

# Was schon behandelt wurde:

- **1. Hauptsatz**
- **2. Hauptsatz**
- **Enthalpie-Änderungen**  $\Delta_r H$
- **Entropie-Änderungen**  $\Delta_r S$
- **Arbeit, maximale (Nicht Volumen)**  $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$$

Gleichgewicht:  $\Delta_r G = 0$

Spontane Prozesse:  $\Delta_r G < 0$

**$\Delta G$  (bzw.  $\Delta_r G$ ) ist ein Mass für die totale Entropieänderung, wenn eine chemische Reaktion abläuft.**

$\Delta_f G/\text{kJmol}^{-1}$



$$\Delta_r G^\circ = -474.26 \text{ kJmol}^{-1}$$

0

2 H<sub>2</sub>(g)   O<sub>2</sub>(g)

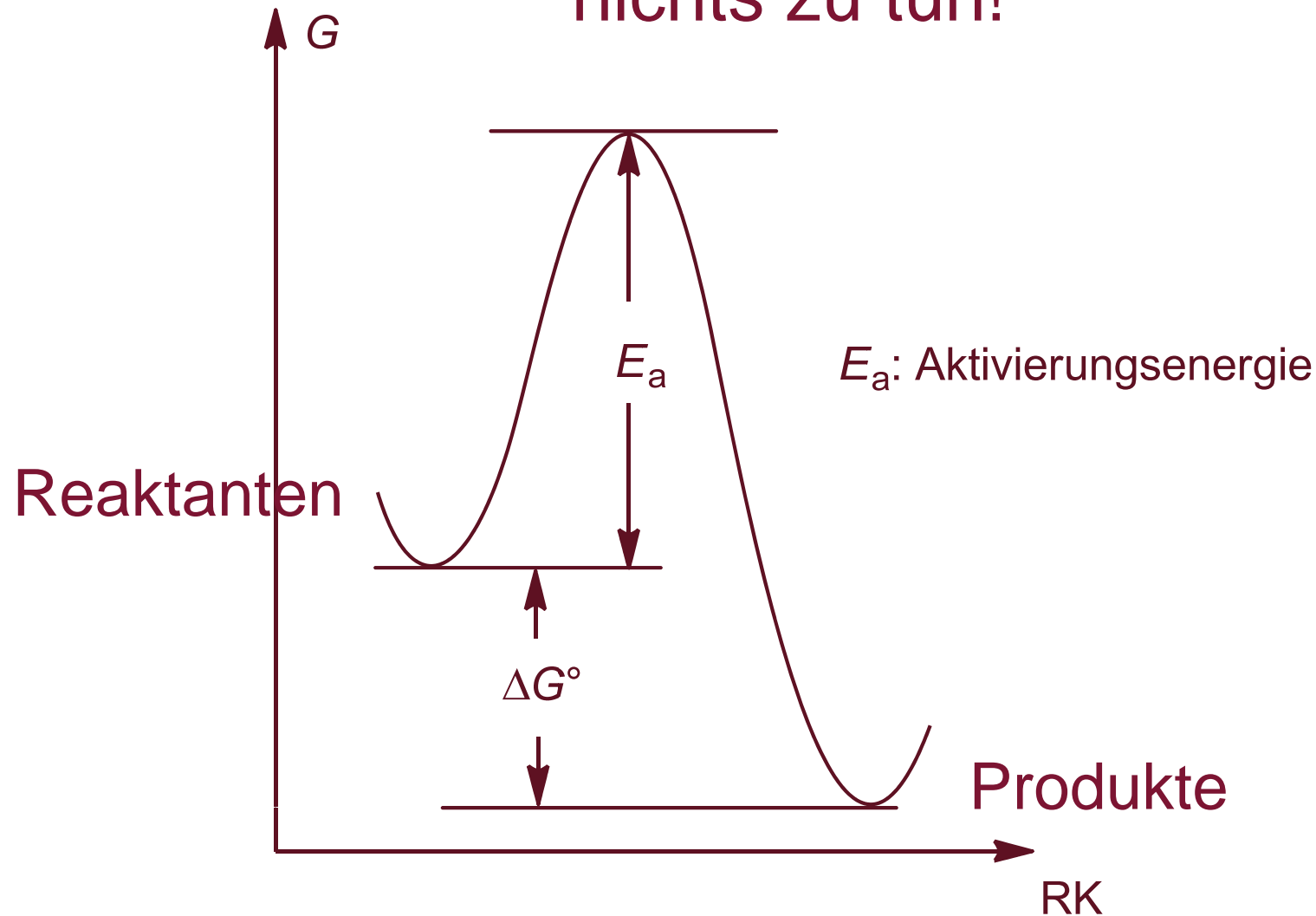
Das System leistet Arbeit und verliert diese Energie ( $\Delta_r G^\circ < 0$ ).

Solche Prozesse heissen **spontan**

-474

2 H<sub>2</sub>O(l)

„Spontan“ ist **kein** kinetischer Begriff und hat mit Geschwindigkeit einer Reaktion nichts zu tun!



$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T) = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}}H_{\text{J}}^{\circ}(T) = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \cdot \Delta_{\text{f}}H_{\text{J}}^{\circ}(T)$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T) = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}}G_{\text{J}}^{\circ}(T) = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \cdot \Delta_{\text{f}}G_{\text{J}}^{\circ}(T)$$

$$\Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T) = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}}S_{\text{J}}^{\circ}(T)$$

# Atmung



$\Delta_f G^\circ /$	-904	0	-394.36	-237.13
$\text{kJmol}^{-1}$				

# Methan-Bildung



$\Delta_f G_J^\circ /$ $\text{kJmol}^{-1}$	-904	-394.36	-50.72
---	------	---------	--------

## Heute:

- Temperaturabhängigkeiten von  $\Delta_r G^\circ$  und  $\Delta_r H^\circ$
- Das chemische Potenzial
- Gleichgewichte

# Abhängigkeiten der Gibbsenergie

- Druckabhängigkeit
- Temperaturabhängigkeit
- Abhängigkeit von der Zusammensetzung

$$G = G(p, T, n) = G(p, T, \xi)$$

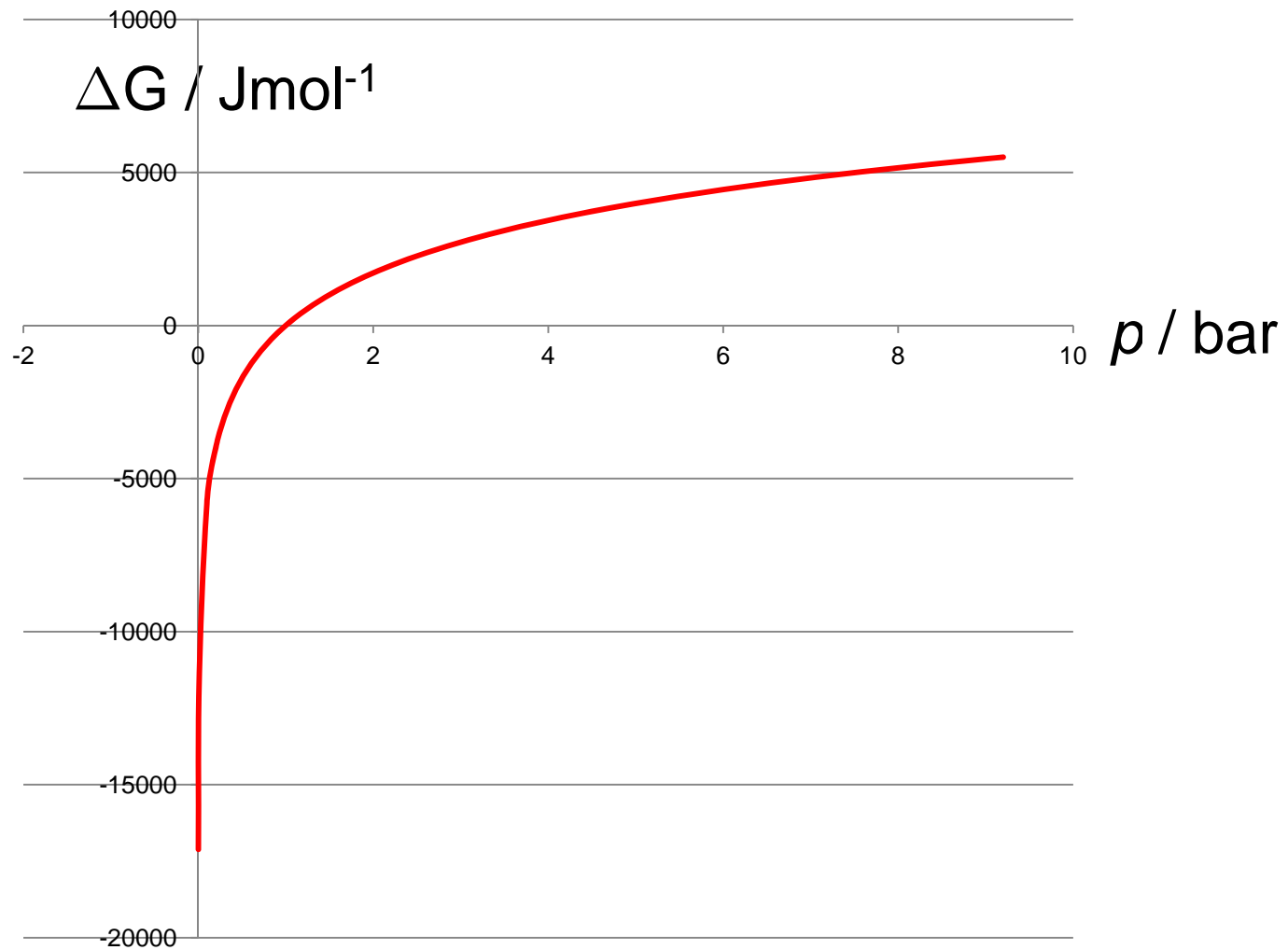
# Abhängigkeiten der Gibbsenergie

## a) Druckabhängigkeit

Diese ist bei Flüssigkeiten und bei Festkörpern irrelevant.

Sie ist nur bei Gasen von Bedeutung!  
(S. 8-8 und 8-9)

$$\Delta G = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}$$



# Abhängigkeiten der Gibbsenergie

## b) Temperaturabhängigkeit

Sie ist wesentlich wichtiger als die Druckabhängigkeit!

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

Gl. 8-21  
und S. A-12

# Temperaturabhängigkeit von Standard-Reaktionsgibbsenergie und Standard-Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r G^\circ(T_2) = \Delta_r G^\circ(T_1) - \Delta_r S^\circ \cdot (T_2 - T_1)$$

(Gl. 8-31)

analog:

$$\Delta_r H^\circ(T_2) = \Delta_r H^\circ(T_1) + \Delta_r C_p^\circ \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\Delta_r C_p^\circ = \sum_{J=A}^N \nu_J \cdot C_{p,m,J}^\circ \quad (\text{Gl. 6-33})$$

(Gl. 6-34)

## c) Abhängigkeit von der Zusammensetzung

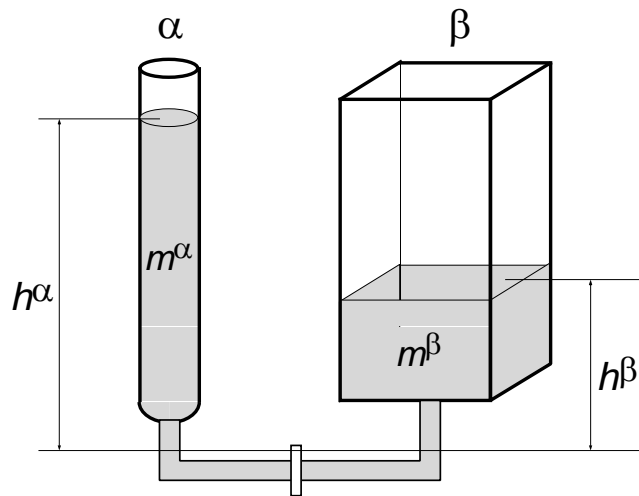
$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right) := \mu_B \quad \text{Chemisches Potenzial der Substanz B}$$

# Potenziale

- Chemie: chemisches Potenzial  
 $\mu = \text{Arbeit } (\mathbf{G}) \text{ pro Stoffmenge}$
- Elektrizität elektrisches Potenzial  
 $U = \text{Arbeit pro Ladung}$
- Statik hydrostatisches Potenzial  
 $P = \text{Arbeit pro Masse}$

# Hydrostatisches Potenzial

Unabhängige Systeme



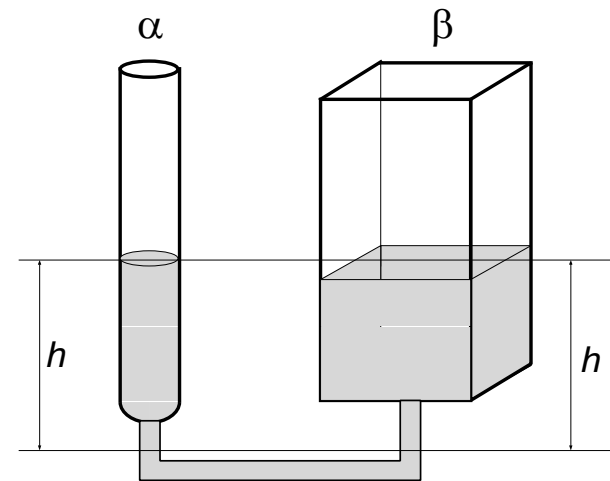
potenzielle Energie (Arbeit):

$$W^\alpha = m^\alpha \cdot g \cdot h^\alpha \quad W^\beta = m^\beta \cdot g \cdot h^\beta$$

hydrostatische Potenziale:

$$\frac{W^\alpha}{m^\alpha} = g \cdot h^\alpha \quad \frac{W^\beta}{m^\beta} = g \cdot h^\beta$$

System im Gleichgewicht

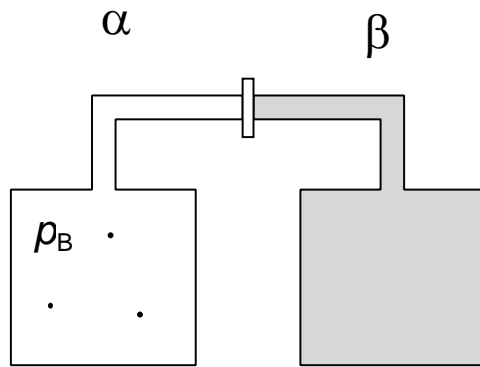


$$W = m \cdot g \cdot h = (m^\alpha + m^\beta) \cdot g \cdot h < W^\alpha + W^\beta$$

$$\frac{W}{m} = g \cdot h$$

# Chemisches Potenzial

## Unabhängige Systeme



Gibbs-Energie:

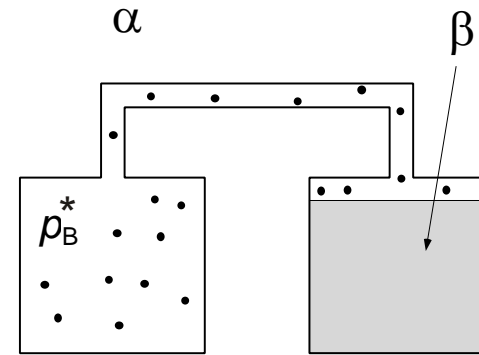
$$G^\alpha = n_B^\alpha \cdot \mu_B^\alpha \quad G^\beta = n_B^\beta \cdot \mu_B^\beta$$

chemisches Potenzial:

$$\frac{G^\alpha}{n_B^\alpha} = \mu_B^\alpha \quad \frac{G^\beta}{n_B^\beta} = \mu_B^\beta$$

$$\mu_B^\alpha \neq \mu_B^\beta$$

## System im Gleichgewicht



$$G = n_B \cdot \mu_B = (n_B^\alpha + n_B^\beta) \cdot \mu_B < G^\alpha + G^\beta$$

$$\frac{G}{n_B} = \mu_B$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B$$

Idee:

Man kann jeder Spezies B einen Energieinhalt pro Stoffmenge zuordnen. Diese Grösse heisst **chemisches Potenzial** des Stoffes B ( $\mu_B$ ).

**Das chemische Potenzial von B  
–  $\mu_B$  – gibt an, um wie viel sich die  
Gibbsenergie eines Systems ändert,  
wenn man ihm eine infinitesimale  
Menge des Stoffes B zufügt.**

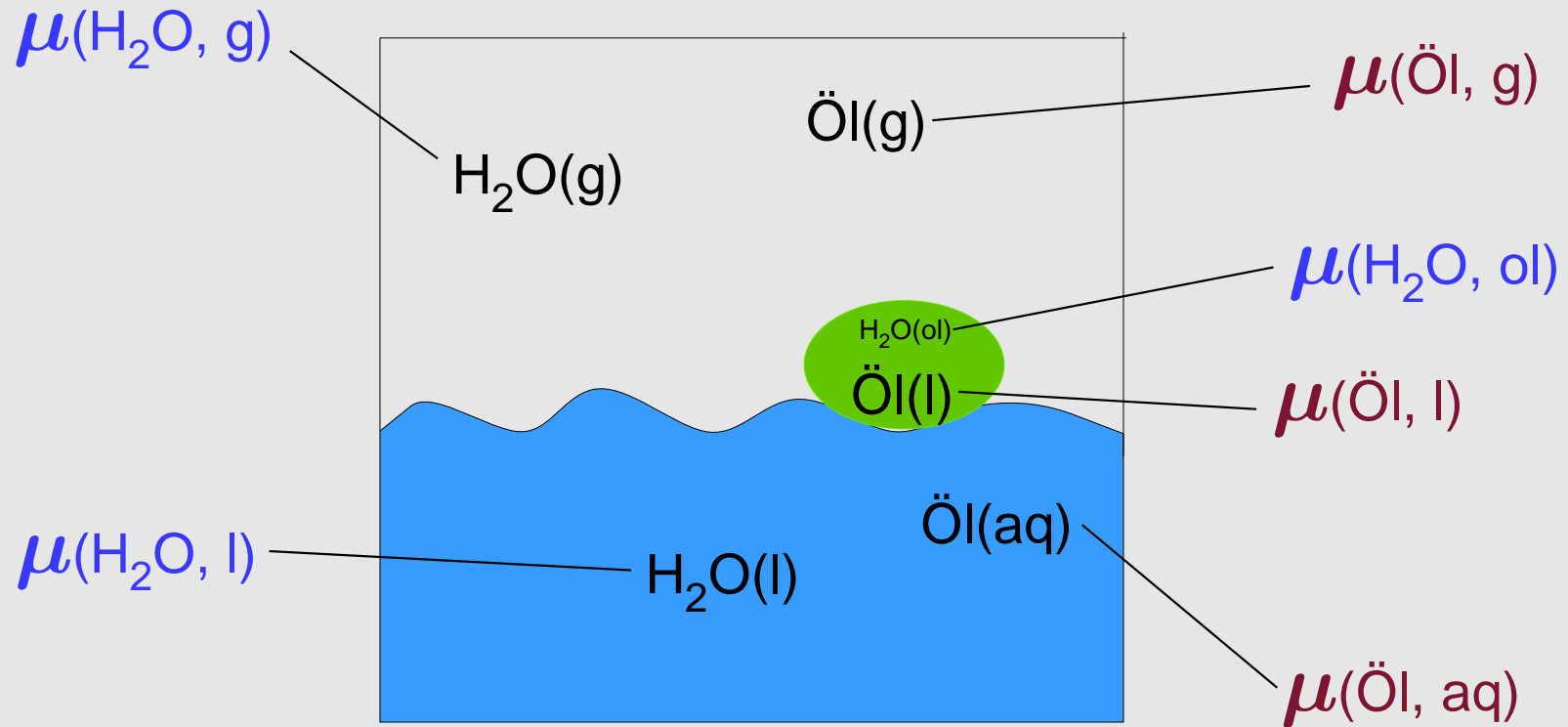
# Eigenschaft von $\mu_B$

Im **Gleichgewicht** sind die chemischen Potenziale einer Spezies in allen Phasen gleich.

S. 9-7

# Im Gleichgewicht gilt:

Einzelstoff	Gesamtsystem
Das chemische Potenzial jedes Stoffes B	Die Gibbsenergie des Gesamtsystems
$\mu_B$	$G$
ist überall im System gleich gross.	ist dann minimal.



Im Gleichgewicht gilt:  $\mu(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \mu(\text{H}_2\text{O}, \text{ol})$

und  $\mu(\ddot{\text{O}}\text{l}, \text{l}) = \mu(\ddot{\text{O}}\text{l}, \text{g}) = \mu(\ddot{\text{O}}\text{l}, \text{aq})$

# Chemische Potenziale

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \cdot \ln a_B$$

(Gl. 9–11)

↙  
„Nicht Standard“  
Bedingungen

↑  
Standardbedingungen

↑  
Korrekturterm

$a_B$  : **Aktivität des Stoffes B**

# Konventionen für die Aktivität in idealen Systemen

$$a_B = \left\{ \begin{array}{l} \frac{p_B}{p^\circ} := p_B^\bullet \quad \text{ideale Gase B} \\ x_B^* = 1 \quad \text{reine Festkörper} \\ \quad \quad \quad \text{und reine Flüssig-} \\ \quad \quad \quad \text{keiten B} \\ \frac{c_B}{c^\circ} := c_B^\bullet \quad \text{gelöste Spezies B} \\ \quad \quad \quad \text{stark verdünnt} \end{array} \right.$$

# Konventionen für die Aktivität in idealen Systemen

$$a_B = \frac{c_B}{c^\circ} ::= c_B^\bullet$$

gelöste Spezies B  
stark verdünnt

**Das Lösungsmittel wird als reiner Stoff betrachtet und hat damit die Aktivität 1.**

# Konventionen für die Aktivität in nicht-idealen Systemen

$$a_B = \begin{cases} \frac{f_B}{p^\circ} = \phi_B p_B^\circ & \text{nicht ideale Gase B} \\ \gamma_{x,B} \cdot x_B & \text{Festkörper B oder} \\ & \text{Flüssigkeit B in} \\ & \text{nicht idealer Mischung} \\ \gamma_{c,B} \cdot \frac{c_B}{c^\circ} = c_B^\circ & \text{gelöste Spezies B} \\ & \text{in nicht idealer Lösung} \end{cases}$$

Wie bei  $U$ ,  $H$ , und  $G$ :

**Weder für  $\mu_B$ , noch für  $\mu_B^\circ$   
können wir absolute Werte angeben!**

$\mu_B$  ist eine von  $U$  abgeleitete Grösse. Für  $U$  sind aber keine Absolutwerte bestimmbar! Daher können wir auch für  $\mu_B$  keine absoluten Werte angeben. Dasselbe gilt für  $\mu_B^\circ$ .

In Gleichgewichten kommt es aber nur auf den Term  $\Delta_r G^\circ$  an, d.h. wir betrachten immer nur **Differenzen** von chemischen Potenzialen.

$$\Delta_r G^\circ = \sum_J \nu_J \mu_J^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G_J^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta \mu^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_f G_J^\circ$$

(Gl. 9-30)

$$\Delta_{\text{r}} G^{\circ} = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \mu_{\text{J}}^{\circ}$$

Analog gilt auch:

$$\Delta_{\text{r}} G = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \mu_{\text{J}}$$

# Chemisches Standardpotenzial $\mu^\circ$ bei beliebiger Temperatur

$$\mu_{\text{B}}^\circ(T_2) = \mu_{\text{B}}^\circ(T_1) - S_{m,\text{B}}^\circ \cdot (T_2 - T_1)$$

(Gleichung 9–30)

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ(T_2) = \Delta_{\text{r}}G^\circ(T_1) - \Delta_{\text{r}}S^\circ \cdot (T_2 - T_1)$$

(Gleichung 8–31)

# Gleichgewichte



$$\sum_J \nu_J \cdot J = 0$$

$$\Delta_r G = \sum_J \nu_J \mu_J$$

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

# Herleitung der Gleichgewichtskonstante mit Hilfe des chemischen Potentials

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \sum_J \nu_J \mu_J = \sum_J \nu_J \mu_J^\circ + RT \cdot \sum_J \nu_J \ln a_J \\ &= \sum_J \nu_J \mu_J^\circ + RT \cdot \sum_J \ln (a_J)^{\nu_J} \\ &= \sum_J \nu_J \mu_J^\circ + RT \cdot \ln \underbrace{\prod_J (a_J)^{\nu_J}}_Q\end{aligned}$$

**Q: Reaktionsquotient**

# Der Reaktionsquotient

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \prod_J (a_J)^{\nu_J} = \frac{(a_N)^{\nu_N} \cdot (a_O)^{\nu_O} \cdot (a_P)^{\nu_P} \cdots}{(a_A)^{|\nu_A|} \cdot (a_B)^{|\nu_B|} \cdot (a_C)^{|\nu_C|} \cdots}$$

# Pro memoria

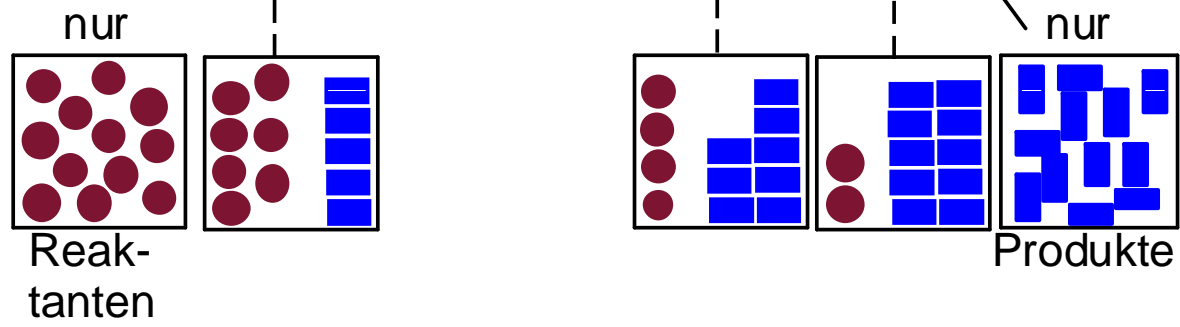
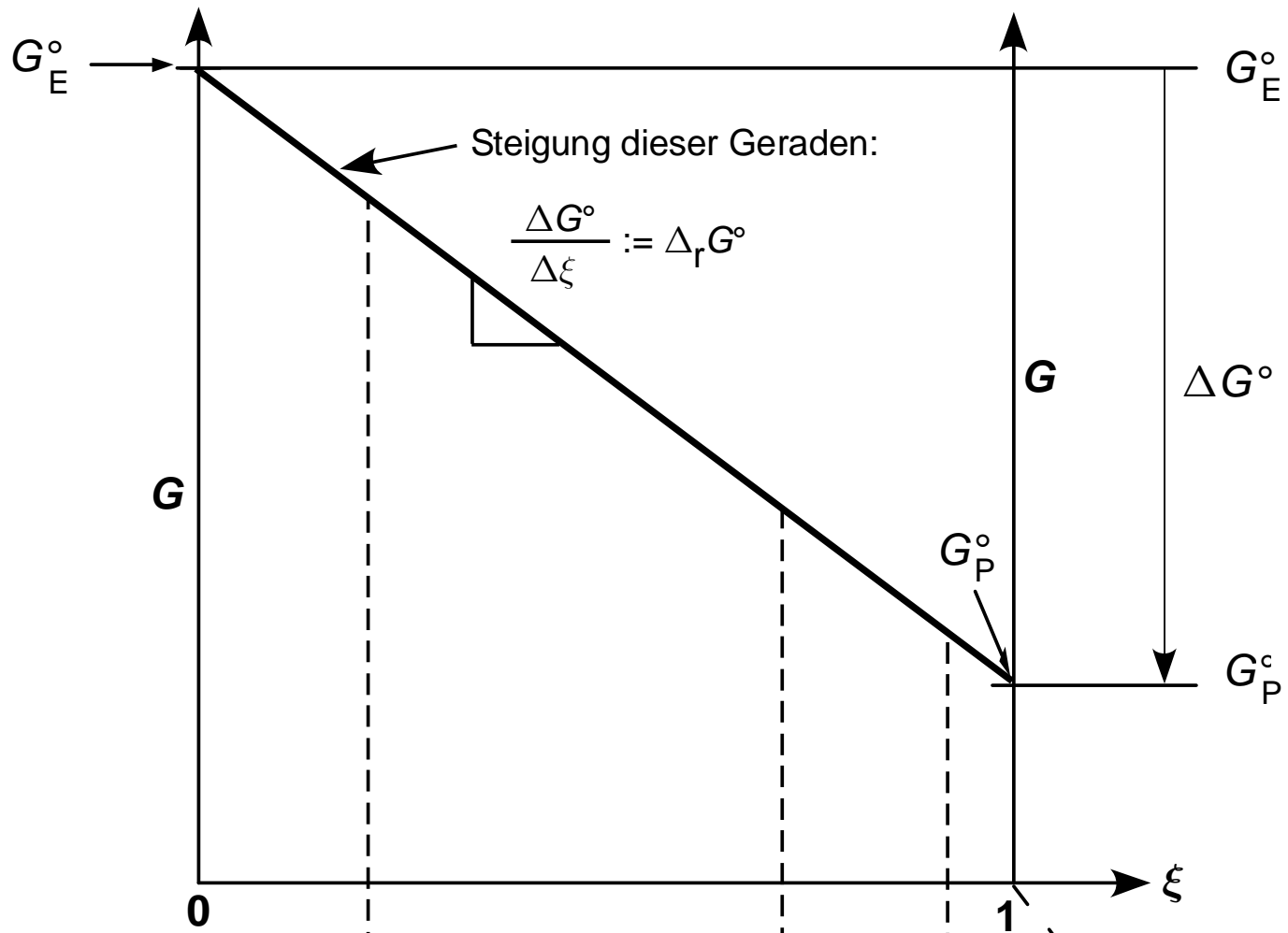
$$a_B = \begin{cases} \frac{p_B}{p^\circ} = p_B^\bullet & \text{ideale Gase B} \\ x_B^* = 1 & \text{reine Festkörper und} \\ & \text{reine Flüssigkeiten B} \\ \frac{c_B}{c^\circ} = c_B^\bullet & \text{gelöste Spezies B} \\ & \text{stark verdünnt} \end{cases}$$



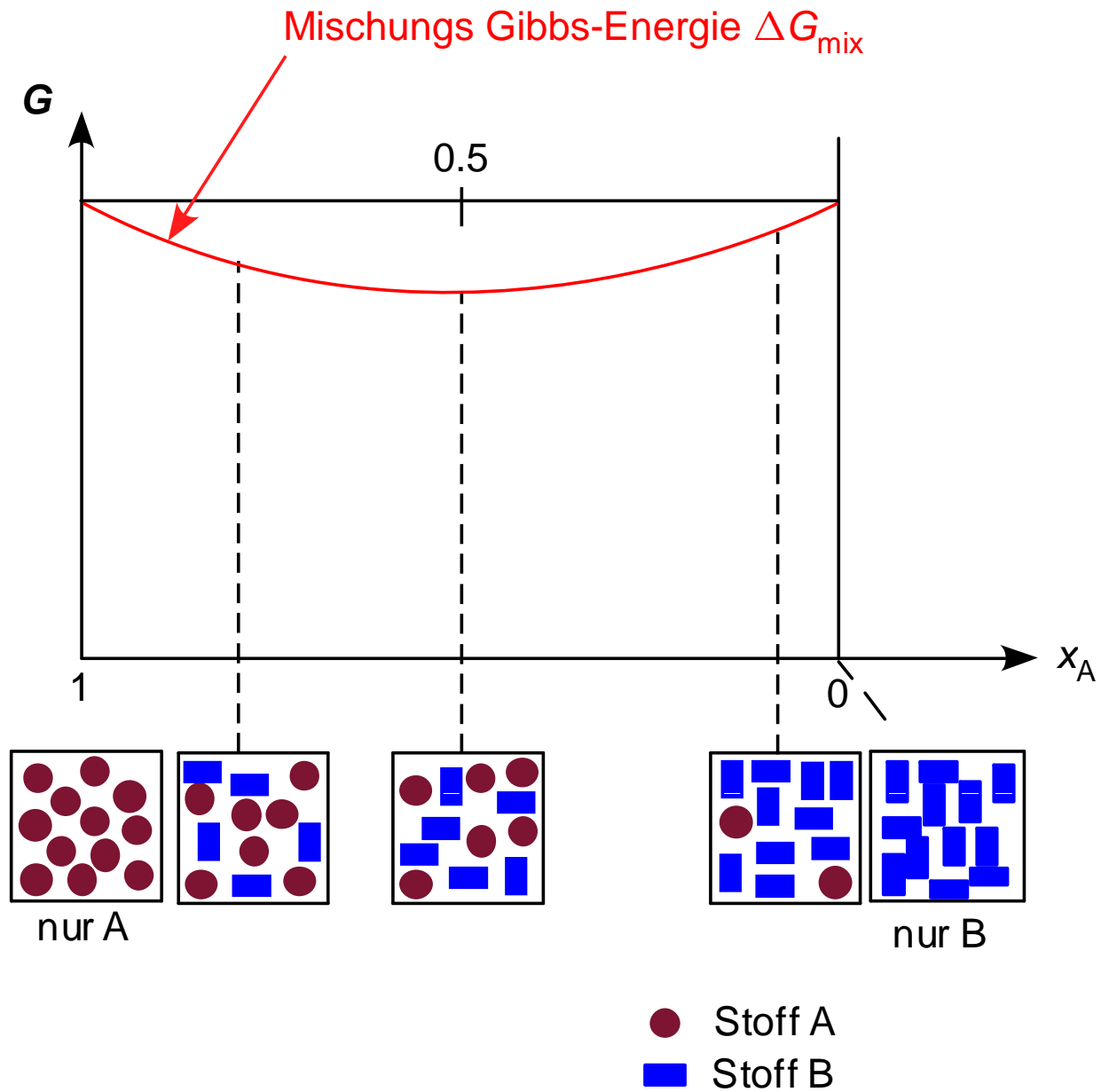
$$[a_B] = 1$$

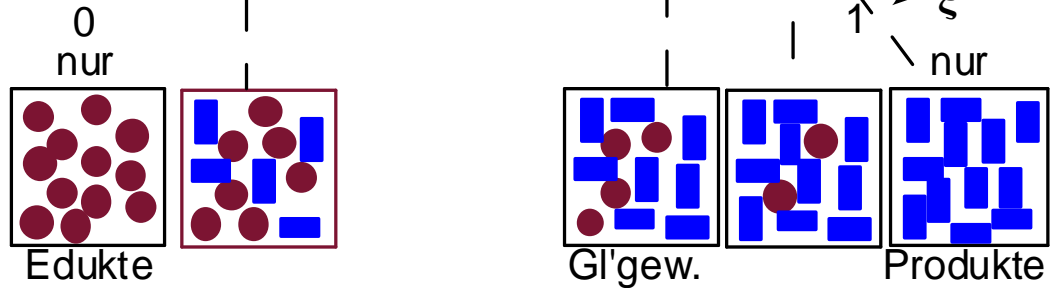
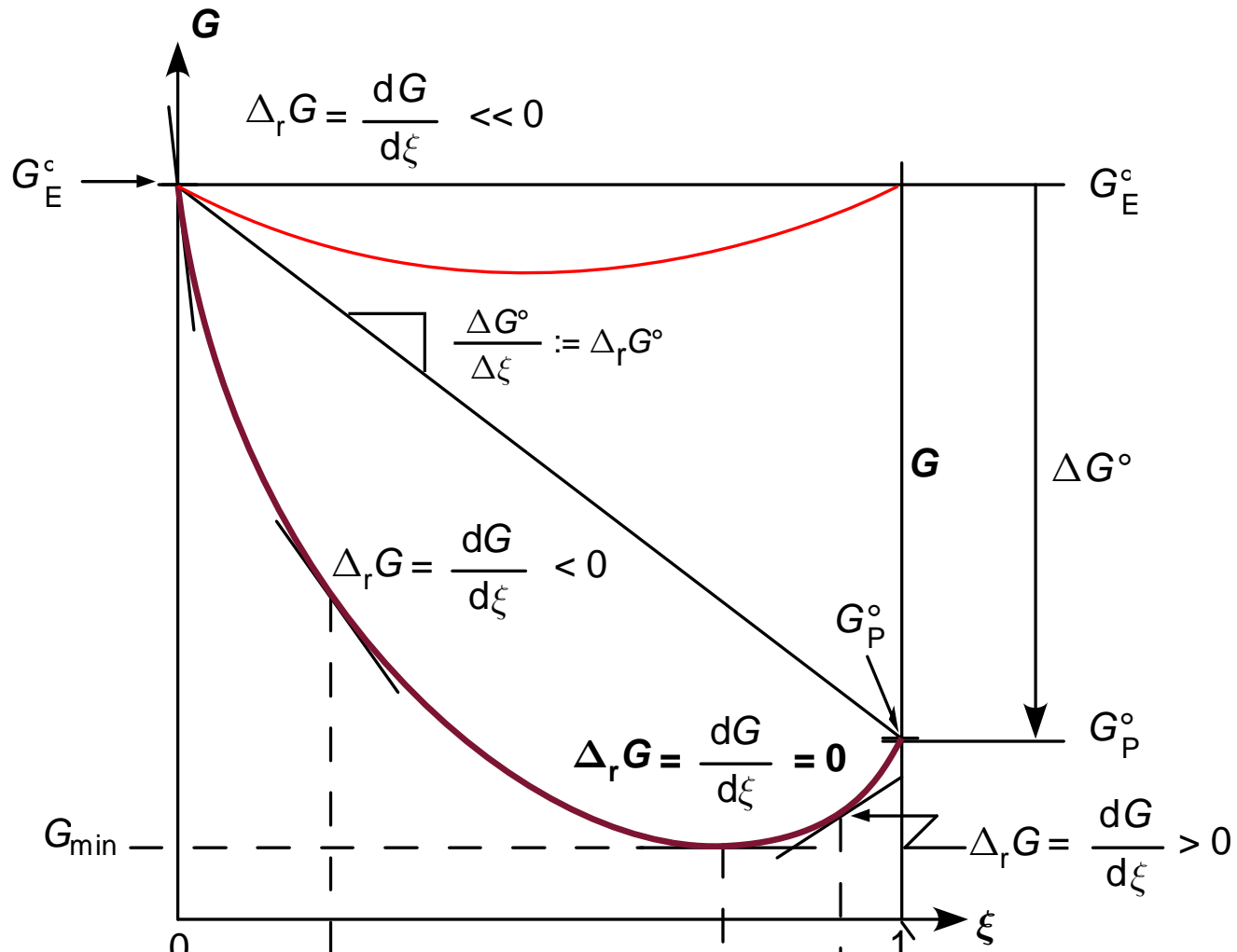
# Chemische Reaktion

Reaktanten (Edukte)  $\rightleftharpoons$  Produkte



- Stoff A
- Stoff B





- Stoff A
- Stoff B

$$\Delta_{\text{r}}G(T) = \Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T) + RT \ln Q(T)$$

Im Gleichgewicht gilt:

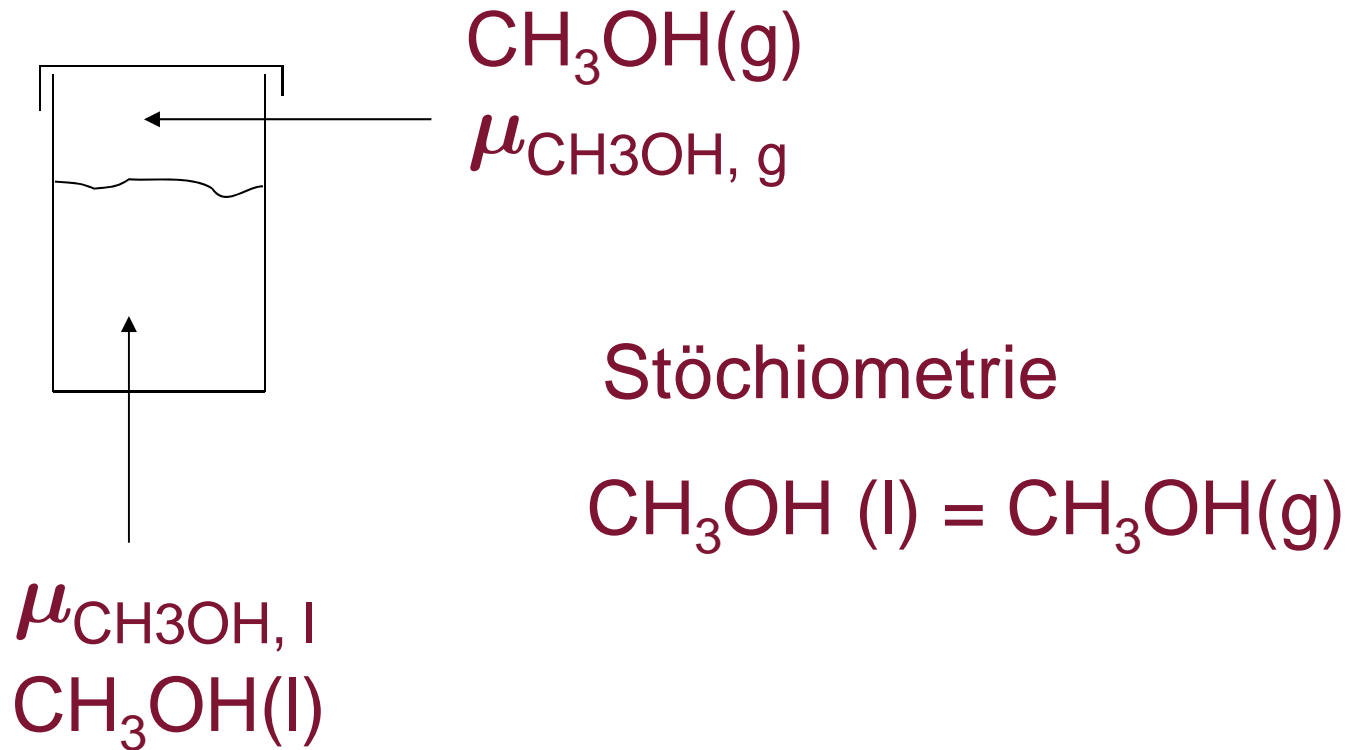
$$0 = \Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T) + RT \ln K(T)$$

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T)}{RT}}$$

**Fazit:  $K = Q_{\text{Gleichgewicht}}$**

$$K = \prod_{\text{J}} \left( a_{\text{J}} \right)_{\text{eq}}^{\nu_{\text{J}}} = \frac{\left( a_{\text{N}} \right)_{\text{eq}}^{\nu_{\text{N}}} \cdot \left( a_{\text{O}} \right)_{\text{eq}}^{\nu_{\text{O}}} \cdot \left( a_{\text{P}} \right)_{\text{eq}}^{\nu_{\text{P}}} \cdots}{\left( a_{\text{A}} \right)_{\text{eq}}^{|\nu_{\text{A}}|} \cdot \left( a_{\text{B}} \right)_{\text{eq}}^{|\nu_{\text{B}}|} \cdot \left( a_{\text{C}} \right)_{\text{eq}}^{|\nu_{\text{C}}|} \cdots}$$

# Beispiel: Dampfdruck von Methanol bei 25 °C



Im Gleichgewicht gilt:

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH}, \text{g}}$$

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH},l} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH},g}$$

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH},l} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH},l}^{\circ} + RT \ln x_{\text{CH}_3\text{OH},l} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH},l}^{\circ}$$

$$\begin{aligned}\mu_{\text{CH}_3\text{OH},g} &= \mu_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CH}_3\text{OH},g} \\ &= \mu_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\circ} + RT \ln p_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\bullet}\end{aligned}$$

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH},g} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH},l}$$

$$\mu_{\text{CH}_3\text{OH},g} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\circ} + RT \ln p_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\bullet} = \mu_{\text{CH}_3\text{OH},l}^{\circ}$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\bullet} = e^{\frac{\mu_{\text{CH}_3\text{OH},l}^{\circ} - \mu_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\circ}}{RT}}$$
$$= e^{\frac{\Delta_f G_{\text{CH}_3\text{OH},l}^{\circ} - \Delta_f G_{\text{CH}_3\text{OH},g}^{\circ}}{RT}}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\bullet &= e^{\frac{(-166270+161960)\text{Jmol}^{-1}}{8.31\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\cdot 298\text{K}}} \\ &= e^{-1.740} = 0.175 \end{aligned}$$

$$p_{\text{CH}_3\text{OH}} = p^\circ \cdot 0.175 = 0.175 \text{ bar}$$