

Nach den kubischen Zustandsgleichungen von van-der-Waals (1873) und Redlich-Kwong (1949) sind eine Vielzahl von Varianten entwickelt worden, die teilweise mit mehr als zwei Parametern das Zustandsverhalten realer Fluide wesentlich besser beschreiben. Eine Übersicht enthält das Lehrbuch von S.I. Sandler. Hinzu kommen erweiterte Mischungsregeln mit mehreren an Meßwerte anpassbaren Parametern.

Bemerkenswert ist, daß alle kubischen Zustandsgleichungen - selbst die einfache Gleichung von Redlich-Kwong mit den Mischungsregeln (11.19) - in der Lage sind, das komplexe Phasenverhalten von Mehrstoffsystemen bei hohen Drücken zumindest qualitativ richtig zu beschreiben, u.a. auch ein Dreiphasengleichgewicht wie es exemplarisch in Abb. 11.2.9 dargestellt ist.

b) Methode der Aktivitätskoeffizienten

Gas- und Flüssigkeitsphase werden nach getrennten Methoden berechnet. Die Fugazität der Gasphase kann gemäß Methode a) berechnet werden, wenn nicht von einer idealen Gasphase ausgegangen werden kann.
Für die flüssige Phase müssen Aktivitätskoeffizienten ermittelt werden.
Wenn der Druck des Systems ausreichend niedrig ist und das erweiterte Gesetz von Raoult gilt, sind die Aktivitätskoeffizienten die Schlüsselgrößen zur Berechnung realer Systeme.
Zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten stehen eine Reihe von empirischen und halbempirischen (auf Theorien der molekularen Thermodynamik basierenden) Modellansätzen für die freie molare Exzessenthalpie $\overline{G}^E$ von Gemischen zur Verfügung. Die Aktivitätskoeffizienten werden dabei mit den in Kapitel 9 dargestellten Beziehungen aus $\overline{G}^E$ abgeleitet.
Die wichtigsten Ansätze sind in Abb. 11.2.10 zusammengestellt.
Die einfachen Gleichungen von Margules und van Laar sind Potenzreihenansätze. Die Parameter entsprechen den Werten $\ln \gamma_i^\infty$.
Physikalisch begründete Modellansätze wie die Gleichung von Wilson, das NRTL (Non random two liquid) - Modell und das UNIQUAC-Modell (Universal quasi chemical) beruhen auf einer Aufsummierung von Paarwechselwirkungen zwischen den Molekülen. Da die zwischenmolekularen Kräfte bei Nichtelektrolytlösungen nur eine kurze Reichweite besitzen, ist die Annahme von Paarwechselwirkungen als dominierender Beitrag zur gesamten zwischenmolekularen Wechselwirkung gerechtfertigt.

Im UNIQUAC-Modell wird der Aktivitätskoeffizient in einen kombinatorischen und einen residualen Anteil zerlegt. Die Molekülform wird durch einen molaren Oberflächenanteil, die Molekülgröße durch einen molaren Volumenanteil berücksichtigt.
Dabei wird das Molekül in Strukturgruppen zerlegt. Die Oberflächen- und Volumenanteile von Molekülstrukturgruppen sind vertafelt. Hieraus werden die reduzierten Volumina bzw. reduzierten Oberflächen der Komponenten j berechnet.

$$r_i = \sum_{j=1}^{N} \nu_j^{(i)} R_j$$

$$q_i = \sum_{j=1}^{N} \nu_j^{(i)} Q_j$$

$\nu_j^{(i)}$ = Anzahl der Gruppen der Art j im Molekül i
N = Gesamtzahl der Gruppen im Molekül
R_j = Volumen der Strukturgruppe j
Q_j = Oberfläche der Strukturgruppe j

Die Werte Q_j und R_j sind vertafelt. Eine übersichtliche Darstellung findet sich z.B. im VDI-Wärmeatlas (Abschnitt Dfa).

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

Abbildung 11.2.10: Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Zu Abb. 11.2.10:

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
λ_{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
α_{ij} Nonrandomness–Parameter; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

3) γ_i^C kombinatorischer Anteil des Aktivitätskoeffizienten der Komponente i
γ_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 reduziertes Volumen der Komponente i
q_i reduzierte 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)

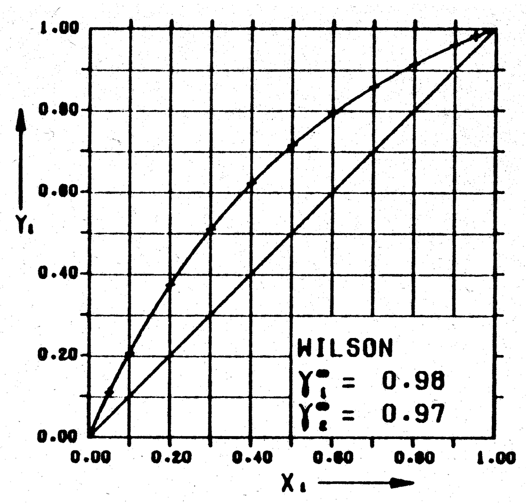
Die in Abb. 11.2.10 dargestellten Gleichungen gelten für Zweistoffgemische. Die Gleichungen von Wilson, NRTL und UNIQUAC sind auf Mehrstoffgemische erweiterbar.

Für eine Vielzahl von Gemischen findet man die Paramter der o.g. Gleichungen vertafelt in den DECHEMA Chemistry Data Series, ab 1977. Zwei Beispiele hieraus enthalten die Abb. 11.2.11 und 11.2.12.

Eine Erweiterung der UNIQUAC-Methode ist die UNIFAC-Gleichung. Sie basiert auf der Erkenntnis, daß man Wechselwirkungen zwischen Molekülen in einem Gemisch auf die Wechselwirkungen der einzelnen Strukturgruppen zurückführen kann (Gruppenbeitragsmethode). Man zerlegt also chemische Verbindungen in Gruppen z.B. $\mathrm{CH_n}$, OH, CO, COOH, etc. und summiert dann die gesamte Wechselwirkung über diese Gruppe auf.
Diese Methode erlaubt eine Vorausberechnung unbekannter Gleichgewichte, da keine experimentellen Daten zur Anpassung benötigt werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß alle Wechselwirkungsparameter zwischen den infrage kommenden Strukturgruppen auch vertafelt sind .
Berechnungsgrundlagen und Tabellen zur UNIFAC-Methode finden sich beispielsweise im VDI-Wärmeatlas, Abschnitt Dfa.

Die unter Abschnitt b) beschriebenen Methoden gelten in der Regel für Gleichgewichte im Zustandsbereich: $275\,K < T < 425\,K; \quad p < 15\,bar$

Binary Systems with
Benzene C_6H_6



(1) BENZENE C6H6

(2) TOLUENE C7H8

+++++ ANTOINE CONSTANTS				REGION +++++	CONSISTENCY	
(1)	6.87987	1196.760	219.161	3- 80 C	METHOD 1	+
(2)	6.95037	1342.310	219.187	-27- 111 C	METHOD 2	+

PRESSURE= 760.00 MM HG (1.013 BAR)

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

CONSTANTS:	A12	A21	ALPHA12
MARGULES	-0.0207	-0.0293	
VAN LAAR	-0.0214	-0.0299	
WILSON	382.1573	-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	0.0500	0.1084	-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) A WERE USED FOR FITTING THE DATA: COMPONENT 1 A= 6.87986
COMPONENT 2 A= 6.95092

287
C_7H_8

Abbildung 11.2.11: Benzol–Toluol (aus Dechema Chemistry Data Series)

171

C_2H_6O

(1) ETHANOL C2H6O

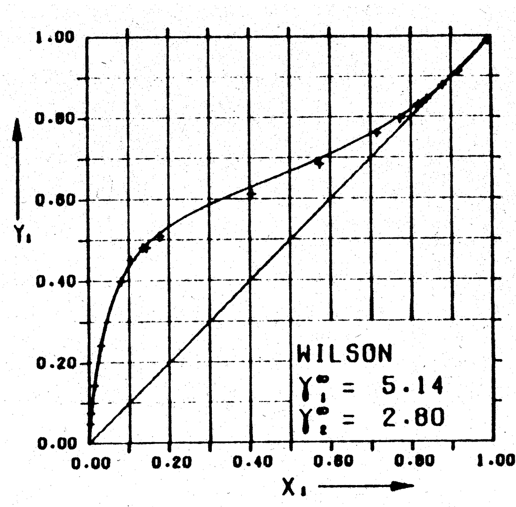
(2) WATER H2O

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

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 11.2.12: Ethanol–Wasser (aus Dechema Chemistry Data Series)

11.3 Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Wie bereits in Kapitel 11.2.1 beschrieben, kann es bei stark ungleichen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zur Entmischung einer flüssigen Phase kommen. Dabei können zwei oder mehrere flüssige Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung und Dichte entstehen, die miteinander im Gleichgewicht stehen.
Man spricht in diesem Zusammenhang auch von partieller Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und von Mischungslücken. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf zwei flüssige Phasen (LLE = Liquid - Liquid- Equilibria).

Charakteristische Typen von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten zeigt Abbildung 11.3.1.

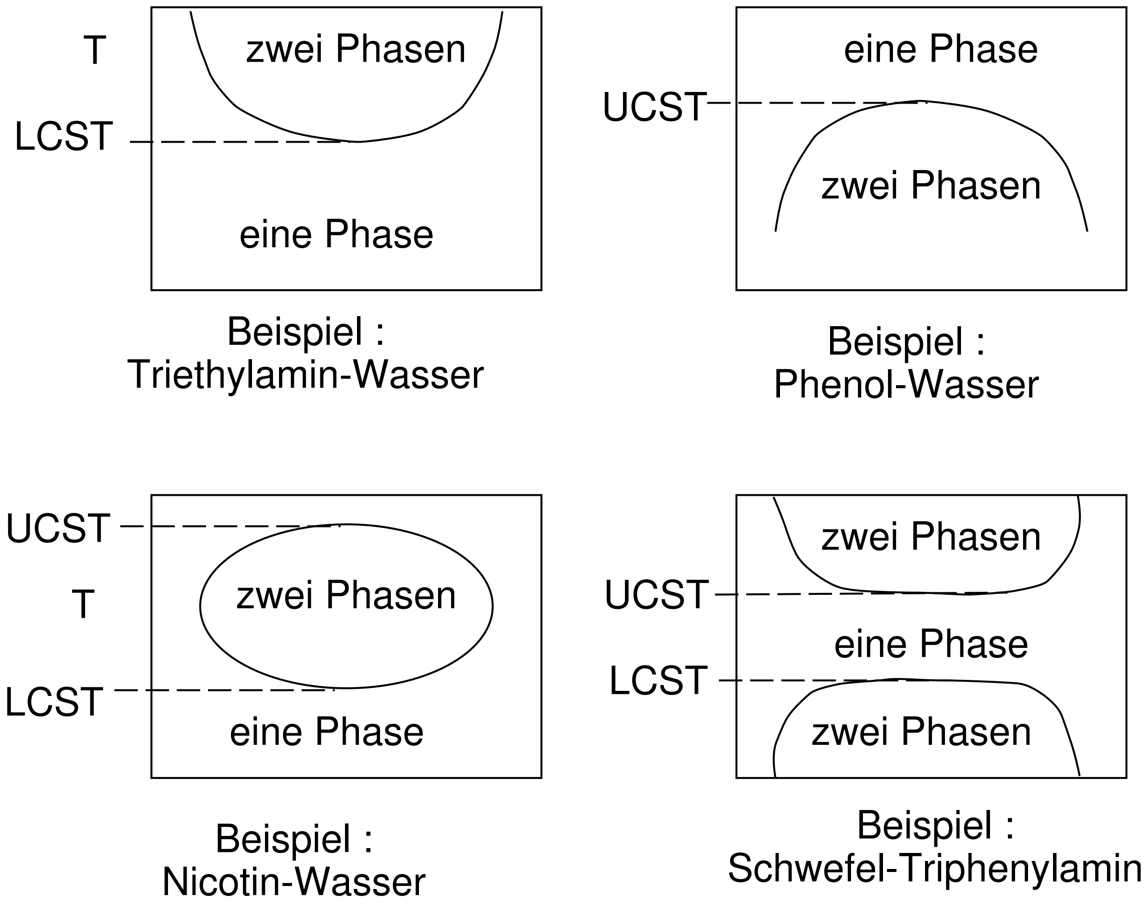


Abbildung 11.3.1: Typen von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im T-x-Diagramm

LCST (lower critical solution temperature) = untere kritische Entmischungstemperatur
UCST (upper critical solution temperature) = obere kritische Entmischungstemperatur

Von besonderer Bedeutung sind Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte für Extraktionsprozesse. Dort trennt man beispielsweise ein binäres flüssiges Gemisch (1)-(2), indem man eine weitere Flüssigkeit (3) als Extraktionsmittel zumischt, die einerseits mit dem binären Flüssigkeitsgemisch eine Mischungslücke bildet und andererseits den im ursprünglichen Gemisch enthaltenen Wertstoff bevorzugt aufnimmt, Abb. 11.3.2.

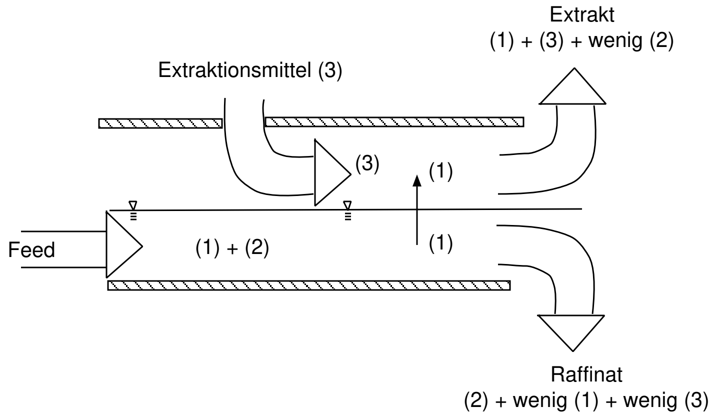


Abbildung 11.3.2: Extraktion einer Komponente (1)

Zur Auslegung solcher Extraktionsprozesse ist die Kenntnis von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten erforderlich, insbesondere von solchen mit zwei Phasen und drei Komponenten.
Systeme mit 3 Komponenten stellt man in sog. Konzentrationsdreiecken dar, Abb. 11.3.3. Diese weisen in der Regel gleiche Seitenlänge auf.

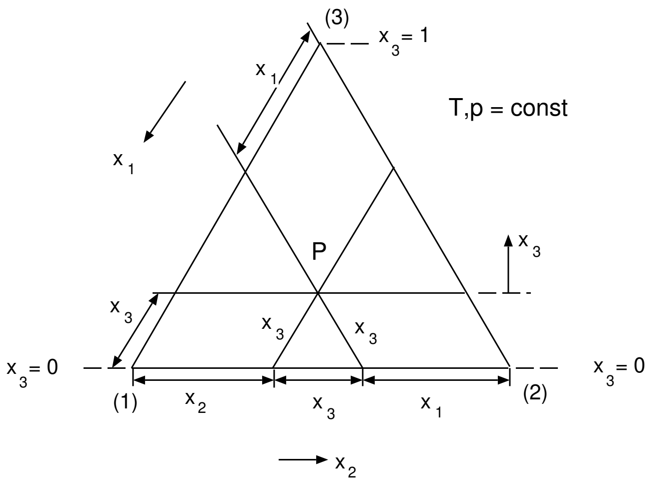


Abbildung 11.3.3: Konzentrationsdreieck

Dabei wird auf Parallelen zu den Dreiecksseiten der jeweilige Molanteil des dieser Seite gegenüberliegenden Stoffes dargestellt. Aus der Dreiecksgeometrie folgt

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

Somit ist bei konstanten Werten von T und p die Zusammensetzung einer Mischphase in einem Konzentrationsdreieck eindeutig darstellbar.

Auch im Dreiecksdiagramm sind Mischungsvorgänge in einfacher Weise darstellbar, soweit es sich um Mengen-(bzw. Massen)bilanzen handelt. Die Bilanzen sind linear in den Molanteilen (bzw. Massenanteilen). Der Mischzustand M liegt auf der Verbindungsgeraden der beiden Ausgangspunkte A und B, wie in Abb. 11.3.4 gezeigt wird.

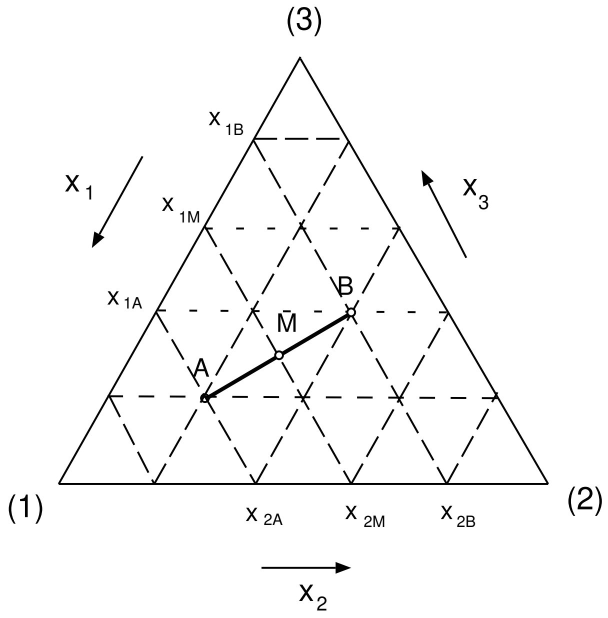


Abbildung 11.3.4: Mischungsvorgänge im Dreiecksdiagramm

Es gilt das Gesetz der abgewandten Hebelarme (Hebelgesetz) :
Es gilt

$$n_M = n_A + n_B$$

sowie die Bilanzen über die einzelnen Komponenten

$$n_M x_{1M} = n_A x_{1A} + n_B x_{1B}$$

$$n_M x_{2M} = n_A x_{2A} + n_B x_{2B}$$

Umformung ergibt :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{x_{1M} - x_{1B}}{x_{1A} - x_{1M}} = \frac{x_{2B} - x_{2M}}{x_{2M} - x_{2A}}$$

Nach dem Strahlensatz der Geometrie werden diese Bedingungen für die Mischungsgerade $\overline{AB}$ erfüllt.

In Abb. 11.3.5 ist die Phasengrenzkurve (Binodale) eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes dargestellt.

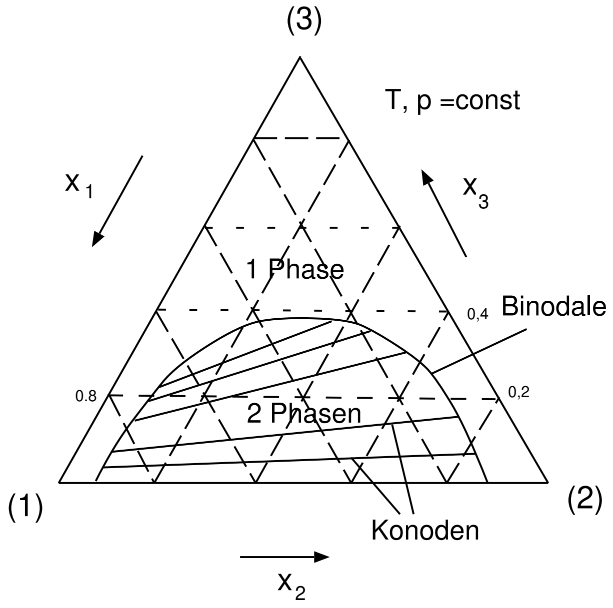


Abbildung 11.3.5: Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte mit einer Mischungslücke

Die Dreiecksseiten entsprechen den drei binären Randsystemen. Die beiden Stoffe (1) und (2) weisen eine breite Mischungslücke auf, während die Stoffe (1) und (3) sowie (2) und (3) bei den gegebenen Werten T,p vollständig mischbar sind. Die Binodale schließt die ternäre Mischungslücke ein. Die Konoden verbinden die Gleichgewichtskonzentrationen in beiden Phasen (LLE).
Selbstverständlich gibt es eine Vielfalt von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtstypen. Einige sind in Abb. 11.3.6 dargestellt.

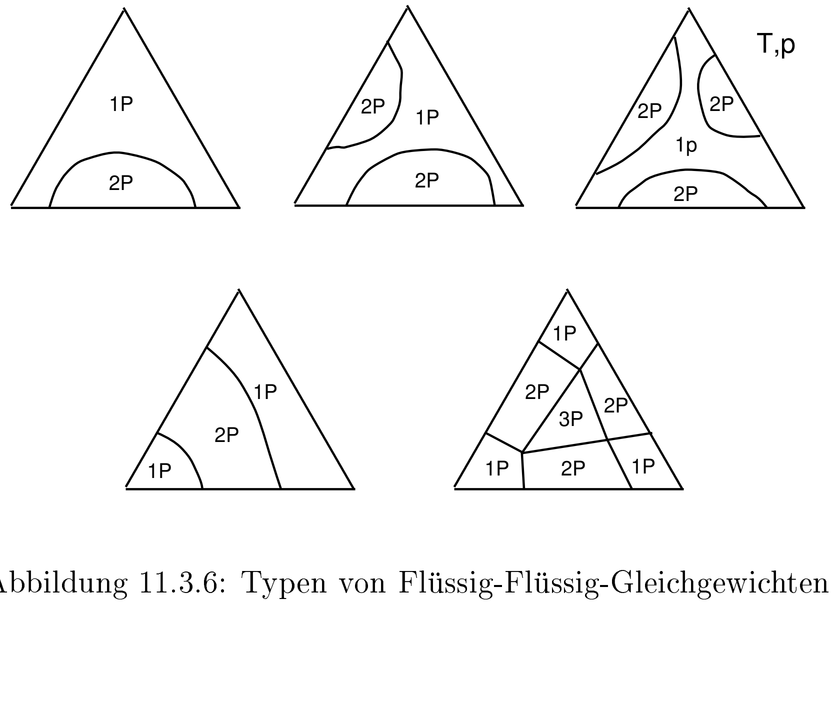


Abbildung 11.3.6: Typen von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Die Berechnung von Flüssig-Flüssig-Systemen erfolgt mit den in Kap. 8 hergeleiteten Beziehungen

$$f_i^{L1} = f_i^{L2} \tag{11.20}$$

Wählt man den Bezugszustand II (reiner realer Stoff), ergibt sich nach Gl.(8.23)

$$x_i^{L1}\gamma_i^{L1} f_{0i}(p,T) = x_i^{L2}\gamma_i^{L2} f_{0i}(p,T)$$

bzw.

$$x_i^{L1}\gamma_i^{L1} = x_i^{L2}\gamma_i^{L2} \tag{11.21}$$

oder

$$a_i^{L1} = a_i^{L2} \tag{11.22}$$

Wählt man dahingegen Bezugszustand III (unendlich verdünnte Lösung), ist zu beachten, daß in diesem Fall die Bezugspotentiale bzw. die Fugazitäten der ideal verdünnten Lösung unterschiedlich sind, da es sich um unterschiedliche Lösungsmittel handelt.

$$(f_i^{\infty})^{L1} \neq (f_i^{\infty})^{L2} \tag{11.23}$$

Man kann auch ausgehend von den Gleichungen für die chemischen Potentiale folgendes schreiben:

$$\mu_i^{L1} = \mu_i^{\infty,L1} + \mathbf{R}T \ln a_i^{r,L1} \tag{11.24}$$

$$\mu_i^{L2} = \mu_i^{\infty,L2} + \mathbf{R}T \ln a_i^{r,L2} \tag{11.25}$$

Gleichsetzen von (11.24) mit (11.25) ergibt

$$\frac{a_i^{r,L2}}{a_i^{r,L1}} = \exp \frac{\mu_i^{\infty,L1}(p,T) - \mu_i^{\infty,L2}(p,T)}{\mathbf{R}T} \tag{11.26}$$

Man bezeichnet die Gl.(11.26) als Nernstsches Verteilungsgesetz. Die Exponentialfunktion auf der rechten Seite ist nur eine Funktion von Druck und Temperatur.

Kapitel 12

Chemische Reaktionen und Reaktionsgleichgewichte

Eine chemische Reaktion läßt sich im allgemeinen durch eine Reaktionsgleichung (stöchiometrische Gleichung)

$$\sum_k \nu_k X_k = 0 \tag{12.1}$$

darstellen. Gl. (12.1) ist eine Stoffmengenbilanz.
X_i kennzeichnet die reagierenden Stoffe; die Größen ν_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. (12.1) ausformuliert lautet:

$$\mid \nu_A \mid A + \mid \nu_B \mid B + \cdots \rightleftharpoons \mid \nu_C \mid C + \mid \nu_D \mid D \tag{12.2}$$

In einem chemisch reagierenden System entsteht somit im allgemeinen Fall aus den Ausgangsstoffen A und B mit den Anfangsstoffmengenzahlen n_A^o, n_B^o ein Gemisch, das sowohl noch nicht abreagierte Edukte (A und B) als auch Produkte (C und D) enthält, Abb. 12.1.

Dabei ist es gleichgültig, ob die Reaktion in einem geschlossenen System oder in einem stationär durchflossenen Reaktor abläuft.
Die Molmengen n_A, n_B, n_C, n_D stehen über die stöchiometrische Gleichung (12.1) bzw. (12.2) in einem festen Zusammenhang, der wie folgt formuliert wird:

$$dn_i = \nu_i \, d\zeta \tag{12.3}$$

bzw. integriert

$$n_i = n_i^o + \nu_i \, \zeta \tag{12.4}$$

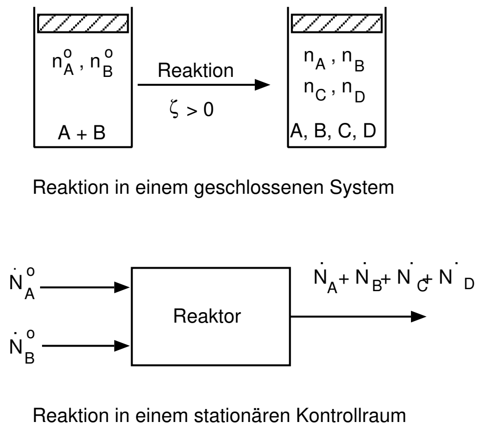


Abbildung 12.1: Chemische Reaktion.

Die Reaktionslaufzahl ζ [mol] ist ein Maß für den Fortschritt einer Reaktion. Sie läuft von $\zeta = 0$ (Ausgangszustand) bis zum Gleichgewicht ζ_{GG}.

Im Gegensatz zu den in Thermodynamik II behandelten Verbrennungsreaktionen wird nachstehend der allgemeine Fall einer chemischen Reaktion behandelt, bei der im thermodynamischen Gleichgewicht nicht alle Ausgangsstoffe (Edukte) abreagieren können. Im Gleichgewicht hat die freie Enthalpie G des reagierenden Systems bei $p, T = const.$ ein Minimum und es gilt die in Kapitel 7 abgeleitete allgemeine Gleichgewichtsbeziehung:

$$\sum_k \nu_k \mu_k = 0 \tag{12.5}$$

Für die chemischen Potentiale μ_i stehen die in Kapitel 8 hergeleiteten Gleichungen für verschiedene Bezugszustände zur Verfügung:

$$\text{I:} \quad \mu_i = \mu_{oi}(p^+, T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{f_i}{p^+} \tag{12.6}$$

$$\text{II:} \quad \mu_i = \mu_{oi}(p, T) + \mathbf{R}T \, \ln a_i \tag{12.7}$$

$$\text{III:} \quad \mu_i = \mu_i^{\infty}(p, T) + \mathbf{R}T \, \ln a_i^r \tag{12.8}$$

Je nach Art der an der Reaktion beteiligten Komponenten werden die Gleichungen (12.6) bis (12.8) in (12.5) eingesetzt und daraus Beziehungen für das chemische Gleichgewicht in verschiedenen Systemen abgeleitet.

12.1 Homogene Reaktionen

12.1.1 Homogene Reaktionen in der flüssigen Phase

Wenn alle Stoffe bei p, T als Flüssigkeiten existieren, ist es zweckmäßig, Formulierung II für μ_i zu benutzen. Für die Reaktion (12.2) ergibt sich aus (12.5)

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

Definition:

$$\sum_k \nu_k \mu_{ok} = \Delta_R \mu_o \tag{12.9}$$

$$\boxed{\frac{a_C^{\nu_C} \, a_D^{\nu_D}}{a_A^{|\nu_A|} \, a_B^{|\nu_B|}} = \exp - \left[\frac{\Delta_R \mu_o}{\mathbf{R}T} \right] = K(p,T)} \tag{12.10}$$

Gl. (12.10) ist das Massenwirkungsgesetz (MWG) für eine homogene Flüssigkeitsreaktion. $K(p,T)$ ist eine Gleichgewichtskonstante.

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

$$\boxed{\frac{x_C^{\nu_C} \, x_D^{\nu_D}}{x_A^{|\nu_A|} \, x_B^{|\nu_B|}} \frac{\gamma_C^{\nu_C} \, \gamma_D^{\nu_D}}{\gamma_A^{|\nu_A|} \, \gamma_B^{|\nu_B|}} = K(p,T)} \tag{12.11}$$

Die Gleichgewichtskonstante $K(p,T)$ ist prinzipiell unabhängig von Konzentrationen und beinhaltet die Bezugspotentiale der Reaktionspartner.

Verallgemeinerung von Gl. (12.10) führt auf:

$$\boxed{\prod_k a_k^{\nu_k} = K(p,T)} \tag{12.12}$$

12.1.2 Homogene Gasreaktionen

Alle Reaktionspartner (Produkte und Edukte) sind Gase. In diesem Fall ist Formulierung I sinnvoll.
Eingesetzt in Gl. (12.5) ergibt sich das Massenwirkungsgesetz für homogene Gasreaktionen:

$$\boxed{\frac{1}{(p^+)^{\Delta\nu}} \prod_k f_k^{\nu_k} = K(T)} \tag{12.13}$$

$$K(T) = \exp - \left[\frac{\sum_k \mu_{ok}(p^+,T)\nu_k}{\mathbf{R}T} \right] = \exp - \left[\frac{\Delta_R \mu_o(p^+,T)}{\mathbf{R}T} \right] \tag{12.14}$$

$K(T)$ ist die Gleichgewichtskonstante einer homogenen Gasreaktion. Da $\mu_{oi}(p^+, T) \neq f(p)$ ist, kann $K(T)$ nur eine Temperaturfunktion sein.

Definition:

$$\Delta\nu = \nu_E + \nu_D + \cdots - \mid \nu_A \mid - \mid \nu_B \mid - \cdots = \sum \nu_k \tag{12.15}$$

Für ideale Gase ($f_i = p_i$) folgt:

$$\boxed{\frac{1}{(p^+)^{\Delta\nu}} \prod_k p_k^{\nu_k} = K(T)} \tag{12.16}$$

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:

$$\left(\frac{p}{p^+}\right)^{\Delta\nu} \prod_k y_k^{\nu_k} = K(T)$$

$$\boxed{\prod_k y_k^{\nu_k} = K_y(p, T)} \tag{12.17}$$

$$K_y(p, T) = \left(\frac{p^+}{p}\right)^{\Delta\nu} K(T) \tag{12.18}$$

Eine weitere Variante des MWG ergibt sich bei Verwendung von Molkonzentrationen $c_i = \frac{n_i}{V} = y_i \frac{p}{\mathbf{R}T}$.

$$\boxed{\prod_k c_k^{\nu_k} = K_c(T)} \tag{12.19}$$

$$K_c = K(T) \left(\frac{p^+}{\mathbf{R}T} \right)^{\Delta\nu} \tag{12.20}$$

12.2 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. Kapitel 7). Abweichend von homogenen Reaktionen ist aber jetzt die Wahl verschiedener Bezugszustände für ein Gleichgewicht erforderlich.

Beispiel G-L-Reaktion:
Absorption von $\mathrm{SO_2}$ in wässrigen Lösungen

$$\mathrm{SO_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+}$$

- $\rightarrow$ Bezugszustand Komponente $\mathrm{SO_2(g)}$ $\rightarrow$ ideales Gas: μ_i nach (I)
- $\rightarrow$ Bezugszustand Komponete $\mathrm{SO_2(aq)}$ $\rightarrow$ ideal verdünnte Lösung: μ_i nach (III). Dies gilt ebenso für alle anderen Ionen.
- $\rightarrow$ Bezugszustand Komponente $\mathrm{H_2O}$ $\rightarrow$ reiner Stoff: μ_i nach (II)

Als Folge davon erhält man Gleichgewichtskonstanten für gemischte Bezugszustände. Eine allgemeine Formulierung ist nicht mehr sinnvoll.
Die Behandlung verschiedener Spezialfälle ist in Kapitel 13 abgehandelt.

Ein weiteres Beispiel für die unsymmetrische Formulierung von Gleichgewichtskonstanten sind wässrige Elektrolytlösungen.

Für gelöste Stoffe wählt man den Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung:

$$\mu_i = \mu_i^\infty + \mathbf{R}T \ln \gamma_{ci}^r c_i$$

Für das Lösungsmittel Wasser ist der Bezugszustand des reinen realen Stoffes bei p, T sinnvoll:

$$\mu_{\mathrm{H_2O}} = \mu_{\mathrm{H_2O}} + \mathbf{R}T \ln a_{\mathrm{H_2O}}$$

Im Falle einer Dissoziationsreaktion

$$\mathrm{X} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{H^+B^-}$$

ergibt sich dann das Massenwirkungsgesetz mit

$$\sum \nu_k \mu_k = 0$$

$$\frac{1}{a_{\mathrm{H_2O}}} \frac{c_{\mathrm{H^+}}\, c_{\mathrm{B^-}}}{c_{\mathrm{X}}} \frac{\gamma^r_{\mathrm{H^+}}\, \gamma^r_{\mathrm{B^-}}}{\gamma^r_{\mathrm{X}}} = \exp - \left[\frac{\mu^\infty_{\mathrm{H^+}} + \mu^\infty_{\mathrm{B^-}} - \mu^\infty_{\mathrm{X}} - \mu_{o_{\mathrm{H_2O}}}}{\mathbf{R}T} \right] = K(T,p) \qquad (12.21)$$

12.3 Chemisches Gleichgewicht und Stoffbilanz

Zur Berechnung von Umsätzen bei chemischen Reaktionen ist es zweckmäßig, die Stoffbilanz über die Reaktionslaufzahl mit dem MWG zu verknüpfen.
Die Reaktionslaufzahl $[mol]$ wurde mit Gl. (12.3) eingeführt:

$$dn_i = \nu_i d\zeta$$

Integration ergibt:

$$\boxed{n_i = n_i^0 + \nu_i \zeta} \qquad (12.22)$$

n_i = aktuelle Molzahl während der Reaktion
n_i^0 = Molzahl zu Beginn der Reaktion ($\zeta = 0$)

Während der Reaktion ändert sich die Reaktionslaufzahl ζ von $\zeta = 0$ bis ζ_{GG} (Gleichgewicht).

Eine allgemeine Abhandlung zur Verknüpfung der Stoffbilanz mit dem MWG wäre unübersichtlich und nicht zweckmäßig. Deshalb soll diese Methode an einem konkreten Beispiel erläutert werden: Dabei ist es formal gleichgültig, ob die Reaktion in einem stationär durchströmten oder in einem geschlossenen Gefäß abläuft, Abbildung 12.3.1.

Beispiel: $\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \qquad \Delta\nu = 0$
(Wassergasgleichgewicht)

$$K(T) = K_y(p,T) = \frac{y_{\mathrm{CO_2}} y_{\mathrm{H_2}}}{y_{\mathrm{CO}} y_{\mathrm{H_2O}}}$$

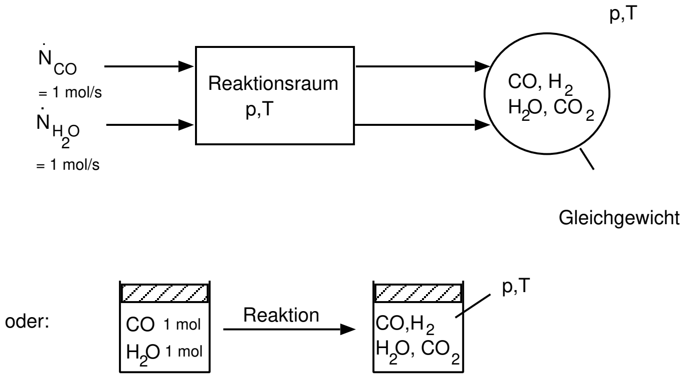


Abbildung 12.3.1: Chemische Reaktion in offenem und geschlossenem System

Stoffbilanz gemäß Gl. (12.22):

Ausgangsstoffe ($\zeta = 0$)	Reaktionsprodukte (ζ)
1 mol CO	$(1-\zeta)$ mol CO
1 mol H_2O	$(1-\zeta)$ mol H_2O
$\sum$ 2 mol	ζ mol CO_2
	ζ mol H_2
	$\sum$ 2 mol

Im Gleichgewicht nach der Reaktion ist $\zeta = \zeta_{GG}$ und es gilt das MWG:

$$y_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{ges}} = \frac{1-\zeta}{2} = y_{H_2O}$$

$$y_{CO_2} = y_{H_2} = \frac{\zeta}{2}$$

Einsetzen in das MWG ergibt:

$$K_y = \frac{\zeta^2}{(1-\zeta)^2}$$

Bei der Bestimmung von K_y durch Messungen genügt es, die Molmenge einer Komponente (= Reaktionslaufzahl) im GG zu messen, um K_y zu ermitteln, da alle anderen Molanteile über ζ berechnet werden können.

Gekoppelte Reaktionen

In vielen Prozessen laufen mehrere chemische Reaktionen simultan ab. Auch für diesen Fall gelten formal die bereits hergeleiteten Gleichungen:

→ für jede Einzelreaktion existiert eine Gleichgewichtskonstante K, also z.B. $K_I, K_{II} \ldots$ und eine Reaktionslaufzahl ζ also z.B. ζ_I, ζ_{II} etc.

→ Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung erfolgt durch eine gemeinsame Stoffbilanz:

$$\boxed{n_i = n_i^0 + \nu_{Ii}\zeta_I + \nu_{IIi}\zeta_{II}} \tag{12.23}$$

Beispiel: Methanspaltung

$$(I) \quad \mathrm{CH_4 + H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CO + 3H_2} \qquad \Delta\nu_{\mathrm{I}} = 2; \quad \zeta_{\mathrm{I}}$$

$$(II) \quad \mathrm{CO + H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2 + H_2} \qquad \Delta\nu_{\mathrm{II}} = 0; \quad \zeta_{\mathrm{II}}$$

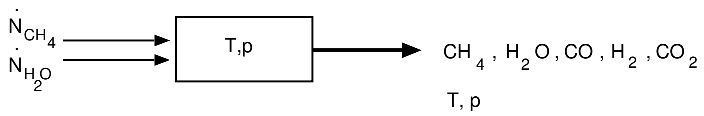


Abbildung 12.3.2: Methanspaltung

Einsatz $\zeta = 0$		Gleichgewicht
1 mol $\mathrm{CH_4}$	$\xrightarrow{\zeta_I,\zeta_{II}}$	$1-\zeta_I$ mol $\mathrm{CH_4}$
2 mol $\mathrm{H_2O}$		$2-\zeta_I-\zeta_{II}$ mol $\mathrm{H_2}$
		$\zeta_I-\zeta_{II}$ mol CO
		ζ_{II} mol $\mathrm{CO_2}$
		$3\zeta_I+\zeta_{II}$ mol $\mathrm{H_2}$
$n_{ges} = 3$ mol		$n_{ges} = (3+2\zeta_I)$ mol

Die Molanteile aller Reaktionspartner im GG sind nunmehr berechenbar, z. B. $\mathrm{CH_4}$:

$$y_{\mathrm{CH_4}} = \frac{1-\zeta_I}{3+2\zeta_I} \qquad \text{usw.}$$

allgemein ist also $y_i = f(\zeta_I, \zeta_{II})$
Die Zusammensetzung im Gleichgewicht erhält man über die Massenwirkungsgesetze beider Reaktionen:

$$K_{y_I} = \frac{y_{\mathrm{H_2}}^3 y_{\mathrm{CO}}}{y_{\mathrm{CH_4}} y_{\mathrm{H_2O}}} = f(\zeta_I, \zeta_{II})$$

$$K_{y_{II}} = \frac{y_{\mathrm{H_2}} y_{\mathrm{CO_2}}}{y_{\mathrm{H_2O}} y_{\mathrm{CO}}} = f(\zeta_I, \zeta_{II})$$

Sind $K_{y_I}, K_{y_{II}}$ bekannt, liegen zwei Gleichungen mit zwei charakteristischen Größen ζ_I, ζ_{II} vor, d.h. die Größen ζ_I und ζ_{II} und somit die Gleichgewichtszusammensetzung ist eindeutig bestimmbar.

Merke: Die Einsatzmengen bei chemischen Reaktionen sind vollkommen willkürlich wählbar und müssen nicht den stöchiometrischen Mengen entsprechen

12.4 Energieumsetzung bei chemischen Reaktionen

Die Anwendung des 1. HS auf chemische Reaktionen soll am Beispiel der Modellreaktion

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$$

studiert werden.
Wir betrachten hierzu die folgenden Fälle:

A)

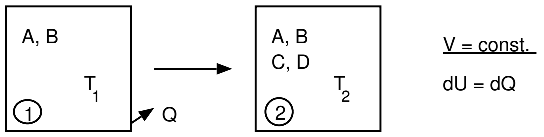


Abbildung 12.4.1: Geschlossenes System $V = const.$

$$\underline{\text{1. HS}}: \qquad Q = U_2 - U_1 \tag{12.24}$$

B1)

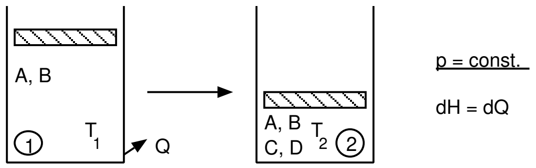


Abbildung 12.4.2: Geschlossenes System $p = const.$

$$\underline{\text{1. HS}}: \qquad Q = H_2 - H_1$$

B2)

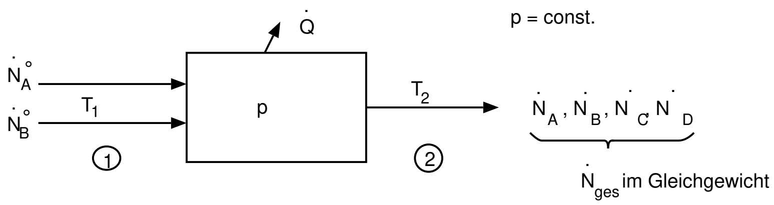


Abbildung 12.4.3: Stationär durchströmtes offenes System

ΔE_{kin}, ΔE_{pot} sind vernachlässigbar.

$$\dot{Q} = \dot{H}_2 - \dot{H}_1 \quad \text{bzw.} \quad dQ = dH \quad \text{äquivalent zu B1).}$$

allgemein gilt für $p = const.$

$$\boxed{Q = H_2 - H_1} \qquad (12.25)$$

Die bei einer chemischen Reaktion bei $p = const.$ oder $V = const.$ zu- bzw. abzuführende Wärme Q ist eine charakteristische Größe. Zur besseren Vergleichbarkeit chemischer Reaktionen muß man eine Basis zur Berechnung der freiwerdenden Wärme definieren:

Basis: Isotherme Reaktionsführung
bzw. nach der Reaktion werden die Endprodukte soweit gekühlt/erwärmt, daß $T_2 = T_1$ gilt, d. h. insgesamt $T = const.$

$$\left.\begin{array}{rcl} Q_V &=& U_2 - U_1 \\ Q_p &=& H_2 - H_1 \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Reaktionswärmen} \\ \text{bei } T = const.\end{array} \qquad (12.26)$$

Anmerkung:
Bei adiabater Reaktionsführung wird Q nach der Reaktion dem System formal wieder zugeführt und damit T_2 berechnet.
In diesem Kapitel sollen nur ideale Mischungen behandelt werden. Dies ist gerechtfertigt, da in der Regel Reaktionsenthalpien um Größenordnungen größer sind als Mischungsenthalpien.

$$\Delta\bar{U}_M, \Delta\bar{H}_M = 0$$

Damit gilt mit den molaren inneren Energien $\underline{U_{oi}}$ der reinen Stoffe i mit $U = \sum\limits_k n_k U_{ok}$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \underbrace{n_{A_2}U_{0A} + n_{B_2}U_{0B} + n_{C_2}U_{0C} + n_{D2}U_{0D}}_{U_2} - \underbrace{n_{A_1}U_{0_A} - n_{B_1}U_{0B}}_{U_1}$$

Es ist $U_{oi_1} = U_{oi_2} = U_{oi}$, da T, $V = const.$
Ein Teil von A und B reagiert, und zwar $\nu_A\zeta$ bzw. $\nu_B\zeta \longrightarrow$ gemäß (12.22) gilt:

$$\begin{aligned} n_{A_2} &= n_{A_1} - |\nu_A|\zeta \\ n_{B_2} &= n_{B_1} - |\nu_B|\zeta \\ n_{C_2} &= |\nu_C|\zeta \\ n_{D_2} &= |\nu_D|\zeta \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\Delta U &= n_{A_1}U_{0A} - |\nu_A|\zeta U_{0A} + n_{B_1}U_{0B} - |\nu_B|\zeta U_{0B} \\
&\quad +|\nu_C|\zeta U_{0C} + |\nu_D|\zeta U_{0D} - n_{A_1}U_{0A} - n_{B_1}U_{0B}
\end{aligned}
$$

$$
\boxed{\Delta_R U_o \equiv \frac{\Delta U}{\zeta} = \nu_C U_{0C} + \nu_D U_{0D} - |\nu_A| U_{0A} - |\nu_B| U_{0B}} \tag{12.27}
$$

$\Delta_R U_o =$ Reaktionsenergie pro Formelumsatz (FU), d.h. pro ζ Mol, also bezogen auf ν_A Mol A bzw. ν_B Mol B

Merke:
Ohne Kenntnis der zugrunde liegenden chemischen Reaktionsgleichung ist die Angabe von $\Delta_R U$ wertlos.
Man schreibt üblicherweise:

$$
\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D \qquad (+\Delta_R U)
$$

Man erkennt aus (12.27), daß nur die wirklich abreagierten Mole einen Beitrag zum Energieumsatz liefern!

Allgemein gilt:

$$
\boxed{\Delta_R U_o = \sum_k \nu_k U_{ok}} \tag{12.28}
$$

Analog erhält man unter isotherm–isobaren Bedingungen ($p, T = const.$):

$$
\boxed{\Delta_R H_o = \frac{\Delta H}{\zeta} = \sum_k \nu_k H_{ok}} \tag{12.29}
$$

Merke: Allgemein gilt:

$$
\Delta \nu = \sum_k \nu_k \neq 0
$$

Die Molmenge bleibt während der Reaktion nicht konstant!
(trotz Massenerhaltung; $m_{ges} = const.$), z.B:

$$
\underbrace{\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2}}_{1{,}5\,mol} = \underbrace{\mathrm{H_2O}}_{1\ mol}
$$

$$\boxed{\Delta_R V_o = \frac{\Delta V}{\zeta} = \sum_k \nu_k V_{ok}} \tag{12.30}$$

V_{oi} = molares Volumen der reinen Komponente i
Für ideale Gase gilt:

$$V_{oi} = \frac{\mathbf{R}T}{p} = \left(\frac{V}{n}\right)$$

$$\boxed{\Delta_R V_o = \frac{\mathbf{R}T}{p} \sum_k \nu_k = \frac{\mathbf{R}T}{p} \Delta\nu} \tag{12.31}$$

$$H = U + pV$$

$$\boxed{\Delta_R H_o = \Delta_R U_o + p\Delta_R V_o} \tag{12.32}$$

Für ideale Gase gilt demnach:

$$\boxed{\Delta_R H_o = \Delta_R U_o + \mathbf{R}T\Delta\nu} \tag{12.33}$$

Ist $\Delta\nu = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta_R H_o = \Delta_R U_o$

Die Messung von $\Delta_R H$ und $\Delta_R U$ erfolgt in Kalorimetern:

a) Bombenkalorimeter: $V = const.$, Abbildung 12.4.4.

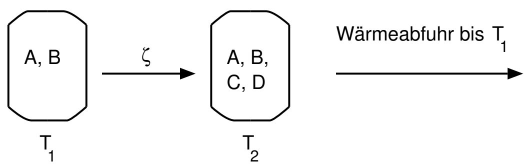


Abbildung 12.4.4: Bombenkalorimeter

$$Q_V = \Delta_R U$$

b) Strömungskalorimeter: $p, T = const.$

$$Q_p = \Delta_R H$$

Man unterscheidet zwei Arten von Reaktionen:

$Q_p = \Delta_R H < 0$ $(T = const.)$	exotherme Reaktion, Wärmeabfuhr bei Reaktion
$Q_p = \Delta_R H > 0$ $(T = const.)$	endotherme Reaktion, Wärmezufuhr bei Reaktion

12.5 Ermittlung von Enthalpien, Entropien und Gleichgewichtskonstanten

12.5.1 Standardzustände für Enthalpie und Entropie

Bereits bei technischen Verbrennungsreaktionen ($K \to \infty$) in Thermodynamik II wurde gezeigt, daß sich bei der Bilanzierung von Systemen, in denen chemische Reaktionen ablaufen, die Enthalpiekonstanten nicht herausheben. Dies ist auch in den in Kapitel 12.4 hergeleiteten Bilanzen der Fall.
Es besteht somit die Notwendigkeit, Standardzustände für die Enthalpie und auch die Entropie festzulegen.

Man definiert zunächst die Bildungsenthalpie:
Bildungsenthalpie: Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme) bei der Bildung von 1 Mol eines Stoffes aus den Elementen bei $p, T = const.$, Abb. 12.5.1.

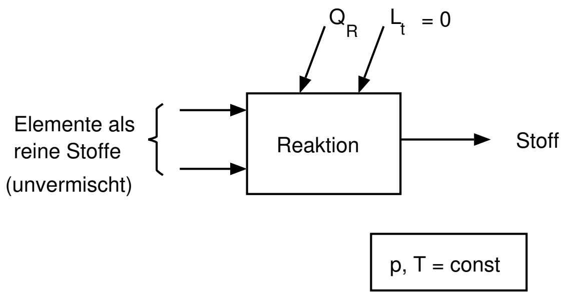


Abbildung 12.5.1: Zur Definition der Bildungsenthalpie

Beispiel: Bildung eines Stoffes X aus zwei Elementen E_1, E_2

$$\boxed{\nu_{E_1} E_1 + \nu_{E_2} E_2 \longrightarrow X} \qquad \nu_X = 1$$

$$\boxed{\Delta_R H_{0X} = H_{0X} - \nu_{E_1} H_{0E_1} - \nu_{E_2} H_{0E_2}} \tag{12.34}$$

Die Bildungsenthalpie ist in Kalorimetern direkt meßbar.
Die Bildungsenthalpie ist definitionsgemäß nur eine Funktion von Druck und Temperatur.

Es ist zweckmäßig für die nach Gleichung (12.34) definierte Bildungsenthalpie eine eigene Bezeichnung einzuführen:

$$\Delta_R H_{0X} = H_{Bi} \tag{12.35}$$

Definition: Standardzustand

$$T^{\ominus} = 298,15\,K \quad \longrightarrow \quad t = 25^{\circ}$$

$$p^{\ominus} = 1\,atm \quad \longrightarrow \quad 1,01325\,bar$$

Definition: Molare Standardbildungsenthalpie eines Stoffes i:

$$H_{Bi}^{\ominus} = H_{Bi}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) \tag{12.36}$$

Festlegung: Für die stabile Form der Elemente E_j bei $p^{\ominus}, T^{\ominus}$ gilt: $H_{BE_j} = 0$

z.B: C (Graphit), $\mathrm{O_2}$, $\mathrm{H_2}$, $\mathrm{N_2}$, $\mathrm{Cl_2\,(g)}$, $\mathrm{Br_2\,(g)}$, $\mathrm{I_2\,(s)}$

Wie bereits erwähnt sind Standardbildungsenthalpien aus Verbrennungsreaktionen in Kalorimetern bei $p^{\ominus}$ und $T^{\ominus}$ im Prinzip direkt meßbar. Nicht jede Verbindung läßt sich aber durch eine Verbrennungsreaktion ($K \to \infty$) direkt herstellen.

In diesem Fall nutzt man folgenden Tatbestand (Satz von Hess):
Chemische Reaktionsgleichungen sind Mengen- bzw. Energiebilanzen und als solche beliebig addierbar!

Oder anders ausgedrückt: Die Bildungsenthalpie, wie auch die Reaktionsenthalpie allgemein, ist die Differenz einer Zustandsgröße, die nur von Anfangs- und Endzustand abhängt, unabhängig davon, ob die Reaktion direkt oder über Zwischenprodukte verläuft.

Am Beispiel von Methan wird im folgenden die Bedeutung dieses Satzes demonstriert.
Die Reaktion

$$\mathrm{C + 2\,H_2 = CH_4}$$

ist nicht auf direktem Wege durchführbar, so daß C und $\mathrm{H_2}$ volständig zu Methan umgesetzt werden. Also ist $H_{B,\mathrm{CH_4}}^{\ominus}$ nicht direkt bestimmbar.

Man wählt daher folgenden Ersatzweg:

(I) $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ $\qquad \bar{H}^{\ominus}_{B,CO_2} = -393,6\,\frac{kJ}{mol}$

(II) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O\,(l)$ $\qquad \bar{H}^{\ominus}_{B,H_2O} = -286,1\,\frac{kJ}{mol}$

(III) $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O\,(l)$ $\qquad \Delta_R\bar{H}^{III}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) = -890,9\,\frac{kJ}{mol}$

$$\text{(I)} + 2\text{(II)} - \text{(III)} \longrightarrow C + 2H_2 = CH_4$$

$$\begin{aligned} H^{\ominus}_{B,CH_4} &= H^{\ominus}_{B,CO_2} + 2H^{\ominus}_{B,H_2O} - \Delta_R\bar{H}^{III} \\ &= 74,9\,\frac{kJ}{mol} \end{aligned}$$

Somit ist die Enthalpie eines Stoffes i allgemein wie folgt berechenbar

$$H_{oi}(p,T) = H^{\ominus}_{B,i} + \int\limits_{T^{\ominus}}^{T} C_{poi}(p^{\ominus},T)\,dT + \int\limits_{p^{\ominus}}^{p}\left[V_{oi}(p,T) - T\left(\frac{\partial V_{oi}}{\partial T}\right)_p\right]dp \tag{12.37}$$

Standardenthalpien sind in Tabelle 12.1 vertafelt.

Die Entropie eines reinen Stoffes bei $\underline{p = const.}$ läßt sich beginnend bei einem Nullpunkt T_o nach folgender Gleichung längs einer Isobaren, Abb. 12.5.2, wie folgt berechnen:

$$S_{oi}(T) = S_{oi}(T_o) + \int_{T_o}^{T_F}\frac{C^S_{poi}}{T}dT + \frac{\Delta\bar{H}_F}{T_F} + \int_{T_F}^{T_S}\frac{C^L_{poi}}{T}dT + \frac{\Delta\bar{H}_V}{T_S} + \int_{T_S}^{T}\frac{C^G_{poi}}{T}dT \tag{12.38}$$

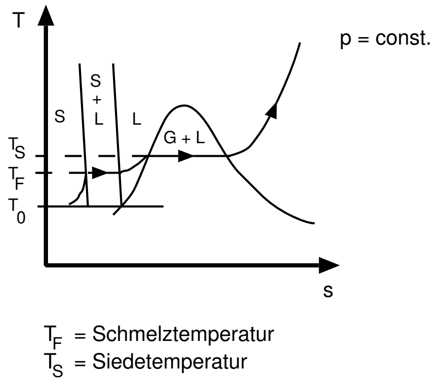


Abbildung 12.5.2: Berechnung der Entropie längs einer Isobaren

<u>3. Hauptsatz der Thermodynamik (Nernst)</u> in der Formulierung von M. Planck:

$$\lim_{T\to 0} S_{oi} = 0 \tag{12.39}$$

Die Entropie eines vollkommen geordneten reinen Kristalls nähert sich bei $T \longrightarrow 0$ beliebig dem Wert 0.

Der dritte Hauptsatz läßt sich mittels quantenstatistischer Überlegungen begründen. Aus der statistischen Mechanik folgt weiterhin:

$$C_{poi}(T \longrightarrow 0) \longrightarrow 0$$

Somit sind Entropien im Standardzustand berechenbar. Molare Standardentropien $S_{oi}^{\ominus}$ sind vertafelt, siehe Tabelle 12.1.

Es gilt: $S_{oi} > 0$ für alle Elemente und Verbindungen.

Für <u>ideale Gase</u> gilt bei $p = p^{+} = p^{\ominus}$

$$\boxed{S_{oi} = S_{oi}^{\ominus} + \int_{T^{\ominus}}^{T} \frac{C_{poi}}{T} dT} \tag{12.40}$$

12.5.2 Gleichgewichtskonstanten

Gleichgewichtskonstanten homogener Reaktionen enthalten die Größe $\Delta_R\mu_o$ und sind somit aus Reinstoffdaten berechenbar, vgl. Gl. (12.8).

$$-\mathbf{R}T \ln K(p,T) = \Delta_R\mu_o$$

$$\Delta_R\mu_o \equiv \Delta_R G_o = \Delta_R H_o - T\Delta_R S_o \tag{12.41}$$

$$\Delta_R H_o = \sum H_{oi}\nu_i \tag{12.42}$$

$$\Delta_R S_o = \sum S_{oi}\nu_i \tag{12.43}$$

Dabei sind zur Berechnung der Größen H_{oi} und S_{oi} die zuvor abgeleiteten Formeln zu benutzen, d.h. die Standardwerte aus Tabelle 12.1 zu entnehmen und diese auf die aktuellen Temperaturen und Drücke umzurechnen.

Abweichend von dieser Methode kann man auch $\Delta_R G_o$ direkt berechnen, wenn - wie in manchen Tabellen - auch die Werte der freien Standard<u>bildungs</u>enthalpien $G_{Bi}^{\ominus}$ vertafelt sind.

$$\Delta_R G_o(p^{\ominus}, T^{\ominus}) = \sum \nu_i G_{Bi}^{\ominus} \tag{12.44}$$

Tabelle 12.1: 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	$H^{\ominus}_{Bi}$ $[kJ/mol]$	$S^{\ominus}_{oi}$ $[J/(mol\,K)]$	Stoff	$H^{\ominus}_{Bi}$ $[kJ/mol]$	$S^{\ominus}_{oi}$ $[J/(mol\,K)]$
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)[1]	− 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	-			

[1] bei $p^{\ominus}, T^{\ominus}$ ist H_2O flüssig. Die Werte für H_2O (g) gelten bei $T^{\ominus}$ und dem dazugehörigen Sattdampfdruck.

Dabei ist folgendes zu beachten:

→ Standardbildungsgrößen von Elementen sind per definitionem gleich Null

$$\left.\begin{aligned} G^{\ominus}_{BE} &= 0 \\ S^{\ominus}_{BE} &= 0 \\ H^{\ominus}_{BE} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{für Elemente E}$$

→ Dahingegen gilt für die Standardgrößen

$$\left.\begin{aligned} S^{\ominus}_{oE} &\neq 0 \\ G^{\ominus}_{oE} &\neq 0 \end{aligned}\right\} \quad \text{für Elemente E}$$

→ Nur im Falle der Enthalpie ist wegen der Definition $H_{oi}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) = H^{\ominus}_{Bi}$

$$H^{\ominus}_{oE} = H^{\ominus}_{BE} = 0 \quad \text{für Elemente E}$$

Gleichgewichtskonstanten heterogener Reaktionen mit unsymmetrischer Formulierung der Standardpotentiale bzw. Gleichgewichtskonstanten, die die Bezugspotentiale μ_i^{∞} der ideal verdünnten Lösung beinhalten, sind dann berechenbar, wenn Tabellenwerte der entsprechenden Standardzustände verfügbar sind. Es gilt

$$\mu_i^{\infty}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) = H_i^{\infty}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) - TS_i^{\infty}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) \tag{12.45}$$

$$H_i^{\infty}(p^{\ominus}, T^{\ominus}) = H_{Bi}^{\infty} \tag{12.46}$$

In einigen Tabellen sind Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von beispielsweise Ionen vertafelt. Damit lassen sich prinzipiell Gleichgewichtskonstanten von Ionenreaktionen ermitteln.
Da diese Tabellen aber in der Regel keine Standardgrößen für molekular gelöste Gase (z.B. SO_2, CO_2) enthalten, gelingt es nur in wenigen Fällen die Gleichgewichtskonstanten heterogener Reaktionen direkt zu berechnen. Auch die Umrechnung auf Systembedingungen scheitert oft an den entsprechenden Stoffdaten. So werden Gleichgewichtskonstanten heterogener Reaktionen meistens durch Konzentrationsmessungen oder elektrochemische Methoden bestimmt.

Im Falle homogener Gasreaktionen taucht in den Gleichungen die Größe p^+ auf.
p^+ ist ein beliebiger Bezugsdruck ($p^+ \to 0$), bei dem der betrachtete Stoff sich wie ein ideales Gas verhält.

Wenn sich bei $p^{\ominus}$ die Reaktionspartner wie ideale Gase verhalten, was meistens der Fall ist, setzt man

$$p^{+} = p^{\ominus}$$

Falls bei $p^{\ominus}$ bereits Realgasverhalten vorliegt, muß von der aus Tabellenwerten ermittelten Größe $\mu_{oi}(p^{\ominus}, T)$ auf $\mu_{oi}(p^{+}, T)$ wie folgt umgerechnet werden

$$\mu_{oi}(p^{\ominus}, T) = \mu_{oi}(p^{+}, T) + \mathbf{R}T \int_{p^{+}}^{p^{\ominus}} (V_{oi} - V_{oi}^{id})\, dp$$

12.6 Verschiebung des Gleichgewichts

Das chemische Gleichgewicht ist charakterisiert durch das Massenwirkungsgesetz (MWG).

Wie verändert sich die Lage des Gleichgewichts, wenn p, T und die Ausgangszusammensetzung n_A^0, n_B^0 geändert werden?

Prinzip von LeChatelier und Braun:
Jede Störung eines chemischen Gleichgewichts durch äußere Einflüsse bewirkt eine Änderung der Zusammensetzung, die die Wirkung der Störung verringert.

Folgerungen:

a) GG einer exothermen Reaktion wird durch Wärmezufuhr (Temperaturerhöhung) in Richtung der Ausgangsstoffe verschoben.

b) Nimmt bei einer Gasreaktion die Molzahl ab ($\Delta\nu < 0$), so verschiebt sich das GG bei Druckerhöhung in Richtung der Produkte.

c) Erhöht man die Molzahl eines Reaktionspartners, so verschiebt sich das GG auf die andere Seite.

Beweis des Prinzips von Le Chatelier und Braun am Beispiel homogener Gasreaktionen:

a) Temperaturänderung bei $p = const.$

$$\begin{aligned}
\ln K(T) &= -\frac{\Delta_R G_o}{\mathbf{R}T} \\
-\frac{d \ln K(T)}{dT} &= \frac{d}{dT}\frac{\Delta_R G_o}{\mathbf{R}T} = \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta_R H_o}{\mathbf{R}T} - T\frac{\Delta_R S_o}{\mathbf{R}T}\right) \\
&= \frac{1}{\mathbf{R}T}\frac{d(\Delta_R H_o)}{dT} - \frac{\Delta_R H_o}{\mathbf{R}T^2} - \frac{1}{\mathbf{R}}\frac{d(\Delta_R S_o)}{dT}
\end{aligned}$$

$$\frac{d(\Delta_R H_o)}{dT} = \Delta_R \bar{C}_p \quad ; \quad \frac{d(\Delta_R S_o)}{dT} = \frac{\Delta_R \bar{C}_p}{T}$$

$$\boxed{\frac{d\ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta_R H_o}{\mathbf{R}T^2}} \tag{12.47}$$

van't Hoffsche Gleichung

Falls in ΔT $\Delta_R H_o \approx const.$, gilt:

$$\begin{aligned}\ln K(T) &= \frac{\Delta_R H_o}{\mathbf{R}} \int_{T_o}^{T} \frac{dT}{T^2} \\ \ln K(T) &= -\frac{\Delta_R H_o}{\mathbf{R}} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right]\end{aligned}$$

exotherme Reaktion: $\Delta_R H < 0$

$$\longrightarrow \ln K(T) \sim \frac{const.}{T}$$

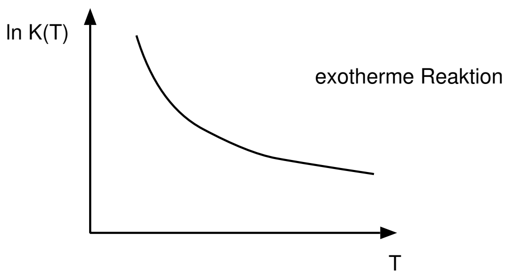


Abbildung 12.6.1: Verlauf von $K(T)$ bei exothermer Reaktion

$$K(T) = \frac{1}{(p^+)^{\Delta\nu}} \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{|\nu_A|} p_B^{|\nu_B|}}$$

exotherme Reaktion: $T \uparrow \longrightarrow \ln K(T) \downarrow \longrightarrow p_A, p_B \uparrow$
Reaktion wird in Richtung der Edukte A und B verschoben.

b) Druckänderung

$$K_y = K(T) \left(\frac{p^+}{p}\right)^{\Delta\nu} = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{|\nu_A|} y_B^{|\nu_B|}}$$

- wenn $\Delta\nu > 0$ und $p \uparrow \quad \longrightarrow y_A$ und $y_B \uparrow$
  Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Edukte.
- wenn $\Delta\nu < 0$ und $p \uparrow \quad \longrightarrow y_A$ und $y_B \downarrow$
  Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte

- wenn $\Delta\nu = 0 \quad \longrightarrow$ keine Druckabhängigkeit des Gleichgewichts

c) Einfluß der Ausgangsstoffmengen bei $p, T = const.$

Beispiel: $A + B = 2C \qquad ; \Delta\nu = 0$

$$\boxed{n_i = n_i^0 + \nu_i \zeta}$$

$$\begin{array}{l} \underline{\text{Einsatzgemisch}} \\ n_A^0\, mol \text{ A} \\ n_B^0\, mol \text{ B} \\ \hline \sum = n_A^0 + n_B^0 \end{array} \left.\vphantom{\begin{array}{l}a\\a\\a\end{array}}\right\} \xrightarrow{\zeta} \left\{\begin{array}{l} \underline{\text{Reaktionsgemisch}} \\ n_A = (n_A^0 - \zeta)\, mol \text{ A} \\ n_B = (n_B^0 - \zeta)\, mol \text{ B} \\ \qquad\qquad 2\zeta\, mol \text{C} \\ \hline \sum = n_A^0 + n_B^0 = const. \end{array}\right.$$

$y_A = \frac{n_A^0 - \zeta}{n_A^0 + n_B^0} \quad ; y_B = \frac{n_B^0 - \zeta}{n_A^0 + n_B^0} \quad ; y_C = \frac{2\zeta}{n_A^0 + n_B^0}$

$$K(T) = K_y = \frac{4\zeta^2}{(n_A^0 - \zeta)(n_B^0 - \zeta)}$$

Beispiel: $K_y = 50$ bei p, T

(a) $n_A^0 = n_B^0 = 1\, mol$

$$K_y = \frac{4\zeta^2}{(1-\zeta)^2} \longrightarrow \zeta = \frac{\sqrt{K}}{2 + \sqrt{K}}$$

$$\zeta = 0,78 \longleftarrow \text{Reaktionslaufzahl im GG}$$

(b) $n_A^0 = 9\, mol \quad ; \quad n_B^0 = 1\, mol$

$$K_y = \frac{4\zeta^2}{(9-\zeta)(1-\zeta)}$$

$$\longrightarrow \zeta = 0,99$$

$\longrightarrow$ Ausbeute wächst bei Erhöhung der Molzahlen der Ausgangsprodukte

Die Erhöhung der Ausbeute wird zunächst durch eine hohe Restmenge A erkauft. Diese läßt sich aber nach Abtrennung wieder in den Reaktor zurückführen, Abb. 12.6.2.

Beispiel: Ammoniaksynthese

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \quad ; \Delta\nu = -2$$

$$\begin{aligned} K_y &= K(T)\left(\frac{p^+}{p}\right)^{-2} = \frac{y_{NH_3}^2}{y_{N_2} y_{H_2}^3} \\ n_i &= n_i^0 + \nu_i \zeta \end{aligned}$$

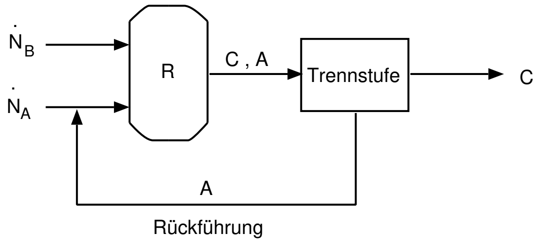


Abbildung 12.6.2: Erhöhung der Ausbeute einer chemischen Reaktion durch Rückführung eines Einsatzstoffes

$$\left.\begin{array}{l}\underline{\text{Ausgangsstoffe}}\ (\zeta = 0)\\ 1\,mol\,\mathrm{N_2}\\ 3\,mol\,\mathrm{H_2}\\ \hline \sum = 4\,mol\end{array}\right\} \xrightarrow{\zeta} \begin{array}{l}\underline{\text{GG}}\ (\zeta)\\ \left\{\begin{array}{l}(1\,mol - \zeta)\,\mathrm{N_2}\\ (3\,mol - 3\zeta)\,\mathrm{H_2}\\ \quad 2\zeta\,\mathrm{NH_3}\end{array}\right.\\ \hline n_{ges} = (4\,mol - 2\zeta) = 2(2\,mol - \zeta)\end{array}$$

$y_{\mathrm{N_2}} = \frac{1-\zeta}{2(2-\zeta)}$; $y_{\mathrm{H_2}} = \frac{3(1-\zeta)}{2(2-\zeta)}$; $y_{\mathrm{NH_3}} = \frac{2\zeta}{2(2-\zeta)} = \frac{\zeta}{2-\zeta}$

Einsetzen in MWG:

$$K(T) = \left(\frac{p^+}{p}\right)^2 \frac{16\zeta^2(2-\zeta)^2}{27(1-\zeta)^4}$$

$$\underbrace{K(T)\frac{27p^2}{16p^{+2}}}_{A^2} = \left[\frac{\zeta(2-\zeta)}{(1-\zeta)^2}\right]^2$$

$\longrightarrow$ Auflösen nach ζ

$$\zeta = 1 \pm \sqrt{1 - \frac{A}{A+1}}$$

Die quadratische Gleichung liefert zwei Lösungen, von denen nur eine physikalisch sinnvoll sein kann.
ζ muß so gewählt werden, daß gilt: $0 < y_i < 1$

$$\Longrightarrow \zeta = 1 - \sqrt{1 - \frac{A}{A+1}}$$

	$t = 500°C$	$t = 400°C$
$K(T)$	$1,48 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$

$p\,(atm)$	*Ausbeute* $y_{\mathrm{NH_3}}$	
	$t = 500°C$	$t = 400°C$
1	$0,0012$	$0,0044$
100	$0,1$	$0,248$
300	$0,225$	$0,429$

Die Ausbeute steigt, wenn $p \uparrow$ und $T \downarrow$

12.7 Entropieerzeugung und maximal gewinnbare Arbeit

12.7.1 Systeme ohne Entnahme von Nutzarbeit

Wir betrachten ein einfaches geschlossenes System zweier reagierender Komponenten gemäß Abb. 12.7.1.

$$\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

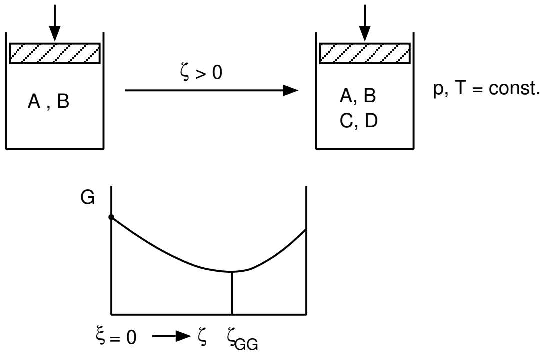


Abbildung 12.7.1: Verlauf von G über der Reaktionslaufzahl.

Entsprechend dem zweiten Hauptsatz nimmt bei der Reaktion ($\zeta > 0$) die Freie Enthalpie des Systems ab und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum.

$$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum(\mu_k \nu_k)\,d\zeta$$

$$\left(\frac{dG}{d\zeta}\right)_{p,T} = \sum \mu_k \nu_k = \Delta_R G \tag{12.48}$$

Man bezeichnet $\Delta_R G$ auch als Triebkraft einer chemischen Reaktion.
Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt

$$\Delta_R G = 0 \tag{12.49}$$

Zur Berechnung der Entropieänderung bei einer chemischen Reaktion wählen wir beispielhaft ein geschlossenes System wie in Abb. 12.7.1 dargestellt bei $p, T = const.$
Wir nehmen an, daß der Kolben bei Volumenänderung reibungsfrei gleitet. Dann gilt für die geleistete Volumenarbeit

$$dL = -p\,dV$$

Aus dem 1. HS folgt:

$$dU = dL + dQ = -P\,dV + dQ$$

$$dU + p\,dV = dQ$$

Für $p = const.$ gilt:

$$dU + p\,dV = d\underbrace{(U + pV)}_{H} = dQ$$

$$dH = dQ \tag{12.50}$$

Nach Gleichung (4.12) kann man schreiben:

$$T\,dS = dH - V\,dp - \sum \mu_k\,dn_k \tag{12.51}$$

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 (12.51) unter Berücksichtigung von (12.50) erhält man:

$$T\,d_iS + \underbrace{T\,d_aS}_{dQ} = dQ - \underbrace{V\,dp}_{0} - \sum \mu_k\,dn_k$$

$$dS = d_iS = -\frac{1}{T}\sum \mu_k\,dn_k = -\frac{1}{T}\left(\sum \mu_k\,\nu_k\right)\,d\zeta \tag{12.52}$$

Der 2. Hauptsatz fordert $d_iS \geq 0$. Bei Ablauf einer chemischen Reaktion wird also Entropie produziert bis das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Es handelt sich um einen natürlich ablaufenden Ausgleichsvorgang.

$$\boxed{\frac{d_i\,S}{d\tau} = \frac{1}{T}\left(-\sum \mu_k\,\nu_k\right)\frac{d\zeta}{d\tau}} \qquad T, p = const. \tag{12.53}$$

Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man ein isochores System (T, $V = const.$) betrachtet.

In einem System, aus dem keine Nutzarbeit entnommen werden kann, wird beim Ablauf von chemischen Reaktionen Entropie produziert. Eine reversible Reaktionsführung ist somit in einem solchen System ausgeschlossen.

12.7.2 Reversible Reaktionen am Beispiel von Brennstoffzellen

In einer Brennstoffzelle wird aus chemischer Energie direkt elektrische Energie erzeugt.
Der Brennstoff (z.B. Wasserstoff) und das Oxidationsmittel (z.B. O_2) strömen der Zelle zu, das Reaktionsprodukt (H_2O) strömt aus der Zelle ab. Die Reaktion erfolgt unter isotherm, isobaren Bedingungen. Aus der Zelle werden elektrische Energie und Wärme abgeführt, Abb. 12.7.2.

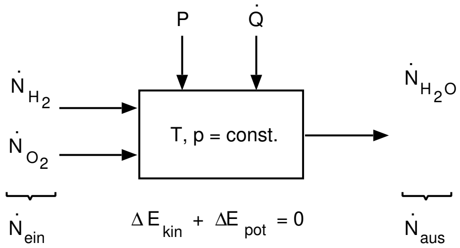


Abbildung 12.7.2: Brennstoffzelle als stationär durchströmter Kontrollraum.

Die Anwendung des 1. Hauptsatzes und der Entropiebilanz im <u>reversiblen</u> Grenzfall (${}_iS = 0$) ergeben:

$$\dot{Q} + P_{el} = \dot{N}_{aus}\overline{H}_{aus} - \dot{N}_{ein}\overline{H}_{ein} \tag{12.54}$$

$$\dot{N}_{aus}\overline{S}_{aus} = \dot{N}_{ein}\overline{S}_{ein} + \frac{\dot{Q}}{T} + \underbrace{{}_iS}_{=0} \tag{12.55}$$

$$\overline{H} = \sum H_i\, x_i \tag{12.56}$$

$$\overline{S} = \sum S_i\, x_i \tag{12.57}$$

Aus der Entropiebilanz folgt

$$\dot{Q} = T\dot{N}_{aus}\overline{S}_{aus} - T\dot{N}_{ein}\overline{S}_{ein}$$

Eingesetzt in den 1. HS ergibt sich

$$\begin{aligned} P_{el} &= \dot{N}_{aus}\overline{H}_{aus} - \dot{N}_{ein}\overline{H}_{ein} - T\dot{N}_{aus}\overline{S}_{aus} + T\dot{N}_{ein}\overline{S}_{ein} \\ &= \dot{N}_{aus}(\overline{H}_{aus} - T\overline{S}_{aus}) - \dot{N}_{ein}(\overline{H}_{ein} - T\overline{S}_{ein}) \\ &= \dot{N}_{aus}\left(\sum H_i\, x_i - T\sum S_i\, x_i\right)_{aus} - \dot{N}_{ein}\left(\sum H_i\, x_i - T\sum S_i\, x_i\right)_{ein} \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \dot{N}_{aus}\left(\sum_i (H_i - TS_i)x_i\right)_{aus} - \dot{N}_{ein}\left(\sum_i (H_i - TS_i)x_i\right)_{ein} \\
&= \dot{N}_{aus}\sum_{aus} \mu_i x_i - \dot{N}_{ein}\sum_{ein} \mu_i x_i
\end{aligned}
$$

Mit $\dot{N}x_i = \dot{N}_i$folgt

$$P_{el} = \sum_{aus} \mu_i \dot{N}_i - \sum_{ein} \mu_i \dot{N}_i$$

Unter Berücksichtigung der Festlegungen für chemische Reaktionen

$$
\begin{aligned}
dn_i &= \nu_i \, d\zeta \\
\text{bzw.} \quad \dot{N}_i &= \nu_i \dot{\zeta}
\end{aligned}
$$

und der der Vorzeichenkonvention für alle ν_i ($\nu_i > 0$ Produkte, $\nu_i < 0$ Edukte) folgt schließlich

$$P_{el} = \sum_k \mu_k \dot{N}_k = \dot{\zeta} \sum \mu_k \nu_k \tag{12.58}$$

$$\boxed{\frac{P_e l}{\dot{\zeta}} = \overline{L}_{FU} = \Delta_R G} \tag{12.59}$$

L_{FU} = ist die maximal gewinnbare Arbeit pro Mol Formelumsatz (FU), also bei reversibler Reaktionsführung.

Im Falle der Umsetzung von Wasserstoff ist somit $\Delta_R G$ bei vorgegebenen Werten von T und p

$$\mathrm{H_2} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} = \mathrm{H_2O}$$

$$\Delta_R G = \mu_{\mathrm{H_2O}}(p,T) - \mu_{\mathrm{H_2}}(p,T) - \frac{1}{2}\mu_{\mathrm{O_2}}(p,T)$$

Es ist offensichtlich, daß im Grenzfall einer reversiblen Reaktion Wärme abgeführt werden muß, also die Verbrennungsenthalpie (Heizwert) nicht vollständig in Arbeit umgesetzt werden kann. Der "thermodynamische Wirkungsgrad" einer Brennstoffzelle kann somit definiert werden:

$$\eta_{th,Br} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H} \tag{12.60}$$

Im Falle von Wasserstoff beträgt $\eta_{th,Br} = 83\%$!

Kapitel 13

Elektrolytlösungen und Phasengleichgewichte

13.1 Verallgemeinertes Gesetz von Henry für schwache Elektrolyte

Erinnerung: Das verallgemeinerte Gesetz von Henry lautet

$$\begin{aligned} p_i &= \gamma_i^r \, H_{px} \, x_i \qquad \text{bzw.} \\ p_i &= \gamma_{ci}^r \, H_{pc} \, c_i \end{aligned}$$

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 $\mathrm{SO_2 - H_2O}$, Abbildung 13.1.1

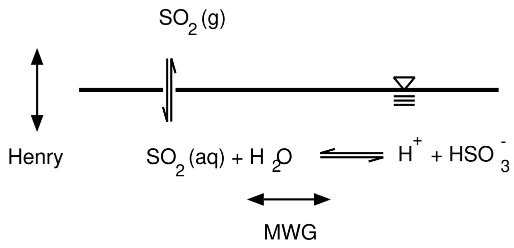


Abbildung 13.1.1: Phasengleichgewicht und überlagertes chemisches Gleichgewicht beim System $\mathrm{SO_2 - H_2O}$

Henrysches Gesetz:

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma_{c,\mathrm{SO_2}}^r \, c_{\mathrm{SO_2}} \, H_{pc} \tag{13.1}$$

Für das chemische Gleichgewicht 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.

$$\frac{1}{a_{\mathrm{H_2O}}} \frac{c_{\mathrm{H^+}}\, c_{\mathrm{HSO_3^-}}}{c^L_{\mathrm{SO_2}}} \frac{\gamma^r_{c,\mathrm{HSO_3^-}}\, \gamma^r_{c,\mathrm{H^+}}}{\gamma^r_{c,\mathrm{SO_2}}} = K(T,p) \tag{13.2}$$

Die Druckabhängigkeit von K(p,T) ist vernachlässigbar $\rightarrow$ K(T).

Nach Raabe, Harris (J. Chem. Ing. Data 8,3 (1963) 333) gilt:

$$H_{pc,\mathrm{SO_2}} = \exp\left(9,3795 - \frac{2851,1}{T}\right) \qquad \text{in } \frac{\mathrm{atm\ l}}{\mathrm{mol}} \tag{13.3}$$

$$K(T) = \exp\left(\frac{1972,5}{T} - 10,967\right) \qquad \text{in } \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{l}} \tag{13.4}$$

Die Größen H_{pc} und K(T) wurden aus Meßwerten bestimmt. $\mathrm{SO_2}$ löst sich nur in geringen Mengen in Wasser. Es gilt daher in guter Näherung:

$$\left.\begin{aligned} \gamma^r_{ci} &\approx 1 \\ a_{\mathrm{H_2O}} &\approx 1 \end{aligned}\right\} \text{ Näherung}$$

Für [i] und c^L_i können gleiche Zahlenwerte verwendet werden.

Aus (13.2) folgt damit:

$$\frac{[\mathrm{HSO_3^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{SO_2}]} = K(T) \tag{13.5}$$

Außerdem gilt die Elektroneutralitätsbedingung

$$[\mathrm{H^+}] = [\mathrm{HSO_3^-}] \tag{13.6}$$

$$\frac{[HSO_3^-]^2}{[\mathrm{SO_2}]} = K(T) \quad \rightarrow [HSO_3^-] = \sqrt{K\,[SO_2]}$$

$$c^L_{\mathrm{SO_2},ges} = [\mathrm{SO_2}] + [\mathrm{HSO_3^-}]$$

$$p_{\mathrm{SO_2}} = H_{pc}\,[SO_2] = H_{pc}\,\left(c^L_{\mathrm{SO_2},ges} - [\mathrm{HSO_3^-}]\right)$$

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:

$$\boxed{p_{\mathrm{SO_2}} = H_{pc}\, c^L_{\mathrm{SO_2},ges}\, F_D} \tag{13.7}$$

$$F_D = \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{[\mathrm{SO_2}]}{K}}}\right) \quad \underline{\text{Dissoziationsfaktor}} \quad (0 < F_D > 1) \tag{13.8}$$

bzw. mit $[\mathrm{SO_2}] = \frac{\mathrm{p_{SO_2}}}{\mathrm{H_{pc}}}$:

$$\boxed{F_D = \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{p_{\mathrm{SO_2}}}{K\, H_{pc}}}}\right)} \tag{13.9}$$

Die Gleichungen (13.8) und (13.9) sind verallgemeinerungsfähig für alle Dissoziationsreaktionen, die wie folgt ablaufen:

$$\mathrm{A} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{B^-} + \mathrm{S^+}$$

$$\boxed{\begin{aligned} p_{\mathrm{A}} &= \gamma^r_{c,\mathrm{A}}\, H_{pc}\, F_D\, c^L_{\mathrm{A},ges} \\ F_D &= \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{p_{\mathrm{A}}}{K^*\, H_{pc}\, \gamma^r_{c,A}}}}\right) \end{aligned}} \tag{13.10}$$

$$K^* = K(T)\, \frac{a_{\mathrm{H_2O}}\, \gamma^r_{c,\mathrm{A}}}{\gamma^r_{c,\mathrm{B^-}}\, \gamma^r_{c,\mathrm{S^+}}} \tag{13.11}$$

Beispiele hierfür sind die Reaktionen:

$$\mathrm{NH_3} + \mathrm{H_2O} \quad \rightleftharpoons \quad \mathrm{NH_4^+} + \mathrm{OH^-}$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$

Unter Normalbedingungen ist auch bei diesen Reaktionen zulässig $\gamma_{ci}^r \approx 1$ und $a_{H_2O} \approx 1$ zu setzen.

Es gibt allerdings auch andere Dissozoationsreaktionen. Die Gleichungen sind häufig analog ableitbar, beispielsweise:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + Cl^- + OCl^-$$

Grenzfälle:

a) $K(T) \to 0$ bzw. $(K = 10^\infty)$
$F_D = 1$ nicht dissoziierende Moleküle

b) $K(T)$ endlich, $p_{SO_2} \to 0 \Rightarrow [SO_2] \to 0$
unendliche Verdünnung $F_D \to 0$, d.h. bei $c_i \to 0$ liegt eine nahezu vollständige Dissoziation vor.

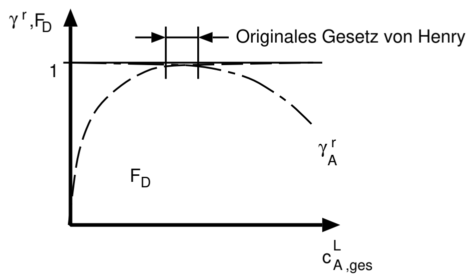


Abbildung 13.1.2: Gültigkeitsbereich des originalen Gesetzes von Henry

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 $p_{rmSO_2} = 1\,bar$ $F_D < 1$ ist. Bei den dann vorliegenden Flüssigkeitskonzentrationen ist aber $\gamma_{SO_2}^r \neq 1$

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 13.1.3 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 λ: Gaslöslichkeit bei $1\ bar$ ($\lambda\ [\frac{cm^3_N}{g\,bar}]$).

Es gilt $\frac{1}{\lambda} = H_{p\rho}$ nur bei $\gamma_c^r = 1$ 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 λ 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; $H_{px} = \gamma^{\infty}\,p_{ois}$
4) Brian, Vivian, Piazzo Chem. Eng. Science 21 (1966) 551
5) Rabe, Harris J. Chem. Eng. Data 8, 3 (1963) 333

Abbildung 13.1.3: 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

$$\mu_i = \mu_{c,i}^{\infty}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln a_{c,i}^r$$

Die Größe $\mu_{c,i}^{\infty}$ kann geschrieben werden als:

$$\begin{aligned}\mu_{c,i}^{\infty}(p,T) &= \mu_{oi}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{\gamma_i^{\infty}}{c^{\infty}} \\ &= \underbrace{\mu_{oi}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln \gamma_i^{\infty}}_{\mu_i^{\infty}(p,T) \text{ nach (8.33)}} - \mathbf{R}T \, \ln c^{\infty}\end{aligned}$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^{\infty}(p,T) + \mathbf{R}T \, \ln \frac{a_{c,i}^r}{c^{\infty}}} \tag{13.12}$$

Dies ist nun eine Darstellung mit einem dimensionslosen Argument des Logarithmus. Auf dieser Basis lautet das MWG wie folgt:

$$K'(p,T) = \prod \frac{\left(a_{c,i}^r\right)^{\nu_i}}{\left(c^{\infty}\right)^{\Delta\nu}} \tag{13.13}$$

Bei Vernachlässigung der Druckabhängigkeit folgt:

$$K(T) = K'(T)\left(c^{\infty}\right)^{\Delta\nu} = \prod \left(a_{c,i}^r\right)^{\nu_i} \tag{13.14}$$

$$\text{mit } c^{\infty} = c_1$$

Eine ähnliche Vorgehensweise gilt auch für die Molalität.

$$K(T) = \prod \left(a_{\tilde{m},i}^r\right)^{\nu_i} \tag{13.15}$$

Ein weiteres Beispiel für eine zweckmäßige Definition einer Gleichgewichtskonstante:

$$\mathrm{NO} + \mathrm{Fe(II)NTA} \rightleftharpoons \mathrm{Fe(II)NTA} \cdot \mathrm{NO}$$

NTA → Nitrilo-Triacetic-Acid (Chelatkomplex)

In verdünnter wässsriger Lösung gilt $\gamma^r \approx 1$

$$K(T) = \frac{c^L_{\mathrm{Fe\,NTA \cdot NO}}}{c^L_{\mathrm{Fe\,NTA}}\ c_{\mathrm{NO}}} \qquad \left[\frac{l}{mol}\right]$$

Henry: $c_{\mathrm{NO}} = \frac{p_{\mathrm{NO}}}{H_{pc}}$

$$K'_p(T) = \frac{K(T)}{H_{pc}} = \frac{c^L_{\mathrm{Fe\,NTA \cdot NO}}}{c^L_{\mathrm{Fe\,NTA}}\ p_{\mathrm{NO}}} \tag{13.16}$$

$$K'_p(T) \qquad [bar^{-1}]$$

Der Vorteil diser 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.

13.2 Aktivitätskoeffizienten in 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 <u>Elektroneutralität</u>:

$$\sum_i \tilde{m}_i\, z_i = 0$$

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:

$$\boxed{\sum_+ z_+ \tilde{m}_+ = -\sum_- z_- \tilde{m}_-} \tag{13.17}$$

Für die Aktivitäten der einzelnen Spezies gelten folgende Ansätze:

- Wasser:

$$a_1 = x_1\,\gamma_1 \tag{13.18}$$

- Ionen/gelöste Moleküle:

$$a_i = \tilde{m}_i \, \gamma^r_{m,i} \tag{13.19}$$

Aktivitätskoeffizienten bzw. Aktivitäten von Ionen sind immer rationelle oder praktische Aktivitätskoeffizienten bzw. Aktivitäten, haben also als Bezugszustand die ideal verdünnte Lösung .

In der Literatur schreibt man daher für $\gamma^r_{m,i}$ nur $\underline{\underline{\gamma_i}}$ bzw. auch oft γ_i^m. Ebenso schreibt man für a_i^r 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 γ_i^r auf, z.B.

$$\mathrm{AB} \rightleftharpoons \nu_+ \mathrm{A}^+ + \nu_- \mathrm{B}^-$$

MWG: $\prod a_i^{\nu_i} = K(p,T)$

$$\frac{a_{\mathrm{A}^+}^{\nu_+} \, a_{\mathrm{B}^-}^{\nu_-}}{a_{\mathrm{AB}}} = K(p,T)$$

bzw.

$$\frac{(\tilde{m}_{\mathrm{A}^+})^{\nu_+} \, (\tilde{m}_{\mathrm{B}^-})^{\nu_-}}{\tilde{m}_{\mathrm{AB}}} \, \frac{\left(\gamma^r_{\mathrm{A}^+}\right)^{\nu_+} \, \left(\gamma^r_{\mathrm{B}^-}\right)^{\nu_-}}{\gamma^r_{\mathrm{AB}}} = K(p,T)$$

Somit ist nun das Produkt $\left(\gamma^r_{\mathrm{A}^+}\right)^{\nu_+} \, \left(\gamma^r_{\mathrm{B}^-}\right)^{\nu_-}$ experimentell bestimmbar.

Daher definiert man einen mittleren Aktivitätskoeffizienten, bzw. mittlere Ionenaktivitäten:

$$a_{\mathrm{A}^+}^{\nu_+} \, a_{\mathrm{B}^-}^{\nu_-} = (a_\pm)^{\nu_+ + \nu_-} \tag{13.20}$$

$$(\gamma^r_{\mathrm{A}^+})^{\nu_+} \, (\gamma^r_{\mathrm{B}^-})^{\nu_-} = \left(\gamma^r_\pm\right)^{\nu_+ + \nu_-} \tag{13.21}$$

Den Größen γ_+, γ_- 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:

$$a^{Ionen}_{\mathrm{NaCl}} = a_{\mathrm{Na}^+} \, a_{\mathrm{Cl}^-} = \tilde{m}_{\mathrm{Na}^+} \, \gamma^r_\pm \quad \tilde{m}_{\mathrm{Cl}^-} \, \gamma^r_\pm$$

Elektroneutralität: $\tilde{m}_{\mathrm{Na}^+} = \tilde{m}_{\mathrm{Cl}^-}$

$$a^{Ionen}_{\mathrm{NaCl}} = \tilde{m}_i^2 \, \gamma_\pm^2 \qquad \text{i = Spezies Ionen}$$

Lewis und Randall fanden empirisch für Ionen folgenden Sachverhalt:

Zwischenionische WW beeinflussen γ_i^r, hierfür ist vor allem die Ladung der Ionen entscheidend.

Einführung der Ionenstärke (auf Molalität bezogen!):

$$\boxed{I_m = \frac{1}{2} \sum \tilde{m}_i \, z_i^2} \qquad (13.22)$$

Empirischer Befund: mittlere Aktivitätskoeffizienten $\gamma_\pm$ in verdünnten Lösungen derselben Ionenstärke sind gleich groß.

$$- \ln \gamma_\pm \sim z_+ \, z_- \, \sqrt{I_m} \qquad (13.23)$$

Dieser Zusammenhang wird durch die Debye-Hückel-Theorie bestätigt.

Ausgangspunkt:

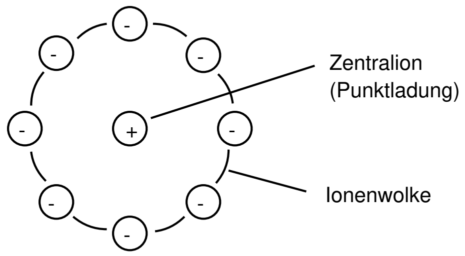


Abbildung 13.2.1: Modellvorstellung der Debye-Hückel-Theorie

Die Debye-Hückel-Theorie modelliert 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 $I_m < 0,005 \; mol/kg$.

$$- \ln \gamma_\pm = A_o \mid z_+ \, z_- \mid \sqrt{I_m} \qquad (13.24)$$

$$A_o = \text{Debye-Hückel-Konstante}$$

$$A_o = \left(\frac{2\,\pi\,N_A\,\rho_o}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e^3}{(k\,T\,D)^{3/2}}$$

mit:

N_A	$=$	Avogadro-Zahl $6 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}$
ρ	$=$	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 $A_o = \frac{0{,}5108}{\log e}$ $\Rightarrow \underline{A_o = 1,176\,kg^{1/2}\,mol^{-1/2}}$.

Anmerkung: In der Literatur benutzt man oft auch den Zehnerlogarithmus:

$$-\log_{10}\,\gamma_\pm = A'_o\ \mid z_+\,z_-\mid\ \sqrt{I_m} \tag{13.25}$$

wobei $A'_o = 0,5108\,kg^{1/2}\,mol^{-1/2}$

Die Gleichungen (13.24) bzw. (13.25) lassen sich auch allgemein pro Ionenspezies i schreiben.

$$-\log_{10}\,\gamma_i = A'_o\,z_i^2\,\sqrt{I_m} \tag{13.26}$$

mit i = Ionenspezies, z.B. γ_+, γ_-

Im Folgenden wird der Nachweis geführt, daß beide Gleichungen ((13.25) und (13.26)) identisch sind:
Wir benutzen hierzu die Definitionsgleichung (13.21) und führen die Abkürzungen $\nu_+ = x$ und $\nu_- = y$ ein.

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^x\,\gamma_-^y\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

$$\log\gamma_\pm = \frac{1}{x+y}\,\log\,\left(\gamma_+^x\,\gamma_-^y\right) = \frac{1}{x+y}\left[x\,\log\,\gamma_+ + y\,\log\,\gamma_-\right]$$

Einsetzen von (13.26) ergibt

$$\log\,\gamma_\pm = \frac{c}{x+y}\,\sqrt{I_m}\,\left(xz_+^2 + yz_-^2\right)$$

Elektroneutralität:

$$\begin{aligned} xz_+ + yz_- &= 0 \\ \text{bzw.}\quad xz_+^2 + yz_-z_+ &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} xz_+z_- + yz_-^2 &= 0 \\ \text{Addition:}\quad xz_+^2 + yz_-^2 &= -z_+z_-(x+y) \end{aligned}$$

Einsetzen in $\log \gamma_\pm$ ergibt

$$\log \gamma_\pm = -c\; z_+z_- \;\sqrt{I_m} = -A'_o \mid z_+z_- \mid \sqrt{I_m}$$

Somit folgt: Mit der Definition (13.21) des mittleren Aktivitätskoeffizienten sind die Gleichungen (13.26) und (13.25) identisch.

Beispiel: Wir betrachten eine verdünnte $CaCl_2$-Lösung mit $I_m = 0,01$ und benutzen zunächst die DH-Gleichungen nach (13.25).

$$\begin{aligned} -\log_{10}\,\gamma_\pm &= 0,51 \mid z - +z_- \mid \sqrt{I_m} \\ &= 0,51 \mid 2\,(-1) \mid \sqrt{I_m} \\ \rightarrow \gamma_\pm &= 0,79 \end{aligned}$$

Alternativ dazu benutzen wir Gleichung (13.26):

$$-\log_{10}\,\gamma_i = 0,51\,z_i^2\,\sqrt{I_m}$$

Für $i = \mathrm{Ca}^{++}$ und $i = \mathrm{Cl}^-$ 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 (13.21) 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) würde unter Berücksichtigung der Ionengröße r_i erweitert:

$$-\ln\,\gamma_\pm = \frac{A_o \mid z - +z_- \mid \sqrt{I_m}}{1 + B_m\,r_i\,sqrtI_m} \tag{13.27}$$

$$B_m = \left(\frac{8\,\pi\,N_A\,\rho_o}{1000}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{e}{(k\,T\,D)^{1/2}}$$

Verschiedene weitere Modifikationen der erweiterten DH-Theorie gelten für $I < 0,1\,mol/kg$, z.B. die Modifikation von Pitzer:

$$\ln\,\gamma_i = -A_o\,z_i^2\,\left[\frac{\sqrt{I_m}}{1+1,2\sqrt{I_m}} + \frac{1}{1,2}\,\ln\,(1+1,2\sqrt{I_m})\right] \tag{13.28}$$

Für konzentrierte Elektrolytlösungen sind die Gleichungen zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten wie folgt aufgebaut.

$$\ln\,\gamma_i = \underbrace{\mathsf{DH}\,(\sqrt{m})}_{1)} + \underbrace{Bm + Cm^2 + Dm^3}_{2)} \tag{13.29}$$

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 γ_i ionenunspezifisch!

Neben Werten für γ_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 (13.29).

$$\ln\,a_{a1} = M_1\,\{DH + \cdots\} \tag{13.30}$$

wobei

$$DH = \frac{2}{3}\,\frac{A_o\,I_m\,\sqrt{I_m}}{1+1,2\,\sqrt{I_m}}$$

Die bisher betrachteten Gleichungen zur Berechnung von γ_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

13.3 Phasengleichgewichte starker Elektrolyte

13.3.1 Das SO_2 / Sulfit /Bisulfitsystem

Die Absorption von SO_2 in Natronlauge verläuft bei ausreichendem Laugeüberschuß z.B. bei $pH > 10$ über folgende Summenreaktion:

$$\mathrm{SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O}$$

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.

$$\mathrm{SO_2 + 2H_2O + Na_2SO_3 \rightarrow NaHSO_3}$$

$NaHSO_3$: Hydrogensulfit / Bisulfit

Diese Reaktionen spielen insbesondere bei der Rauchgasreinigung eine wichtige Rolle , beispielsweise beim sog. Wellmann-Lord-Verfahren, das nach folgendem Schema abläuft:

$$\mathrm{SO_2 + H_2O + Na_2SO_3} \xrightleftharpoons[\substack{\text{Regeneration bei } 100^{\circ}\text{C} \\ \text{(Desorption in Eindampfanlage)}}]{\text{Absorption bei } 50^{\circ}\text{C}} \mathrm{2\ NaHSO_3}$$

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 13.1 um die Überlagerung von Phasengleichgewichten und chemischen Gleichgewichten, Abb. 13.3.1.

Bei der Absorption von SO_2 in wässrigen Sulfit/Bisulfit-Lösungen laufen real folgende Einzelreaktionen ab:

0) $\mathrm{SO_2}(g) \rightarrow \mathrm{SO_2}(aq)$ phys. Lösung

1) $\mathrm{SO_2}(aq) + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{HSO_3^-} + \mathrm{H^+}$

2) $\mathrm{HSO_3^-} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{SO_3^{--}}$

Henrysches Gesetz:

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, H_{pc}\, c_{\mathrm{SO_2}} \tag{13.31}$$

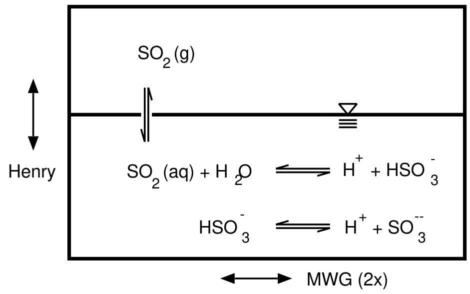


Abbildung 13.3.1: Absorption von SO_2 in Sulfit/Bisulfitlösungen

bzw. mit $\tilde{m}_{\mathrm{SO_2}} \equiv [\mathrm{SO_2}]$

$$p_{\mathrm{SO_2}} = \gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\, H_{p\tilde{m}}\, [\mathrm{SO_2}] \tag{13.32}$$

Es ist zu beachten, daß $[\mathrm{SO_2}]$ die Molalität des in <u>molekularer</u> Form in der Flüssigkeit vorliegenden $\mathrm{SO_2}$ bedeutet.

Massenwirkungsgesetz für die Reaktionen 1) und 2):

$$\frac{[\mathrm{HSO_3^-}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{SO_2}]}\,\frac{\gamma^r_{\mathrm{HSO_3^-}}\,\gamma^r_{\mathrm{H^+}}}{\gamma^r_{\mathrm{SO_2}}\,a_{\mathrm{H_2O}}} = K_1(p,T) \tag{13.33}$$

$$\frac{[\mathrm{SO_3^{--}}][\mathrm{H^+}]}{[\mathrm{HSO_3^-}]}\,\frac{\gamma^r_{\mathrm{SO_3^{--}}}\,\gamma^r_{\mathrm{H^+}}}{\gamma^r_{\mathrm{HSO_3^-}}} = K_2(p,T) \tag{13.34}$$

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:

$$[\mathrm{SO_3^{--}}] = \mathrm{K}_2^*\,\frac{[\mathrm{HSO_3^-}]}{[\mathrm{H^+}]} = \mathrm{K}_2^*\,\mathrm{K}_1^*\frac{[\mathrm{SO_2}]}{[\mathrm{H^+}]^2}$$

mit:

$$[\mathrm{HSO_3^-}] = \mathrm{K}_1^*\,\frac{[\mathrm{SO_2}]}{[\mathrm{H^+}]}$$

Prinzip der Elektroneutralität (Ladungsbilanz):

$$[\mathrm{H}^+] + [\mathrm{Na}^+] = [\mathrm{HSO}_3^-] + 2[\mathrm{SO}_3^{--}] + [\mathrm{OH}^-] \tag{13.35}$$

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:

$$\boxed{p_{\mathrm{SO}_2} = \gamma^r_{\mathrm{SO}_2}\, H_{p\tilde{m}_{\mathrm{SO}_2}}\, \frac{[\mathrm{H}^+]^2\,([\mathrm{H}^+] + [\mathrm{Na}^+] - [\mathrm{OH}^-])}{K_1^*\,[\mathrm{H}^+] + 2\mathrm{K}_1^*\,\mathrm{K}_2^*}} \tag{13.36}$$

Gleichung (13.36) 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:

$$pH = -\log\left(\gamma^r_{\mathrm{H}+}\,[\mathrm{H}^+]\right) \tag{13.37}$$

$$[\mathrm{H}^+] = 10^{-\mathrm{pH}}\,\frac{1}{\gamma^{\mathrm{r}}_{\mathrm{H}+}}$$

$$\frac{[\mathrm{SO}_3^{--}]}{[\mathrm{HSO}_3^-]} = K_2\,\gamma^r_{\mathrm{H}+}\,10^{pH}$$

Werte für K_1, K_2 und γ^r können aus folgenden Tabellen entnommen werden. Henry-Koeffizienten sind nach Gleichung (13.3) 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: $\mathrm{Na}^+ = 1\,mol/l$, $60\ ^oC$

$\mathrm{SO}_3^{--}/\mathrm{HSO}_3^-$	$[\mathrm{H}^+]$	pH	p_{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 SO_2-Partialdruck stark zunimmt. Im Berecih pH = 5 - 7 ist dahingegen 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.

13.3.2 Das CO_2/Carbonat/Bicarbonatsystem

Die Reaktionsgleichungen des CO_2/Carbonat/Bicarbonatsystems sind vollkommen analog zu den in Kapitel 16.4.1 dargestellten Gleichungen:

0) $\mathrm{CO}_2(g) \rightarrow \mathrm{CO}_2(aq)$

1) $\mathrm{CO}_2(aq) + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{HCO}_3^-$

2) $\mathrm{HCO}_3^- \rightleftharpoons \mathrm{H}^+ + \mathrm{CO}_3^{--}$

Dies führt zu einer der Gleichung (13.36) analogen Gleichung zur Berechnung des Partialdruckes p_{CO_2}.

$$p_{\mathrm{CO}_2} = \gamma^r_{\mathrm{CO}_2}\, H_{p\tilde{m}_{\mathrm{CO}_2}} \frac{[\mathrm{H}^+]^2\,([\mathrm{H}^+] + [\mathrm{Na}^+] - [\mathrm{OH}^-])}{K_1^*\,[\mathrm{H}^+] + 2\mathrm{K}_1^*\,\mathrm{K}_2^*}$$

Mit

$$\frac{[\mathrm{CO}_3^{--}]}{[\mathrm{HCO}_3^-]} = 10^{(\log K_2^* \gamma^r_{\mathrm{H}+} + pH)}$$

und den Werten der folgenden Tabelle für K_1, K_2 und γ^r kann man 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 $\rightarrow$ siehe Kap. 13.3.1

Aktivitätskoeffizienten einer 1-molaren Lösung ($\mathrm{Na}^+ = 1\ mol/kg$) bei $60\,^oC$ nach Kümmel et al. $\rightarrow$ siehe Kap. 13.3.1.

Ion	$\mathrm{CO_2}$	$\mathrm{HCO_3^-}$	$\mathrm{CO_3^{--}}$
$\gamma^r_{m\,i}$	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	$p_{\mathrm{CO_2}}\quad [mbar]$
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.