

Was schon behandelt wurde:

- **1. Hauptsatz**
- **2. Hauptsatz**
- **Enthalpie-Änderungen** $\Delta_r H$
- **Entropie-Änderungen** $\Delta_r S$
- **Arbeit, maximale** $\Delta_r G$
- **Temperaturabhängigkeiten** von $\Delta_r G^\circ$ und $\Delta_r H^\circ$
- **Das chemische Potenzial** μ
- **Der Reaktionsquotient** Q
- **Die Gleichgewichtskonstante** K

Heute:

- **Abhängigkeiten der Gleichgewichtskonstante**
- **Phasenübergänge (z.B. Verdampfen, Sublimieren, Schmelzen)**
- **Beispiele**

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

Gleichgewicht: $\Delta_r G = 0$

Spontane Prozesse: $\Delta_r G < 0$

Im Gleichgewicht gilt:

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

Chemische Potenziale

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

↗
„Nicht Standard“
Bedingungen

↑
Standardbedingungen

↑
Korrekturterm

a_B : Aktivität des Stoffes B

Konventionen für die Aktivität in idealen Systemen

REP

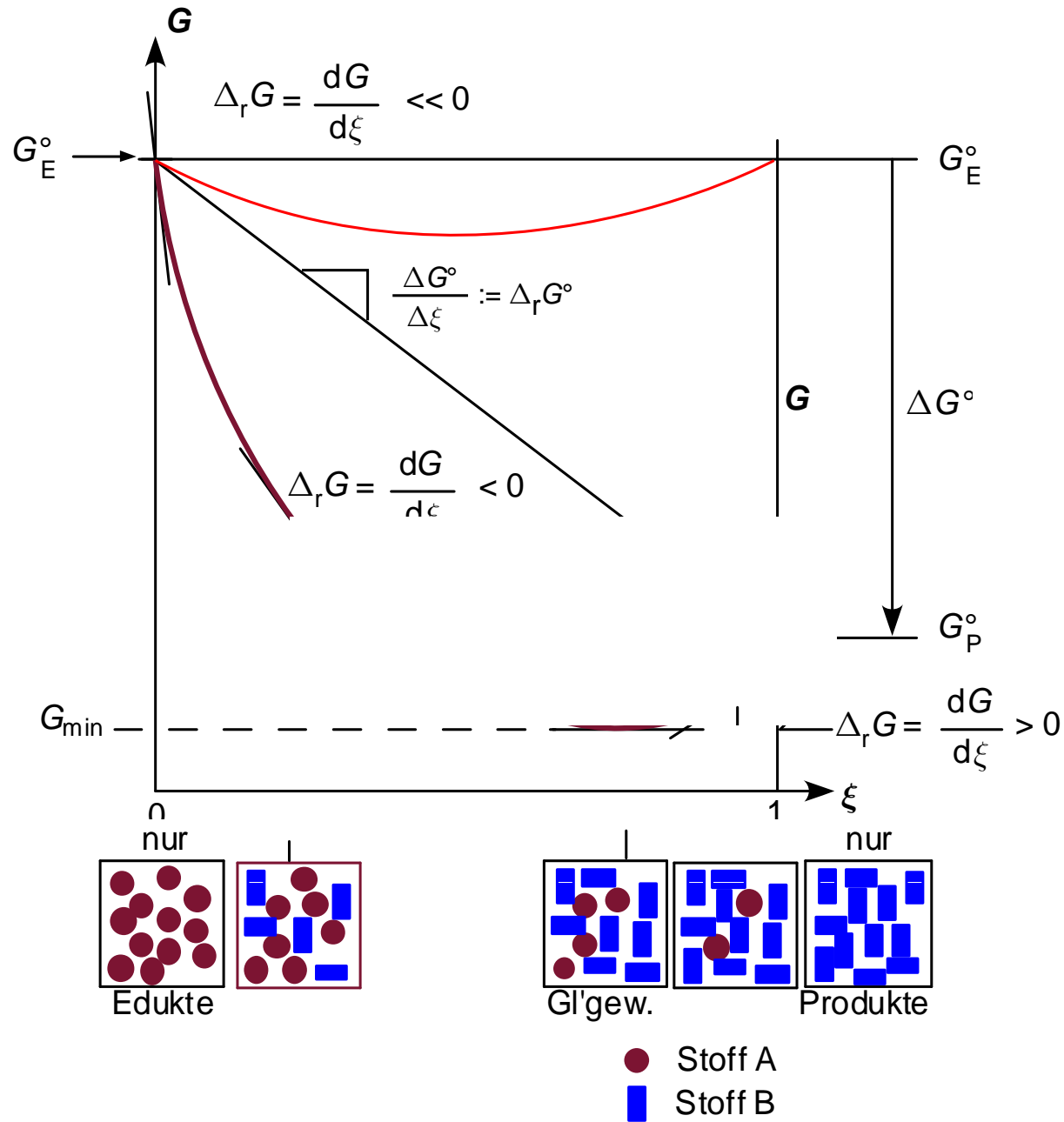
$$a_B = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{p_B}{p^\circ} := p_B^\bullet & \text{ideale Gase B} \\ x_B^* = 1 & \text{reine Festkörper} \\ & \text{und reine Flüssigkeiten B} \\ \frac{c_B}{c^\circ} := c_B^\bullet & \text{gelöste Spezies B} \\ & \text{stark verdünnt} \end{array} \right.$$

Konventionen für die Aktivität in idealen Systemen

REP

$$a_B = \frac{c_B}{c^\circ} := c_B^\bullet \quad \begin{array}{l} \text{gelöste Spezies B} \\ \text{stark verdünnt} \end{array}$$

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



Der Reaktionsquotient

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

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

Im Gleichgewicht: $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G^\circ + RT \ln Q_{GG} = 0$$

$$\rightarrow \Delta_r G^\circ + RT \ln K = 0$$

$$K = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

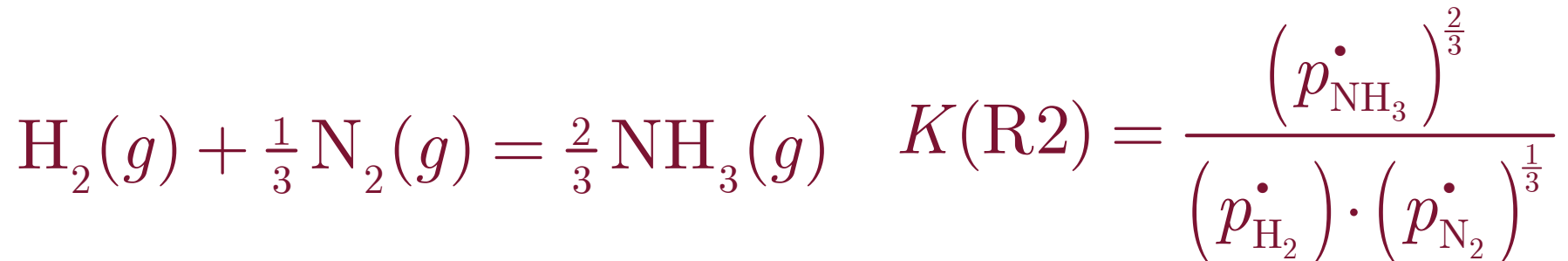
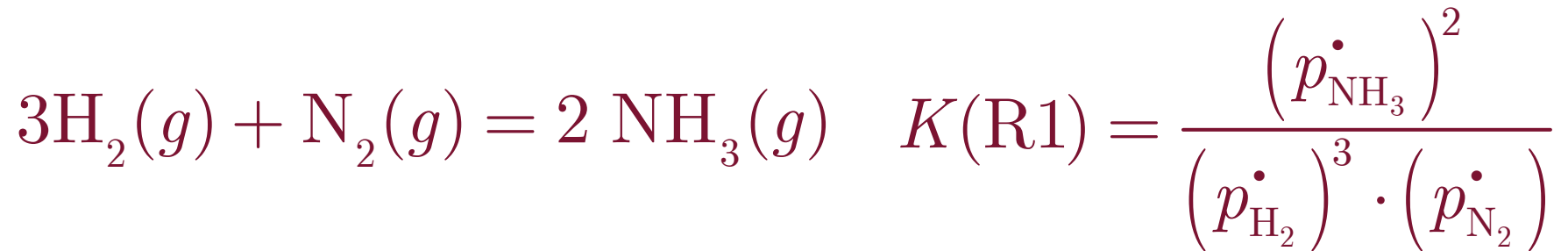
Abhängigkeiten der Gleichgewichtskonstante

***K* ist abhängig von:**

- der **Stöchiometrie** der Reaktion
- der **Temperatur**

***K* ist (in unserer Vorlesung) nicht abhängig vom Druck**

Abhängigkeit von der stöchiometrischen Gleichung



$$K(\text{R2}) = \sqrt[3]{K(\text{R1})}$$

Fazit: Für jede stöchiometrische Gleichung gibt es eine Konstante!

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Gleichung 9-44 S. 9-20

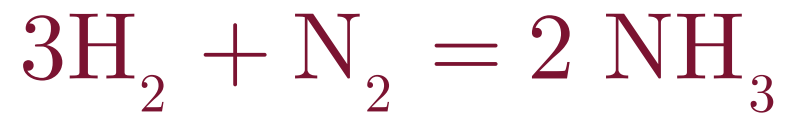
Selbstverständlich kann man die Änderung von K auch *via* Änderung der Reaktionsgibbsenergie berechnen.

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

(Gl. 8-31, S. 8-14)

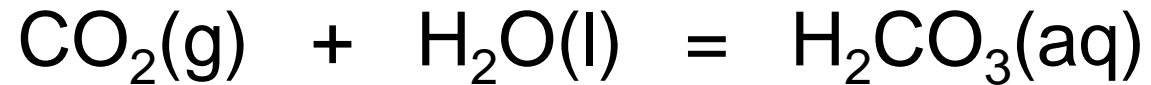
**Die Gleichgewichtskonstante ist
(bei uns) nicht vom Druck abhängig!**

**Das Gleichgewicht *per se* ist aber unter
Umständen druckabhängig! Hier gilt das
Prinzip von Le Châtelier.**



$$K = \frac{\left(p_{\text{NH}_3}^\bullet\right)^2}{\left(p_{\text{H}_2}^\bullet\right)^3 \cdot \left(p_{\text{N}_2}^\bullet\right)}$$

Beispiel:



$$\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1} \quad -394.36 \quad -237.13 \quad -623.08$$

$$\Delta_r G^\circ = -623.08 - (-394.36) - (-237.13) = +8.41 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\log K = \log \left(e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} \right) = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} \cdot \log e = -1.47$$

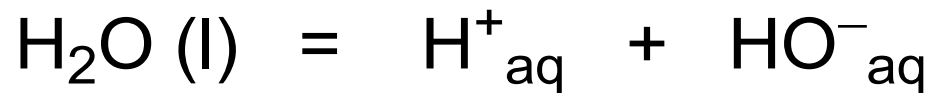
$$K = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\bullet}{p_{\text{CO}_2}^\bullet \cdot 1} = \frac{c_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\bullet}{p_{\text{CO}_2}^\bullet}$$

$$c_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\bullet = K \cdot p_{\text{CO}_2}^\bullet \quad p_{\text{CO}_2}^\bullet = 3.81 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{H}_2\text{CO}_3} &= c^\circ \cdot K \cdot p_{\text{CO}_2}^\bullet = 1 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 3.55 \cdot 10^{-2} \cdot 3.81 \cdot 10^{-4} \\ &= 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{pH} \approx 5.6 \quad (\text{Gl. 11-36})$$

Welchen pH hat neutrales Wasser
bei $\theta = 100\text{ }^\circ\text{C}$?



$T=298\text{ K}$

$\Delta_f G^\circ$	-237.13	0	-157.24	$\Delta_r G^\circ = +79.89\text{ kJ/mol}$
$\Delta_f H^\circ$	-285.83	0	-229.99	$\Delta_r H^\circ = +55.84\text{ kJ/mol}$
S°	69.91	0	-10.75	$\Delta_r S^\circ = -80.66\text{ J/K/mol}$

$$\log_{10} K_{298} = -14.00$$

$$\ln K_{298} = -32.24$$

$$K_{373} = ?$$

$$\text{p}K_{298} = 14.00$$

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K_{373} = \ln K_{298} - \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{R} \left(\frac{1}{373.2} - \frac{1}{298.2} \right)$$

$$= -32.26 - \frac{55840 \text{ Jmol}^{-1}}{8.31 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{373.2 \text{ K}} - \frac{1}{298.2 \text{ K}} \right)$$

$$= -27.70$$

$$K_{373} = 9.04 \cdot 10^{-13} \quad \log K_{373} = -12.0$$

Phasenübergänge

Phasenübergänge sind perfekt reversible Vorgänge, da sie bei konstanter Temperatur ablaufen.

Gleichgewichte bei Phasenübergängen

Phasenübergang fest / fest

Phasenübergang fest / flüssig

Phasenübergang fest / gasförmig

Phasenübergang flüssig / gasförmig

Phasenübergang flüssig / gasförmig

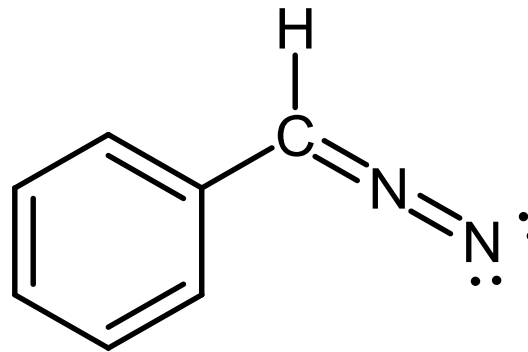
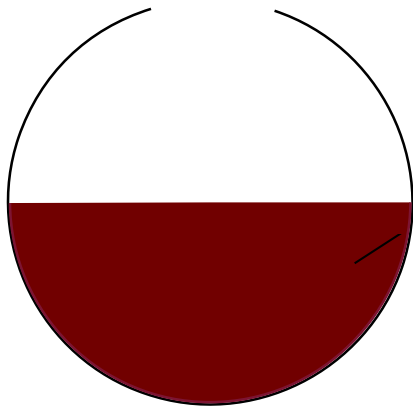
Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\ln \frac{p_B(T_2)}{p_B(T_1)} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,B}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Gl. 10-38})$$

Sättigungsdampfdruck p^* über reinen Stoffen

$$\ln \frac{p_B^*(T_2)}{p^\circ} = \ln \frac{p_B^*(T_1)}{p^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m,B}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{Gl.10-41})$$

Lösung von Phenyldiazomethan in Methanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$)



Diese Substanz zersetzt sich bei $\theta > 5 \text{ }^\circ\text{C}$

Das Lösungsmittel Methanol soll bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert werden. Welchen Druck muss man dazu einstellen?

Einige Daten von Methanol:

Sdp.: 337.2 K

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 35.27 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\ln \frac{p_B^*(T_2)}{p^\circ} = \ln \frac{p_B^*(T_1)}{p^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H_B^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bekannt: $p^*(337.2 \text{ K}) \approx 1 \text{ bar}$

$$p^*(273.2 \text{ K}) = ?$$

$$\begin{aligned}\ln \frac{p_{\text{B}, 273}^*}{p^\circ} &= \ln \frac{p_{\text{B}, 337}^*}{p^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{B}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{337} \right) \\ &= \ln \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} - \frac{35270 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{273 \text{ K}} - \frac{1}{337 \text{ K}} \right) \\ &= -2.95\end{aligned}$$

Wie gross ist der Dampfdruck von Br₂ bei 25°C?

Daten:

$$T_{b, \text{Br}_2} = 332.4 \text{ K} \quad \Delta H_{\text{vap}, \text{Br}_2} = 29.45 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_{\text{B}, 298}^*}{p^\circ} &= \ln \frac{p_{\text{B}, 332}^*}{p^\circ} - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{B}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{332} \right) \\ &= \ln \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} - \frac{29450 \text{ J mol}^{-1}}{8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{332 \text{ K}} \right) = -1.22 \end{aligned}$$

$$p^*(\text{Br}_2, 25^\circ\text{C}) = 0.296 \text{ bar}$$



$$\mu_{\text{Br}_2,\text{l}} = \mu_{\text{Br}_2,\text{g}}$$

$$\mu_{\text{Br}_2,\text{l}} = \mu_{\text{Br}_2,\text{l}}^{\circ} = \mu_{\text{Br}_2,\text{g}} = \mu_{\text{Br}_2,\text{g}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\text{Br}_2}}{p^{\circ}}$$

$$\mu_{\text{Br}_2,\text{l}}^{\circ} = \mu_{\text{Br}_2,\text{g}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\text{Br}_2}}{p^{\circ}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\circ}} \quad \text{für ideale Gase}$$

$$\ln \frac{p_{\text{Br}_2}}{p^\circ} = \frac{\mu_{\text{Br}_2, \text{l}}^\circ - \mu_{\text{Br}_2, \text{g}}^\circ}{RT} = \frac{\Delta_{\text{f}} G_{\text{Br}_2, \text{l}}^\circ - \Delta_{\text{f}} G_{\text{Br}_2, \text{g}}^\circ}{RT}$$

$$\ln \frac{p_{\text{Br}_2}}{p^\circ} = \frac{\mu_{\text{Br}_2, \text{l}}^\circ - \mu_{\text{Br}_2, \text{g}}^\circ}{RT} = \frac{0 - 3.110 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}}{8.31 \cdot 298 \text{ Jmol}^{-1}} = -1.256$$