

## 2 Chemische Reaktionsgleichgewichte

### 2.1 Chemische Gleichgewichtsbedingungen

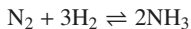
Wenn bei einer chemischen Reaktion, z. B.  $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$ , die von links nach rechts abläuft, im Laufe dieser Reaktion auch die Rückreaktion  $\gamma C + \delta D \rightarrow \alpha A + \beta B$  eintritt, bis sich ein zeitunabhängiges Gleichgewicht einstellt, spricht man vom *chemischen Gleichgewicht* und schreibt:



Allgemein kann man formulieren

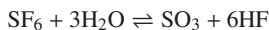
$$\sum_i E_i \nu_i \rightleftharpoons \sum_i P_i \nu'_i \quad (2.2)$$

wobei  $\nu_i$  die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte  $E_i$  und  $\nu'_i$  die der Produkte  $P_i$  bedeuten. So ist z. B. bei der bekannten Ammoniaksynthesereaktion



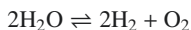
$E_1 = N_2, E_2 = H_2$  mit  $\nu_1 = 1$  und  $\nu_2 = 3$  bzw.  $P_1 = NH_3$  mit  $\nu'_1 = 2$ .

In vielen Fällen jedoch läuft in einer Mehrkomponentenmischung keine messbare chemische Reaktion ab, z. B. findet bei einer Gasmischung aus  $N_2$  und  $H_2$  bei Raumtemperatur und ohne Katalysator in endlicher Zeit keine Reaktion statt. Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion



Diese Reaktion müsste eigentlich spontan und vollständig nach rechts ablaufen, jedoch ist eine Gasmischung von  $SF_6$  und  $H_2O$  chemisch völlig stabil (s. Aufgabe 2.10.1).

In anderen Fällen, z. B. bei der Dissoziation von Wasser:



ist nach beliebig langen Zeiten bei Raumtemperatur, auch in Gegenwart eines geeigneten Katalysators, keine Spur von  $H_2$  oder  $O_2$  zu finden. Es gibt also zwei wesentliche, sehr unterschiedliche Gründe, warum denkbare chemische Reaktionen *nicht* stattfinden:

1. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes geht so langsam vonstatten, dass ein Umsatz nicht beobachtet wird. Man spricht von kinetischer Stabilität (Beispiele  $N_2 + H_2$  ohne Katalysator oder  $SF_6 + H_2O$ ). Erst bei Zugabe eines *geeigneten Katalysators* stellt sich möglicherweise ein Gleichgewicht mit messbaren Konzentrationen von Edukten und Produkten ein.

2. Das Gleichgewicht stellt sich zwar ein, aber es sind keine Edukte (bzw. Produkte) nachweisbar, weil das Gleichgewicht praktisch vollständig auf einer der beiden Seiten liegt, also in obigem Beispiel beim  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf ganz auf der Eduktseite.

In der Thermodynamik beschäftigen wir uns mit *chemischen Reaktionen unter der Annahme, dass das chemische Gleichgewicht sich einstellt* (unter Umständen mit Hilfe eines Katalysators). Die wichtige Frage lautet:

Wie wird mit Hilfe der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten die Lage des Gleichgewichtes festgelegt und wie lassen sich die Konzentrationen im chemischen Gleichgewicht berechnen?

Dazu betrachten wir eine Mischung von Edukten  $E_i$  und Produkten  $P_i$ , die durch ihre chemische Stöchiometrie miteinander verbunden sind, d. h., die Molzahlen  $n_i$  von  $E_i$  und  $P_i$  sind nicht unabhängig voneinander, sie sind durch die eingeführte Reaktionslaufzahl (s. A. Heintz: Gleichgewichtsthermodynamik. Grundlagen und einfache Anwendungen, Springer, 2011)  $\xi$  miteinander verknüpft:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (i = \text{alle Produkte } (\nu'_i > 0), \text{ alle Edukte } (\nu_i < 0)) \quad (2.3)$$

Im Beispiel von Gl. (2.1) ist  $\nu_1 = -\alpha$ ,  $\nu_2 = -\beta$ ,  $\nu'_3 = +\gamma$ ,  $\nu'_4 = +\delta$ .

Da nun klar ist, dass immer  $\nu'_i > 0$  und  $\nu < 0$ , lassen wir den Strich bei  $\nu'$  ab jetzt weg.

Um die Gleichgewichtslage zu ermitteln, schreiben wir für das totale Differential von  $G$  in einem offenen System ausgehend von Gl. (1.12) mit  $dn_i = \nu_i \cdot d\xi$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \left( \sum_i \nu_i \cdot \mu_i \right) \cdot d\xi + \sum_j \mu_j dn_j$$

wobei in der Summe sowohl über die Edukte wie die Produkte summiert wird,  $\nu_i$  ist definitionsgemäß negativ für Edukte und positiv für die Produkte. Die Größe in der Klammer bezeichnet man allgemein als chemische Affinität  $A_{\text{chem}}$ :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n_j} = A_{\text{chem}} = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2.4)$$

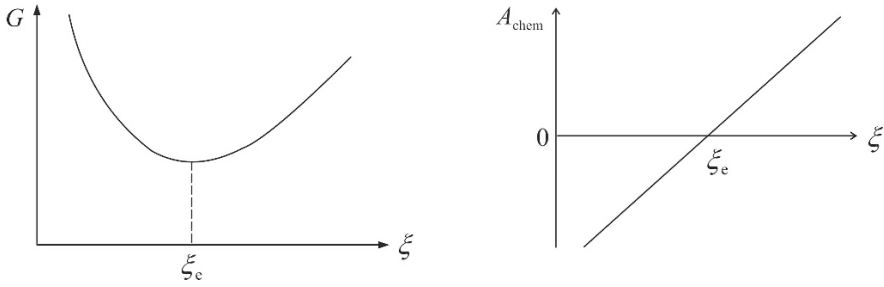
Die Summe über  $j$  betrifft Komponenten der Mischung, die *nicht* an der Reaktion teilnehmen (z. B. Lösemittel bzw. Inertgase). Gehen wir vom offenen zum *geschlossenen System* über, verschwindet die zweite Summe über  $j$ , da für alle  $j$  gilt, dass  $dn_j = 0$ . Damit wird die Reaktionslaufzahl  $\xi$  im geschlossenen System neben  $T$  und  $p$  zunächst zu einem inneren Parameter. Jetzt wenden wir die Gleichgewichtsbedingung an:

$$dG_{T,p,n_j} \leq 0 \quad \text{bzw.} \quad dG = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n_j} \cdot d\xi \leq 0$$

mit  $d\xi > 0$ , wenn  $\xi < \xi_e$  und  $d\xi < 0$ , wenn  $\xi > \xi_e$ . Da Gl. (2.4) immer erfüllt sein muss, gilt:

$$A_{\text{chem}} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n_j} < 0 \quad (\delta\xi > 0) \quad \text{bzw.} \quad A_{\text{chem}} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,n_j} > 0 \quad (\delta\xi < 0)$$

Bei  $\xi = \xi_e$  ist  $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$ .  $\xi_e$  (Index e: equilibrium) ist der Gleichgewichtswert der Reaktionslaufzahl als innerer Parameter festgelegt. Im chemischen Gleichgewicht ist  $\xi$  *keine* freie Variable mehr und es gilt:



**Abb. 2.1** Freie Enthalpie  $G$  und chemische Affinität  $A_{\text{chem}}$  einer reaktiven Mischung in Abhängigkeit von der Reaktionslaufzahl  $\xi$ .

$$A_{\text{chem}} = \sum_i (v_i \cdot \mu_i) = 0 \quad (\text{chemische Gleichgewichtsbedingung}) \quad (2.5)$$

Abb. 2.1 zeigt den Verlauf von  $G$  bzw.  $A_{\text{chem}}$  als Funktion von  $\xi$  bei ( $T = \text{const}$  und  $p = \text{const}$ ) schematisch. Im Minimum von  $G$  ist  $\xi = \xi_e$  und  $A_{\text{chem}}$  ist gleich 0.

Die Krümmung der Kurve bei  $\xi = \xi_e$  ist stets positiv  $\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{T,p} > 0$  (s. Anhang D, Gl. D.1).

## 2.2 Homogene chemische Gleichgewichte in der idealen Gasphase

Wir wollen Gleichung (2.5) zunächst auf *Gasreaktionen* anwenden unter der vereinfachenden Annahme, dass das ideale Gasgesetz gilt. Für das chemische Potential  $\mu_i$  gilt dann (Gl. (1.46)):

$$\mu_i = \mu_{i0}(T, p = 1 \text{ bar}) + RT \ln p_i$$

wobei  $p_i$  der Partialdruck der Komponente  $i$  bedeutet.

Eingesetzt in Gl. (2.5) folgt:

$$\frac{\sum_i v_i \mu_{i0}}{RT} = \ln \frac{\prod_i p_i^{v_i}}{\prod_j p_j^{v_j}}$$

mit  $v_i$  für die Produkte und  $v_j$  für die Edukte. Verwendet man den Molenbruch  $y_i = p_i/p$  mit  $p = \sum p_i$ , erhält man:

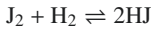
$$\frac{\prod_i p_i^{v_i}}{\prod_j p_j^{v_j}} = \frac{\prod_i y_i^{v_i}}{\prod_j y_j^{v_j}} \cdot p^{\sum_i v_i - \sum_j v_j} = K_p^{\text{id}} \cdot e^{-\frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT}} \quad (2.6)$$

wobei man  $\Delta_R \bar{G}^0 = \sum v_i \mu_{i0}(T, p = 1 \text{ bar})$  als *Freie Standardreaktionsenthalpie* bezeichnet.  $v_i$  ist positiv für die Produkte und negativ für die Edukte.  $\Delta_R \bar{G}^0$  hängt nur von der Temperatur  $T$  ab. Man

kann Gl. (2.6) auch ohne Verwendung der chemischen Potentiale, ableiten, wie in Aufgabe 2.9.1 gezeigt wird. Gl. (2.6) ist das *Massenwirkungsgesetz (MWG)* und  $K_p^{\text{id}}(T)$  ist die druckunabhängige Gleichgewichtskonstante für Gasreaktionen in der idealen Gasphase. Das MWG kann auch alternativ über die Methode der Kreisprozesse abgeleitet werden (s. Aufgabe 2.9.1). Wir geben zwei Beispiele für das MWG:

*Beispiel 1:*

Die Jodwasserstoffbildungsreaktion, die zu den bekanntesten Gasgleichgewichtsreaktionen gehört, lautet:



Es gilt somit nach Gl. (2.6):

$$K_p^{\text{id}}(T) = e^{-\frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT}} = \frac{p_{\text{HJ}}^2}{p_{\text{J}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{y_{\text{HJ}}^2}{y_{\text{J}_2} \cdot y_{\text{H}_2}}$$

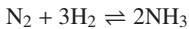
mit

$$\Delta_R \bar{G}^0 = 2\mu_{\text{HJ}}^0 - \mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{J}_2}^0 \quad (2.7)$$

Man sieht: ist  $\Delta_R \bar{G}^0$  bekannt, kann  $K_p^{\text{id}}$  berechnet werden, die Zusammensetzung  $y_{\text{HJ}}, y_{\text{H}_2}, y_{\text{J}_2}$  im Gleichgewicht unterliegt (wenn keine weiteren inerten Komponenten  $n_j$  vorliegen) der Bedingung:  $y_{\text{HJ}} + y_{\text{J}_2} + y_{\text{H}_2} = 1$ .  $K_p^{\text{id}}$  hängt nur von der Temperatur ab.

*Beispiel 2:*

Die berühmte Ammoniaksynthesereaktion, die auch heute noch zu den wichtigsten industriellen Prozessen zählt, lautet:



Hier gilt nach Gl. (2.6):

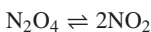
$$K_p^{\text{id}}(T) = e^{-\frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{y_{\text{NH}_3}^2}{y_{\text{N}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{1}{p^2} \quad (2.8)$$

mit

$$\Delta_R \bar{G}^0 = 2\mu_{\text{NH}_3}^0 - 3\mu_{\text{H}_2}^0 - \mu_{\text{N}_2}^0$$

Es hängt also in diesem Beispiel die Gleichgewichtszusammensetzung außer von  $K_p^{\text{id}}$  (bzw. von  $T$ ) auch noch vom Druck  $p$  ab. Bei gegebener Temperatur ist bei höherem Druck  $p$  des Systems der Molenbruch von  $\text{NH}_3$  auch höher. Natürlich gilt immer  $y_{\text{H}_2} + y_{\text{N}_2} + y_{\text{NH}_3} = 1$ , so dass entsprechend bei Druckerhöhung  $y_{\text{H}_2}$  und  $y_{\text{N}_2}$  kleiner werden. Man wird also versuchen, bei hohem Druck zu arbeiten, wenn man Ammoniak herstellen will.

Wir wollen nun den Wert der Reaktionslaufzahl im chemischen Gleichgewicht  $\xi_e$  ermitteln und daraus die Molenbrüche  $y_i$ . Wie dies geschieht, soll zunächst am Beispiel des Dissoziationsgleichgewichtes



in der Gasphase erläutert werden.

Wenn anfangs nur Edukte, d. h.,  $n_0$  Mole  $\text{N}_2\text{O}_4$  vorhanden sind, ist die Reaktionslaufzahl  $\xi = 0$ . Wenn  $\xi > 0$  ist, befinden sich auf der

$$\text{Produktseite : } n_{\text{NO}_2} - n_{\text{NO}_2}^0 = \nu_{\text{NO}_2} \cdot \xi \quad \text{Mole}$$

$$\text{Eduktseite : } n_{\text{N}_2\text{O}_4} - n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = \nu_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot \xi = -\xi \quad \text{Mole}$$

Die Gesamt-Molzahl in der Reaktionsmischung im Zustand  $\xi$  ist mit  $\nu_{\text{NO}_2} = 2$  und  $\nu_{\text{N}_2\text{O}_4} = 1$ :

$$\text{Gesamt molzahl} = n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \xi + n_{\text{NO}_2}^0 + n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist  $\xi = \xi_e$ , und es gilt demnach für die Molenbrüche  $y_i$  im Gleichgewicht, wenn wir  $n_{\text{NO}_2}^0 = 0$  und  $n_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 = 1$  mol setzen:

$$y_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}} = \frac{1 - \xi_e}{1 + \xi_e}$$

$$y_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{N}_2\text{O}_4} + n_{\text{NO}_2}} = \frac{2 \xi_e}{1 + \xi_e}$$

Also ergibt sich für das Gasgleichgewicht:

$$K_p^{\text{id}} = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = p \cdot \frac{[2\xi_e/(1 + \xi_e)]^2}{[(1 - \xi_e)/(1 + \xi_e)]} = p \frac{4\xi_e^2}{(1 - \xi_e)(1 + \xi_e)} = p \frac{4\xi_e^2}{1 - \xi_e^2} \quad (2.9)$$

Damit kann  $\xi_e$  als Funktion von  $K_p^{\text{id}}$  und  $p$  angegeben werden:

$$\xi_e = \left[ 1 + \frac{4}{K_p^{\text{id}} \cdot p} \right]^{-1/2} \quad (2.10)$$

Der Verlauf von  $\xi_e$  als Funktion von  $p$  ist für verschiedene Werte von  $K_p^{\text{id}}$  in Abb. 2.2 dargestellt. Die Dissoziation ist umso größer, je größer  $K_p^{\text{id}}$  ist. Sie wird bei hohen Drücken zurückgedrängt.

Ähnlich verfährt man bei dem schon besprochenen Gasgleichgewicht der Ammoniaksynthesereaktion. Wir lösen als Beispiel folgende Aufgabe. Welcher Gesamtdruck  $p$  muss bei  $400^\circ\text{C}$  herrschen, damit 50 % des eingesetzten Wasserstoffs umgesetzt wird, wenn ein äquimolare Mischung aus  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  anfangs vorgegeben wird? Die Reaktionslaufzahl  $\xi$  bezieht sich also auf 1 mol  $\text{H}_2$  (molarer Umsatz). Wegen  $0 \leq \xi \leq 1$ , lautet die Bilanz der Molzahlen mit  $n_{\text{H}_2}^0 = n_{\text{N}_2}^0 = 1$  und  $n_{\text{NH}_3}^0 = 0$  sowie  $\nu_{\text{H}_2} = -1$ ,  $\nu_{\text{N}_2} = -\frac{1}{3}$  und  $\nu_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3}$ :

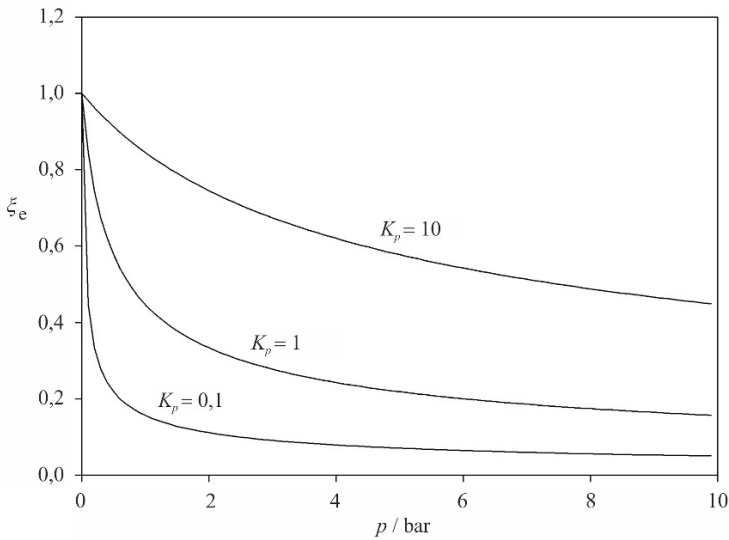
$$n_{\text{H}_2} = 1 - \xi, \quad n_{\text{N}_2} = 1 - \frac{1}{3}\xi, \quad n_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3}\xi$$

Für die Molenbrüche gilt zunächst:

$$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{1 - \xi}{2 - \frac{2}{3} \cdot \xi}$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{NH}_3}} = \frac{1 - \frac{1}{3}\xi}{2 - \frac{2}{3}\xi}$$

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{\frac{2}{3}\xi}{2 - \frac{2}{3}\xi}$$



**Abb. 2.2** Reaktionslaufzahl im Gleichgewicht  $\xi_e$  als Funktion von  $p$  für eine Dissoziationsreaktion  $A_2 \rightleftharpoons 2A$  bei verschiedenen Werten von  $K_p^{\text{id}}$ .

Der Wert von  $K_p^{\text{id}}$  bei 400 °C ist  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2}$ . Einsetzen in das MWG (Gl. (2.8)) mit  $\xi_e = 0,5$  ergibt:

$$p^2 \cdot K_p^{\text{id}} = \frac{y_{\text{NH}_3}^2}{y_{\text{N}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^3} = \frac{16}{27} \frac{\xi^2(3-\xi)}{(1-\xi_e)^3} = 2,963$$

$$p = \sqrt{\frac{2,963}{1,6 \cdot 10^{-4}}} = 136,1 \text{ bar}$$

Bei der Bedingung  $0 \leq \xi \leq 1$  (molarer Umsatz) muss man also  $\xi$  auf diejenige Komponente beziehen, die im Reaktionsablauf als erste ganz verbraucht wird, das hängt aber neben der Stöchiometrie der Reaktion auch von der Zusammensetzung der Ausgangsmischung ab. Wir verallgemeinern die beschriebene *Methode der Reaktionslaufzahl*:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i + \sum_j n_j} = \frac{n_i^0 + \nu_i \xi}{\sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) + \sum_j n_j} \quad (2.11)$$

wobei  $n_j$  die Molzahlen der *nicht* an der Reaktion beteiligten Komponenten bedeuten (gasförmiges „Lösemittel“). Für die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  gilt dann in dieser verallgemeinerten Form:

$$K_p = \prod_i y_i^{\nu_i} = p^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i \left( \frac{n_i^0 + \nu_i \xi_e}{\sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi_e) + \sum_j n_j} \right)^{\nu_i} \quad (2.12)$$

wobei jetzt  $\xi = \xi_e$  gilt. Wir erinnern uns, dass in dieser Schreibweise die Werte der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  positiv für die Produkte und negativ für die Edukte sind. Bei vorgegebenem Wert von  $K_p$ ,  $p$  und allen  $n_i^0$ -Werten sowie (bei Bedarf)  $n_j$ -Werten lässt sich aus Gl. (2.12) der Wert von  $\xi_e$  berechnen und damit die Molenbrüche  $y_i$  für  $\xi = \xi_e$  im Reaktionsgleichgewicht. Wir wollen als Beispiel die Reaktion bei  $T = 900$  K betrachten:



Es gilt:

$$K_{p,900} \cong 0,5095$$

Wir geben vor:  $n_{\text{CH}_4}^0 = 1$  mol,  $n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1$  mol,  $n_{\text{H}_2}^0 = n_{\text{CO}}^0 = 0$ . Dann ergibt sich nach Gl. (2.11) mit  $\nu_{\text{CH}_4} = \nu_{\text{H}_2\text{O}} = -1$  und  $\nu_{\text{CO}} = 1$  sowie  $\nu_{\text{H}_2} = 3$  im Gleichgewicht:

$$y_{\text{CH}_4} = y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \frac{1 - \xi_e}{1 + \xi_e}$$

und

$$y_{\text{CO}} = \frac{\xi_e}{1 + \xi_e} \cdot \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad y_{\text{H}_2} = \frac{3\xi_e}{1 + \xi_e} \cdot \frac{1}{2}$$

Man überzeugt sich leicht, dass gilt:  $y_{\text{CH}_4} + y_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ . Damit erhält man:

$$\begin{aligned} K_{p,900} = 0,5095 &= \frac{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot p^2 = \frac{27 \xi_e^4 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^4}{(1 - \xi_e)^2 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^2 (1 + \xi_e)^2} \cdot p^2 \\ &= \frac{27}{4} \cdot \frac{\xi_e^4}{(1 - \xi_e)^2 \cdot (1 + \xi_e)^2} \cdot p^2 \end{aligned}$$

Die Lösung für  $\xi_e$  (quadratische Gleichung) lautet für  $p = 1$  bar:

$$\xi_e = 0,46427$$

Damit ergibt sich für die Molenbrüche im Gleichgewicht:

$$y_{\text{CH}_4} = y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1829, \quad y_{\text{CO}} = 0,1585, \quad y_{\text{H}_2} = 0,4757$$

Eine andere Methode zur Berechnung der Zusammensetzung einer reaktiven Mischung im chemischen Gleichgewicht bei vorgegebenen Anfangsmolzahlen  $n_i^0$  ist die *Methode der atomaren*

**Bilanzen.** Wir wollen diese Methode am Beispiel der Reaktion Gl. (2.13) darstellen. Bei jeder chemischen Reaktion bleibt ja die Gesamtzahl der Atome, also hier C, O und H, während des Umsatzes unverändert. Die Atomzahl  $n_i$  (in mol) ist durch die Anfangsbedingungen festgelegt. Im Fall der Reaktion Gl. (2.13) lautet sie:

$$\begin{aligned}n_C &= n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} = n_{\text{CH}_4}^0 = 1 \\n_H &= 4n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{H}_2} = 4n_{\text{CH}_4}^0 + 2n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6 \\n_O &= n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1\end{aligned}$$

Für das Verhältnis der Bilanzen folgt:

$$\frac{n_C}{n_H} = \frac{1}{6} = \frac{y_{\text{CH}_4} + y_{\text{CO}}}{4y_{\text{CH}_4} + 2y_{\text{H}_2\text{O}} + 2y_{\text{H}_2}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{n_C}{n_O} = 1 = \frac{y_{\text{CH}_4} + y_{\text{CO}}}{y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{CO}}} \quad (2.14)$$

oder:

$$2y_{\text{CH}_4} - 2y_{\text{H}_2\text{O}} + 6y_{\text{CO}} - 2y_{\text{H}_2} = 0$$

sowie:

$$y_{\text{CH}_4} - y_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

Daraus folgt:

$$y_{\text{CH}_4} = y_{\text{H}_2\text{O}}, \quad 3y_{\text{CO}} = y_{\text{H}_2} \quad \text{und} \quad 2y_{\text{H}_2\text{O}} + 4y_{\text{CO}} = 1 \quad (2.15)$$

Substitution in das MWG ergibt:

$$\frac{K_p}{p^2} = \frac{y_{\text{CO}} \cdot y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{CH}_4} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{3} \frac{y_{\text{H}_2}^4}{\left(1 - \frac{4}{3}y_{\text{H}_2}\right)^2} \cdot 4 \quad (2.16)$$

Daraus folgt die quadratische Bestimmungsgleichung für  $y_{\text{H}_2}$ :

$$y_{\text{H}_2}^2 + \frac{2}{3} \frac{\sqrt{3K_p}}{p} \cdot y_{\text{H}_2} - \frac{\sqrt{3K_p}}{2p} = 0$$

Einsetzen der vorgegebenen Daten ergibt:

$$y_{\text{H}_2}^2 + 0,8242 \cdot y_{\text{H}_2} - 0,61816 = 0 \quad (2.17)$$

mit der Lösung:

$$y_{\text{H}_2} = -\frac{0,8242}{2} + \sqrt{\left(\frac{0,8242}{2}\right)^2 + 0,61816} = 0,4757 \quad (2.18)$$

Ferner erhält man:

$$y_{\text{CO}} = \frac{1}{3}y_{\text{H}_2} = 0,1585 \quad \text{und} \quad y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} - 2y_{\text{CO}} = 0,1829 \quad (2.19)$$

in völliger Übereinstimmung mit dem nach der Methode der Reaktionslaufzahl erhaltenen Resultat.



## 2.3 Temperaturabhängigkeit idealer Gasgleichgewichte und freie Standardreaktionsenthalpien

Wir hatten bereits festgestellt, dass  $K_p^{\text{id}}$  nicht vom Druck, sondern nur von der Temperatur abhängt. Der Grund ist, dass  $\mu_{i0}$  beim Bezugszustand von  $p = 1$  bar definiert ist und somit nur noch von  $T$  abhängt. Für die Temperaturabhängigkeit von  $K_p^{\text{id}}$  erhält man aus Gl. (2.6):

$$\left( \frac{d \ln K_p^{\text{id}}}{dT} \right) = -d \left( \frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT} \right) / dT = \frac{\Delta_R \bar{G}^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left( \frac{d\Delta_R \bar{G}^0}{dT} \right)$$

Wir setzen Gl. (1.18) ein, die natürlich auch für die Differenzen wie  $\Delta_R \bar{G}^0$  und  $\Delta_R \bar{H}^0$  gilt, sodass wir erhalten:

$$\boxed{\left( \frac{d \ln K_p^{\text{id}}}{dT} \right) = \frac{\Delta_R \bar{H}^0}{RT^2}} \quad (2.20)$$

Gl. (2.20) heißt auch sog. *van't Hoff'sche Gleichung*.

$\Delta_R \bar{H}^0 = \sum \nu_i \bar{H}_i^0$  ist die Standardreaktionsenthalpie. Sie lässt sich also aus der Temperaturabhängigkeit von  $\ln K_p^{\text{id}}$  bestimmen. Damit ergibt sich eine Vergleichsmöglichkeit mit kalorimetrisch ermittelten Werten von  $\Delta_R \bar{H}^0$ . Beide Wege zur Bestimmung von  $\Delta_R \bar{H}^0$  müssen dasselbe experimentelle Resultat ergeben. Diesen Vergleich der mit verschiedenen Methoden bestimmten Werte von  $\Delta_R \bar{H}^0$  nennt man einen thermodynamischen Konsistenztest.

Es erhebt sich jetzt die Frage: kann man  $K_p(T)$  vorausberechnen, ohne dass man die Gleichgewichtszusammensetzung der reaktiven Mischung messen muss? Das ist eine sehr wichtige Frage, da solche Messungen oft sehr aufwendig sind und man in manchen Fällen nicht sicher sein kann, ob das chemische Gleichgewicht sich wirklich eingestellt hat.

Da  $K_p$  durch den Wert von  $\Delta_R \bar{G}^0(T)$  eindeutig festgelegt ist, lautet die Antwort: es genügt, die Standardwerte  $\mu_{i0}(T) = \bar{G}_i^0(T)$ , also die freien molaren Enthalpien im reinen Zustand bei  $p = 1$  bar der einzelnen Reaktionsteilnehmer, also der Edukte und Produkte, zu kennen, dann kann  $K_p$  sofort über

$$K_p = e^{-\Delta_R \bar{G}^0(T)/RT} \quad (2.21)$$

angegeben werden, da ja  $\Delta_R \bar{G}^0(T) = \sum \nu_i \bar{G}_i^0(T)$ . Konsequenterweise lautet dann die nächste Frage: woher kennt man die Werte von  $\bar{G}_i^0(T)$  bei 1 bar? Hier ergibt sich die Antwort aus folgendem Zusammenhang.

Für  $\bar{G}_i^0(T)$  gilt ja:

$$\bar{G}_i^0(T) = \bar{H}_i^0(T) - T \cdot \bar{S}_i^0(T)$$

$\bar{H}_i^0(T)$  wird gleich der molaren Bildungsenthalpie der Verbindung aus ihren Elementen, also gleich  $\Delta_f \bar{H}_i^0(T)$  gesetzt und bezieht sich auf den Zustand des idealen Gases bei 1 bar. Entsprechendes gilt

für die freie Enthalpie  $\overline{G}_{i0}(T)$ , sie wird mit der freien Standardbildungsenthalpie  $\Delta^f \overline{G}_i^0(T)$  identifiziert. Es gilt ebenso wie bei  $\Delta^f \overline{H}_i^0(T)$ , dass  $\Delta^f \overline{G}_i^0(T)$  bei  $T = 298,15$  K und 1 bar für alle Elemente  $i$  in ihrem bei diesen Bedingungen thermodynamisch stabilen Zustand gleich Null gesetzt wird. Ist der thermodynamische Zustand einer chemischen Verbindung bei  $T = 298,15$  K und 1 bar ein kondensierter Zustand, dann ist der Dampfdruck im Gleichgewicht offensichtlich kleiner als 1 bar. In diesem Fall wird eine Korrektur des Dampfes (Unterschied zwischen Fugazität und Druck) auf den Druck des entsprechenden idealen Gases bei 1 bar durchgeführt. Es gilt also allgemein:

$$\Delta^f \overline{G}_i^0(298) = \Delta^f \overline{H}_i^0(298) - 298,15 \cdot \Delta^f \overline{S}_i^0(298) \quad (2.22)$$

Werte für  $\Delta^f \overline{G}_i^0(298)$  und  $\Delta^f \overline{H}_i^0(298)$  für Gase (Index g) sind in Anhang A.3 tabelliert. Werte von  $\Delta^f \overline{S}_i^0(298)$  sind in Anhang A.3 nicht angegeben, da im Fall der Entropie sich sowohl bei den Elementen als auch bei den Verbindungen die absoluten Werte der Entropie ermitteln lassen (3. Hauptsatz der Thermodynamik). Sie werden in Anhang A.3 mit  $\overline{S}_i^0(298)$  bezeichnet.

So ist z. B. die absolute (sog. konventionelle molare) Entropie

$$\begin{aligned} \text{von HCl} \quad \quad \quad \overline{S}_{\text{HCl}}^0(298) &= 186,908 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \text{von H}_2 \quad \quad \quad \overline{S}_{\text{H}_2}^0(298) &= 130,684 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ \text{von Cl}_2 \quad \quad \quad \overline{S}_{\text{Cl}_2}^0(298) &= 223,066 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

Damit lässt sich für die Standardreaktionsentropie bei 298 K für die HCl-Bildungsreaktion aus  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta_R \overline{S}_{\text{HCl}}^0(298) &= \overline{S}_{\text{HCl}}^0(298) - \frac{1}{2} \overline{S}_{\text{H}_2}^0(298) - \frac{1}{2} \overline{S}_{\text{Cl}_2}^0(298) \\ &= 10,033 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Der Wert von  $\Delta_R \overline{H}_{\text{HCl}}^0(298)$  ist identisch mit  $\Delta^f \overline{H}_{\text{HCl}}^0(298)$ , da für die Elemente  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$   $\Delta^f \overline{H}_i^0(298) = 0$  gilt, er beträgt  $-92,307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Damit folgt:

$$\begin{aligned} \Delta_R \overline{G}_{\text{HCl}}^0(298) &= -92,307 - 298,15 \cdot \frac{10,033}{1000} \\ &= -95,298 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ähnlich wird in anderen Fällen verfahren. Auf diese Weise können für beliebige chemische Gasreaktionen die Standardreaktionsgrößen  $\Delta_R \overline{G}^0(298)$ ,  $\Delta_R \overline{H}^0(298)$  und  $\Delta_R \overline{S}^0(298)$  mit Hilfe von tabellierten Werten der Standardbildungsgrößen  $\Delta^f \overline{G}_i^0(298)$ ,  $\Delta^f \overline{H}_i^0(298)$  und  $\overline{S}_i^0(298)$  leicht berechnet werden. Eine Auswahl von Standardbildungsgrößen ist in Anhang A.3 wiedergegeben. Zusätzlich sind noch Werte der Molwärme  $\overline{C}_{p,298}$  angegeben. Wenn in der Tabelle der Index (g) hinter dem Formelzeichen steht, handelt es sich dabei also um die entsprechenden thermodynamischen Werte im *idealen Gaszustand* bei 298,15 K und 1 bar. Für die Standardbildungsgrößen einer idealen Gasreaktion gilt also bei 298 K:

$$\begin{aligned}
 \Delta_R \bar{G}^0(298) &= \sum \nu_i \Delta_f \bar{G}_i^0(298) \\
 \Delta_R \bar{H}^0(298) &= \sum \nu_i \Delta_f \bar{H}_i^0(298) \\
 \Delta_R \bar{S}^0(298) &= \sum \nu_i \bar{S}_i^0(298) \\
 \Delta_R \bar{C}_p^0(298) &= \sum \nu_i \bar{C}_{p,i}^0(298)
 \end{aligned}
 \tag{2.23}$$

Will man  $\Delta_R \bar{G}^0$  bei einer anderen Temperatur  $T \neq 298$  K bestimmen, so gilt zunächst:

$$\Delta_R \bar{G}^0(T) = \Delta_R \bar{H}^0(298) + \int_{298}^T \Delta_R \bar{C}_p^0 dT - T \Delta_R \bar{S}^0(T)$$

Mit

$$\Delta_R \bar{S}^0(T) = \Delta_R \bar{S}^0(298) + \int_{298}^T \frac{\Delta_R \bar{C}_p^0}{T} dT$$

ergibt sich dann:

$$\Delta_R \bar{G}^0(T) = \Delta_R \bar{H}^0(298) + \int_{298}^T \Delta_R \bar{C}_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_R \bar{C}_p^0}{T} dT - T \Delta_R \bar{S}^0(298)$$

und da gilt:

$$\Delta_R \bar{S}^0(298) = \frac{\Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298)}{298}$$

folgt schließlich:

$$\Delta_R \bar{G}^0(T) = \Delta_R \bar{H}^0(298) + \int_{298}^T \Delta_R \bar{C}_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta_R \bar{C}_p^0}{T} dT - \frac{T}{298} \left\{ \Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298) \right\}
 \tag{2.24}$$

Damit kann man die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}^0(T)$  für eine beliebige Gasreaktion bei vorgegebener Temperatur  $T$  berechnen. Unter der Annahme, dass  $\Delta_R \bar{C}_p^0$  nicht von der Temperatur abhängt, ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \Delta_R \bar{G}^0(T) &= \Delta_R \bar{H}^0(298) + \Delta_R \bar{C}_p^0(298)(T - 298) - T \Delta_R \bar{C}_p^0(298) \ln \frac{T}{298} - \\
 &\quad \frac{T}{298} \left( \Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298) \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.25}$$

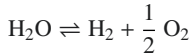
Als Beispiel wollen wir die Ammoniaksynthesereaktion behandeln und  $\Delta_R \bar{G}^0$  und  $K_p$  bei 400 °C = 673,15 K berechnen. Mit Hilfe der Tabelle in Anhang A.3 findet man:

$$\begin{aligned}\Delta_R \bar{G}^0(298) &= 2 \cdot (-16,38 \cdot 10^3) - 3 \cdot 0 - 1 \cdot 0 = -32,76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_R \bar{H}^0(298) &= 2 \cdot (-45,9) \cdot 10^3 - 3 \cdot 0 - 1 \cdot 0 = -91,80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_R \bar{C}_p^0(298) &= 2 \cdot 35,06 - 3 \cdot 28,824 - 1 \cdot 19,125 = -45,48 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

Damit ergibt sich aus Gl. (2.25):

$$\begin{aligned}\Delta_R \bar{G}^0(673) &= 49,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ K_{673} &= \exp \left[ -\frac{49420}{R \cdot 673} \right] = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2}\end{aligned}$$

Direkt vor Gl. (2.11) wurde  $K_p^{\text{id}}$  für die Ammoniaksynthesereaktion zu  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2}$  bei 400 °C = 673 K angegeben. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R \bar{C}_p^0$ , erhält man den korrekten Wert von  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ bar}^{-2}$ . Wir wollen noch das Beispiel der Reaktion für die Wasserspaltung, die Umkehrung der „Knallgasreaktion“, behandeln:



Die thermische Wasserspaltung findet erst bei sehr hohen Temperaturen statt, daher spielt hier die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R \bar{C}_p$  eine größere Rolle als bei der Ammoniaksynthese, und man kann bei Anwendung von Gl. (2.24) temperaturabhängigen Terme von  $\Delta_R \bar{C}_p^0$  nicht mehr vernachlässigen. Für  $\Delta_R \bar{C}_p^0$  gilt:

$$\Delta_R \bar{C}_p^0 = \bar{C}_{p,\text{H}_2} + \frac{1}{2} \bar{C}_{p,\text{O}_2} - \bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}}$$

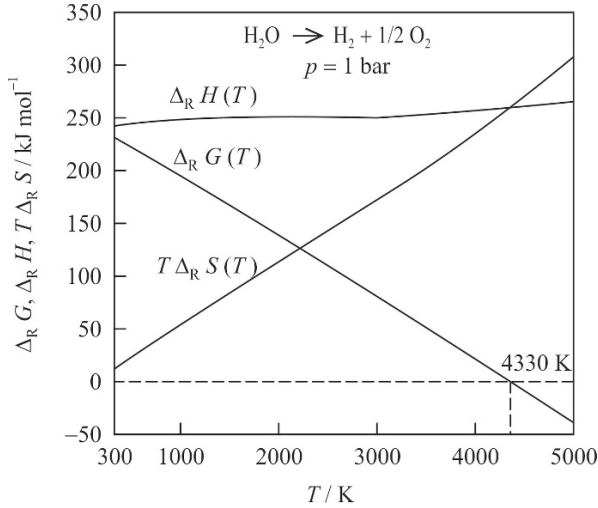
Mit den Parametern  $a$ ,  $b$  und  $c$  für  $\bar{C}_p$  aus Tabelle A.2 ergibt sich:

$$\Delta_R \bar{C}_p^0 = 11,572 - 3,9625 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,0851 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Damit erhält man für  $\Delta_R \bar{H}$  und  $\Delta_R \bar{G}$  nach Gl. (2.24) ( $\Delta_R \bar{H}^0(298) = -\Delta_f \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 241,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta_R \bar{G}^0(298) = -\Delta_f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 228,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$\begin{aligned}\Delta_R \bar{H}(T) &= \Delta_R \bar{H}^0(298) + 11,572(T - 298) - 1,981 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2) \\ &\quad - 3,617 \cdot 10^{-7} \cdot (T^3 - 298^3)\end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned}\Delta_R \bar{G}(T) &= \Delta_R \bar{H}(T) - T \left[ 11,572 \cdot \ln \frac{T}{298} - 3,9625 \cdot 10^{-3} (T - 298) \right. \\ &\quad \left. - 0,5426 \cdot (T^2 - 298^2) \right] - \frac{T}{298} \left( \Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298) \right)\end{aligned} \quad (2.27)$$



**Abb. 2.3**  $\Delta_R \bar{G}(T)$ ,  $\Delta_R \bar{H}(T)$  und  $\Delta_R \bar{S}(T)$  für die Reaktion  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  — nach Gl. (2.26), (2.27) und (2.28).

und für die Reaktionsentropie  $\Delta_R \bar{S}$ :

$$\Delta_R \bar{S}(T) = \frac{\Delta_R \bar{H}(T) - \Delta_R \bar{G}(T)}{T} \quad (2.28)$$

Die Funktionen  $\Delta_R \bar{G}(T)$ ,  $\Delta_R \bar{H}(T)$  und  $\Delta_R \bar{S}(T)$  sind für die Wasserspaltungsreaktion in Abb. 2.3 dargestellt.

$\Delta_R \bar{G}(T)$  ist positiv für  $T < 4300$  K und wird erst oberhalb dieser Temperatur negativ, d. h., erst bei  $T > 4300$  K ist eine merkliche Wasserspaltung zu beobachten. Setzt man bei der Berechnung von  $\Delta_R \bar{G}(T)$  und  $\Delta_R \bar{H}(T)$  hingegen  $\Delta_R C_p = \Delta_R \bar{C}_p(298)$ , ergeben sich bei höheren Temperaturen deutliche Abweichungen von den korrekten Ergebnissen für  $\Delta_R \bar{G}(T)$ ,  $\Delta_R \bar{H}(T)$  und  $\Delta_R \bar{S}(T)$ . In den Aufgaben 2.10.1 bis 2.10.8 werden verschiedene Probleme und Anwendungen von idealen Gasgleichgewichten behandelt. Das Verhalten der Molwärme eines Gasreaktionsgleichgewichtes als Funktion der Temperatur zeigt eine charakteristische Besonderheit, die im Anwendungsbeispiel 2.9.9 behandelt wird.

Einfache Beispiele für homogene ideale Gasgleichgewichte findet der Leser in 2.10.1, 2.10.2 und 2.10.14. Weitere Anwendungen unterschiedlicher Art: 2.9.5 (Volumenarbeit dissoziierter Gase), 2.10.11 (Dehydrierung, Erdgasindustrie), 2.9.10 (chemische Energiespeicher), 2.9.7 (COS in der Venusatmosphäre), 2.9.8 (künstliche Marsatmosphäre), 2.10.5 (Ameisensäurezerfall,  $\text{H}_2$ -Gewinnung).

## 2.4 Homogene chemische Gleichgewichte in realen fluiden Systemen

Wir betrachten reale fluide Gemische, in denen chemische Reaktionen ablaufen. Die Realität lässt sich in allgemeiner Form einführen, indem man statt der Partialdrücke  $p_i$  die Fugazitäten  $f_i = \varphi_i p_i$  mit den Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  verwendet (s. Gl. (1.48) und (1.49)):

Die Ableitung, die dann zum Massenwirkungsgesetz führt, ist ansonsten völlig identisch mit der für ideale Gase nach Gl. (2.6) bzw. (2.12) und man erhält:

$$p^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i y_i^{\nu_i} = K_p^{\text{id}}(T) \cdot \prod_i \varphi_i^{-\nu_i} = K_p^{\text{real}}(T, p, y_i) \quad (\text{reale Gase}) \quad (2.29)$$

oder

$$p^{\sum \nu_i} \prod_i y_i^{\nu_i} = K_p^{\text{id}}(T) K_\varphi(T, p, y_i) \quad \text{mit} \quad K_\varphi(T, p, y_i) = \prod_i \varphi_i^{-\nu_i} \quad (2.30)$$

$K_p^{\text{real}}(T, p, y_i) = K_p^{\text{id}} \cdot K_\varphi$  ist nun aber neben  $T$  auch von  $p$  und den  $y_i$ -Werten selbst abhängig, denn die Werte von  $\varphi_i$  hängen von  $T, p$  und der Zusammensetzung  $y_i$  ab. Sie sind aus  $p, V, T, y_i$ -Daten der Mischung prinzipiell durch Experimente bestimmbar. Das ist in der Regel aber schwierig. Ein möglicher Ausweg ist ihre Bestimmung aus einer Zustandsgleichung. Das funktioniert folgendermaßen: bei Vorgabe von  $K_p^{\text{id}}(T)$  und  $p$  ist auch die Zusammensetzung  $y_i$  für das hypothetische ideale Gasgemisch gegeben. Damit können die  $\varphi_i$ -Werte in erster Näherung aus einer geeigneten Zustandsgleichung nach Gl. (2.30) berechnet werden. Der erhaltene Korrekturfaktor  $\prod_i \varphi_i^{-\nu_i}$  wird in Gl. (2.29) eingesetzt und legt dann einen neuen Satz von  $y_i$ -Werten fest. Mit diesen wird  $\varphi_i$  in 2. Näherung über Gl. (2.30) berechnet. In dieser Weise fährt man fort, bis nach der  $n$ -ten Näherung linke und rechte Seite von Gl. (2.30) im Rahmen einer genügend kleinen Differenz identisch werden. Es handelt sich also um ein iteratives Lösungsverfahren. Diese Methode sieht zwar aufwendig aus, ist aber mit Hilfe eines Computers rasch zu lösen. Sie erfordert allerdings eine gute Zustandsgleichung für Gemische, wenn das Ergebnis zuverlässig sein soll.

Wir wollen als Beispiel die Realgaseigenschaften und ihren Einfluss auf die Zusammensetzung des Ammoniaksynthesegleichgewichts untersuchen, indem wir zur Berechnung der Fugazitäten  $\varphi_{\text{H}_2}, \varphi_{\text{N}_2}$  und  $\varphi_{\text{NH}_3}$  von Gl. (1.82) Gebrauch machen, also zur Berechnung von  $\varphi_i$  die v. d. Waals-Gleichung in ihrer Reihenentwicklung bis zum 2. Virialkoeffizienten eingesetzt haben. Die notwendigen Parameter der beteiligten Reaktionspartner lauten für die v. d. Waals-Gleichung

	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$a/\text{J m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$	0,0247	0,1370	0,4257
$b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$3,740 \cdot 10^{-5}$

Für das Gleichgewicht gilt:

$$K_p = \frac{1}{p^2} \frac{y_{\text{NH}_3}^2}{y_{\text{N}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{\varphi_{\text{NH}_3}^2}{\varphi_{\text{N}_2} \cdot \varphi_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{p^2} \frac{y_{\text{NH}_3}^2}{y_{\text{N}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^3} \cdot K_\varphi \quad (2.31)$$

Rechnerisch geht man wie oben geschildert vor. Dem berechneten Ergebnis lassen sich experimentelle Werte aus Messungen von  $y_i$  gegenüberstellen. Den Vergleich zeigt Tabelle 2.1.

**Tab. 2.1** Berechnete und experimentelle Werte  $K_\varphi$  für die  $\text{NH}_3$ -Synthesereaktion bei  $T = 723 \text{ K}$ .

berechnet	experimentell	
$\varphi_{\text{NH}_3}^2 / (\varphi_{\text{N}_2} \cdot \varphi_{\text{H}_2}^3) = K_\varphi$	$K_p / K_p^{\text{id}} = K_\varphi$	$p/\text{bar}$
1,056	1,11	100
1,257	1,355	300
1,798	1,985	600
3,301	3,566	1000

Die Übereinstimmung ist erstaunlich gut, wenn man bedenkt, dass die einfache v. d. Waals-Gleichung bis zum 2. Virialkoeffizienten verwendet wurde. Möglicherweise kompensieren sich fehlerhafte Werte in Zähler und Nenner des Korrekturfaktors  $\varphi_{\text{NH}_3}^2 / (\varphi_{\text{N}_2} \cdot \varphi_{\text{H}_2}^3)$ . Man sieht jedenfalls, dass Realgaseigenschaften bei höheren Drücken einen beachtlichen Einfluss auf die Zusammensetzung chemischer Reaktionsgleichgewichte haben können.

Weitere Beispiele für reale chemische Gasgleichgewichte werden ausführlich in Aufgabe 2.10.8 und Anwendungsbeispiel 2.9.3 behandelt.

Wir betrachten jetzt *chemische Gleichgewichte in realer kondensierter, d. h., flüssiger Phase*. Wir wählen dabei  $x_i$  statt  $y_i$  als Bezeichnung für den Molenbruch in der flüssigen Phase und statt  $K_y$  jetzt  $K_x$ . Nach wie vor gilt Gl. (2.29), für die man auch schreiben kann:

$$p^{\sum v_i} \cdot K_x = K_p^{\text{id}} \cdot \prod_i \left( \frac{\varphi_{i0}}{\varphi_i} \right)^{v_i} \cdot \prod_i \varphi_{i0}^{-v_i} \quad \text{mit} \quad K_x = \prod_i \varphi_i^{v_i} \quad (2.32)$$

Wenn wir beachten, dass ja gilt:

$$p^{\sum v_i} \cdot \prod_i \varphi_{i0}^{v_i} = \prod_i f_{i0}^{v_i}$$

folgt:

$$K_x \cdot \prod_i \left( \frac{\varphi_i}{\varphi_{i0}} \right)^{v_i} = K_p^{\text{id}} \cdot \prod_i f_{i0}^{-v_i}(p, T) = \prod_i a_i^{v_i} \quad (2.33)$$

wobei  $a_i$  die Aktivitäten in der flüssigen Phase sind mit  $a_i = x_i(\varphi_i/\varphi_{i0})$  (s. Gl. (1.53)) und  $\gamma_i = \varphi_i/\varphi_{i0}$  die Aktivitätskoeffizienten.

Da  $K_p^{\text{id}} = e^{-\Delta \bar{G}_R^{\text{id}}/RT}$  (mit  $\Delta \bar{G}_R^{\text{id}} = \sum v_i \mu_{i0}^{\text{id, Gas}}(T)$ ) und  $\mu_{i0}^{\text{fl}}(p, T) - \mu_{i0}^{\text{id, Gas}}(T) = RT \ln f_{i0}(T, p)$ , folgt schließlich:

$$\prod_i a_i^{v_i} = K_a = e^{-\Delta \bar{G}_R^{\text{fl}}(p, T)/RT} \quad (\text{flüssige Phase}) \quad (2.34)$$

Damit ist  $K_a$  eine neu definierte Gleichgewichtskonstante, die als Verhältnis der Aktivitäten definiert ist.  $\Delta \bar{G}_R^{\text{fl}}(p, T) = \sum v_i \mu_{i0}^{\text{fl}}(p, T)$  ist nun die freie Standardreaktionsenthalpie der reinen *flüssigen* Komponenten. Gl. (2.34) wird zwar für flüssige Mischungen bevorzugt benutzt, ist aber

im Prinzip für alle Mischungen vom idealen Gas bis zur Flüssigkeit gültig, der Standardzustand für  $\overline{\Delta G}_R^{\text{fl}}$  ist generell der der reinen, realen Komponente bei derselben Temperatur und demselben Druck  $p$  wie in der Mischung.

Wenn alle reinen Komponenten  $i$ , die Reaktionsteilnehmer sind, bei vorgegebener Temperatur  $T$  im 2-Phasengleichgewicht Dampf-Flüssig vorliegen, gilt:

$$f_{i0}(T, p_{i,\text{sat}}) = p_{i,\text{sat}}(T) \cdot \varphi_{i0,\text{sat}}(T) \quad (2.35)$$

Für den Dampfdruck  $p$  der reaktiven flüssigen Mischung gilt nun aber i. A., dass  $p \neq p_{i,\text{sat}}$  ist. Dann kann man auch schreiben:

$$K_a = K_p^{\text{id}} \cdot \prod_i f_{i0}^{-\nu_i}(T, p_{i,\text{sat}}) \cdot \prod_i \exp \left\{ -\nu_i \int_{p_{i,\text{sat}}}^p \overline{V}_i^0 \cdot dp/RT \right\} \quad (2.36)$$

wobei von

$$f_{i0}(p) = f_{i0}(p_{i,\text{sat}}) \cdot \exp \left[ \int_{p_{i,\text{sat}}}^p \overline{V}_i^0 dp/RT \right]$$

Gebrauch gemacht wurde.

Wenn der Druck  $p$  größer als alle  $p_{i,\text{sat}}$  ist, ist  $\overline{V}_i^0$  das Molvolumen der flüssigen Phase. Ist  $p$  jedoch kleiner als einer oder mehrere der  $p_{i,\text{sat}}$ -Werte, so gilt für diese Komponente  $i$ , dass  $\overline{V}_i^0$  das Molvolumen des Dampfes, d. h., des realen Gases der Komponente  $i$  ist. Im Fall, dass  $p >$  alle  $p_{i,\text{sat}}$ , sind die Werte von allen  $\overline{V}_i^0$  in der Regel klein und die Kompressibilität ist ebenfalls gering. Es kann dann mit guter Näherung geschrieben werden ( $p > p_{i,\text{sat}}$ ):

$$\exp \left[ \int_{p_{i,\text{sat}}}^p \overline{V}_i^0 dp/RT \right] \cong \exp \left[ \overline{V}_i^0 (p - p_{i,\text{sat}})/RT \right] \quad (2.37)$$

Dieser Exponentialterm heißt *Poynting-Korrektur*. Wenn  $p$  nicht allzu groß ist ( $p < 100$  bar), kann der Poyntingkorrektur-Faktor in der Regel gleich 1 gesetzt werden. Für den Fall, dass  $p < p_{i,\text{sat}}^0$  gilt, ist die Poyntingkorrektur überflüssig, d. h., der Exponentialterm fällt weg, da der Stoff  $i$  beim Druck  $p$  im reinen Zustand in homogener Phase vorliegt.

In der Regel wird Gl. (2.36) bzw. (2.34) mit  $\gamma_i = \varphi_i/\varphi_{i0}$  in der folgenden Form gebraucht:

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = K_x \cdot K_\gamma = \prod_i x_i^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \quad (2.38)$$

Um die Gleichgewichtszusammensetzung in der flüssigen Phase, also  $K_x$ , berechnen zu können, müssen jetzt noch die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  bekannt sein. Diese lassen sich aus sog.  $G^E$ -Modellen mehr oder weniger gut berechnen, d. h., in der Regel aus semi-empirischen Ansätzen für  $\ln \gamma_i$ .

Im einfachsten Fall haben wir bei binären Mischungen bereits in Abschnitt 1.5 (Gl. (1.87))  $RT \ln \gamma_1 = a \cdot x_2^2$  bzw.  $RT \ln \gamma_2 = a \cdot x_1^2$  kennengelernt und bei Phasengleichgewichtsbeschreibungen benutzt.



**Abb. 2.4** Isomeriegleichgewicht zwischen Isopenten**Tab. 2.2** Parameter des Isomerengleichgewichtes zwischen Isopenten

$\left(\frac{x_{1\text{MB}}}{x_{2\text{MB}}}\right)_{\text{exp}}$	$\left(\frac{y_{1\text{MB}}}{y_{2\text{MB}}}\right)_{\text{exp}}$	$K_p^{\text{id}}$	$p_{2\text{MB},\text{sat}}/\text{bar}$	$p_{1\text{MB},\text{sat}}/\text{bar}$	$K_p^{\text{id}} \cdot \frac{p_{2\text{MB},\text{sat}}}{p_{1\text{MB},\text{sat}}}$
7,10	6,43	6,43	3,95	3,58	7,10

Wir wollen jetzt als Beispiel an dem einfachen System eines chemischen Isomeriegleichgewichtes von Isopenten diese Zusammenhänge erläutern. Die chemische Reaktion ist in Abb. 2.4 dargestellt. Sie läuft bei 353 K in der flüssigen Phase ab. Wegen der Ähnlichkeit der beiden isomeren Moleküle kann in der flüssigen Phase Idealität, das heißt, näherungsweise die Gültigkeit der sog. Lewis'-Randall'schen Fugazitätsregel angenommen werden ( $\varphi_i = \varphi_{i0}$ ,  $\gamma_i = 1$ ,  $K_\gamma = 1$ ), und es sollte nach Gl. (2.36) gelten:

$$\frac{a_{1\text{MB}}}{a_{2\text{MB}}} = \frac{x_{1\text{MB}}}{x_{2\text{MB}}} = K_p^{\text{id}} \cdot \frac{f_{2\text{MB},\text{sat}}}{f_{1\text{MB},\text{sat}}} \quad (2.39)$$

wobei wir die Poynting-Korrektur vernachlässigen, da sie nur äußerst geringfügig von 1 abweicht. Setzen wir, ebenfalls der Ähnlichkeit der Isomeren wegen, in der Dampfphase  $\varphi_{1\text{MB},0} \cong \varphi_{2\text{MB},0}$ , so ergibt sich

$$\frac{x_{1\text{MB}}}{x_{2\text{MB}}} = e^{-\Delta \bar{G}_R^{\text{id}}/RT} \cdot \frac{p_{2\text{MB},\text{sat}}}{p_{1\text{MB},\text{sat}}}$$

bzw. für die Gasphase:

$$\frac{y_{1\text{MB}}}{y_{2\text{MB}}} = e^{-\Delta \bar{G}_R^{\text{id}}/RT}$$

Tabelle 2.2 zeigt die Ergebnisse bei 353 K.

Die in der Gleichgewichtsmischung in flüssiger (Molenbrüche  $x_i$ ) wie gasförmiger Phase (Molenbrüche  $y_i$ ) experimentell gefundenen Molenbruchverhältnisse stimmen gut mit den berechneten Werten für  $K_p^{\text{id}}$  bzw.  $K_p^{\text{id}} \cdot p_{2\text{MB},\text{sat}}/p_{1\text{MB},\text{sat}}$  überein. Dabei wurde  $K_p^{\text{id}}$  aus Tabellenwerten für  $\Delta_R \bar{G}^{\text{id}} = \Delta^f \bar{G}_{1\text{MB}} - \Delta^f \bar{G}_{2\text{MB}}$  berechnet.

Nur zur Übung wollen wir hypothetisch jetzt annehmen, dass  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  nicht gleich 1 sind, sondern es soll gelten:  $RT \ln \gamma_1 = a \cdot (1 - x_1)^2$  und  $RT \ln \gamma_2 = a \cdot x_1^2$  mit  $a/RT = 0,5$ . Es ergibt

sich dann ( $x_1 = x_{\text{MB}}$ ):

$$7,1 = \frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{e^{\frac{a}{RT} \cdot (1-x_1)^2}}{e^{\frac{a}{RT} \cdot x_1^2}}$$

In erster Näherung ( $\gamma_1 = 1$ ) ist  $x_1 = 0,875$ , setzt man das in die e-Faktoren ein und löst erneut nach  $x_1$  auf, ergibt sich  $x_1 = 0,9105$ . Wiederholt man die Prozedur, ergibt sich  $x_1 = 0,913$ . Das iterative Berechnungsverfahren konvergiert rasch und ergibt  $x_1 = 0,915$ . Ein hypothetischer Einfluss von  $\gamma_1$  mit  $a/RT = 0,5$  verschiebt also  $x_1$  von 0,875 nach 0,915 und  $x_2$  von 0,125 nach 0,085. In den meisten reaktiven Mischungen realer Systeme kommen jedoch mehr als 2 Komponenten vor, in der Regel sind 3 oder 4 Reaktionspartner und häufig ist noch eine weitere inerte Komponente (Lösemittel) vorhanden. Hier benötigt man von jeder Komponente den Aktivitätskoeffizienten. Aktivitätskoeffizienten-Modelle für Mehrkomponenten-Mischungen haben wir in Abschnitt 1.18 behandelt. Im Allgemeinen hängen dann die Aktivitätskoeffizienten von den Konzentrationen aller Komponenten in der Mischung ab.

Wir betrachten nun Reaktionen in hoher Verdünnung in einem Lösemittel, das meistens selbst nicht an der Reaktion teilnimmt. Häufig handelt es sich dabei um wässrige Lösungen. Zunächst gilt natürlich auch hier:

$$\prod_i a^{v_i} = K_x \cdot K_\gamma = K_a = e^{-\Delta_R \bar{G}_0^\text{fl}/RT}$$

Im Extremfall unendlicher Verdünnung gilt:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \left( \frac{a_i}{x_i} \right) = \gamma_i^\infty$$

$\gamma_i^\infty$  sind die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten  $i$  in unendlicher Verdünnung im Lösemittel. Sie sind voneinander unabhängig und ihr Wert hängt nur von der jeweiligen Komponente  $i$  und dem Lösemittel LM ab.

Ferner gilt im hochverdünnten Bereich:

$$x_i \cong \frac{n_i}{n_{\text{LM}}} = \frac{n_i}{V_{\text{LM}}} \cdot \left( \frac{V_{\text{LM}}}{n_{\text{LM}}} \right) = c_i \cdot \bar{V}_{\text{LM}} \quad (2.40)$$

wobei  $n_{\text{LM}}$  die Molzahl,  $V_{\text{LM}}$  das Volumen und  $\bar{V}_{\text{LM}}$  das Molvolumen des Lösemittels bedeuten.  $c_i$  ist die molare Konzentration von  $i$ . Damit ergibt sich in *nicht* unendlich verdünnten Lösungen ( $c_i > 0$ ):

$$\bar{V}_{\text{LM}}^{\sum v_i} \prod_i c_i^{v_i} \left( \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \right)^{v_i} \cdot (\gamma_i^\infty)^{v_i} = K_a = e^{-\Delta_R \bar{G}_0^\text{fl}/RT}$$

Die Lösungen sollten allerdings nicht zu konzentriert sein, damit  $x_i \approx c_i \bar{V}_{\text{LM}}$  noch näherungsweise gültig bleibt.

Dann kann man folgendermaßen schreiben:

$$\prod_i (c_i \cdot \gamma_i^*)^{v_i} = K_a \cdot \prod_i \gamma_{i,\infty}^{-v_i} \cdot \bar{V}_{\text{LM}}^{-\sum v_i} = \frac{1}{\bar{V}_{\text{LM}}^{\sum v_i}} \cdot \exp \left[ -\Delta_R \bar{G}_\infty^\text{fl}/RT \right] = K_c$$

oder:

$$K_c = \prod_i (c_i \cdot \gamma_i^*)^{v_i} = \exp \left[ -\Delta_R \bar{G}_\infty / RT \right] \cdot \bar{V}_{\text{LM}}^{-\sum v_i} \quad (\text{verdünnte Lösung}) \quad (2.41)$$

mit  $\gamma_i^* = \gamma_i / \gamma_i^\infty$  und

$$\Delta_R \bar{G}_\infty = \sum v_i (\mu_{i0}^\text{fl} - RT \ln \gamma_i^\infty) = \Delta_R \bar{G}_0^\text{fl} - \sum v_i RT \ln \gamma_i^\infty$$

$K_c$  ist also eine neue Gleichgewichtskonstante mit Bezug auf eine ideale Lösung in unendlicher Verdünnung, wo die neu definierten Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^*$  gleich 1 werden. Abweichungen für  $\gamma_i^*$  von 1 ergeben sich dann entsprechend  $\gamma_i^* = \gamma_i / \gamma_i^\infty$  bei endlich verdünnten Lösungen. Ein Beispiel für Reaktionsgleichgewichte in hoher Verdünnung wird in 2.9.22 gegeben.

Die meisten der Gleichgewichte, die in dieser Bezugsform beschrieben werden, sind Gleichgewichte von Ionenreaktionen, die in Kapitel 3 „Thermodynamik der Elektrolytlösungen“ behandelt werden. Man verwendet dort allerdings als Konzentrationsmaß statt der Konzentration  $c_i \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  die Molalität  $\bar{m}_i \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , um ein temperatur- und druckunabhängiges Maß für die Konzentration des gelösten Stoffes  $i$  zu haben.

## 2.5 Temperatur- und Druckabhängigkeit chemischer Gleichgewichtskonstanten in kondensierten Phasen

Für die Temperaturabhängigkeit von  $K_p^\text{id}$  hatten wir bereits festgestellt, dass gilt (Gl. 2.20):

$$\left( \frac{d \ln K_p^\text{id}}{dT} \right) = \frac{\Delta_R \bar{H}^0}{RT^2}$$

mit  $\Delta_R \bar{H}^0 = \sum v_i \bar{H}_{i,\text{id.Gas}}^0$ .

Ganz analog gilt für die Temperaturabhängigkeit in der flüssigen Phase:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln(K_x \cdot K_\gamma)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R \bar{H}^\text{fl}}{RT^2} \quad (2.42)$$

Hier müssen wir berücksichtigen, dass partiell nach  $T$  differenziert wird, da  $K_a$  auch von  $p$  abhängen kann. Es gilt, dass  $\Delta_R \bar{H}^\text{fl} = \sum v_i \bar{H}_{i,\text{fl}}^0$ , wobei die  $\bar{H}_{i,\text{fl}}^0$  von  $T$  und  $p$  abhängen ebenso wie  $K_\gamma$ , während ja  $\bar{H}_{i,\text{id.Gas}}^0$  nur von  $T$  abhängt.

Für die Temperaturabhängigkeit von  $K_c$  nach Gl. (2.41) erhält man nach Logarithmieren und Differenzieren von Gl. (2.41) nach  $T$ :

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_p = \alpha_{p,\text{LM}} \sum_i v_i + \frac{\Delta_R \bar{H}_\infty^\text{fl}}{RT^2} \quad (2.43)$$

wobei

$$\alpha_{p,\text{LM}} = \frac{1}{\bar{V}_{\text{LM}}} \left( \partial \bar{V}_{\text{LM}} / \partial T \right)_p = \left( \frac{\partial \ln \bar{V}_{\text{LM}}}{\partial T} \right)_p$$

der thermische Ausdehnungskoeffizient des Lösemittels ist und  $\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\infty}^{\text{fl}} = \sum \nu_i \bar{H}_{i,\infty}^{\text{fl}}$ . Dabei ist  $\bar{H}_{i,\infty}^{\text{fl}}$  die partielle molare Enthalpie von  $i$  im Lösemittel LM bei unendlicher Verdünnung.

Für die *Druckabhängigkeit* von Gleichgewichtskonstanten gilt folgendes.  $K_p^{\text{id}}$  ist naturgemäß unabhängig von  $p$ , da alle  $\mu_{i0}^{\text{id,Gas}}$  nur von  $T$  abhängen. Anders ist es bei der Druckabhängigkeit von  $K_a$  in der flüssigen Phase. Differenzieren von  $\ln K_a$  (Gl. (2.34)) nach  $p$  ergibt:

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{fl}}^0}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta_{\text{R}} \bar{V}_{\text{fl}}^0}{RT} \quad (2.44)$$

wobei  $\Delta_{\text{R}} \bar{V}_{\text{fl}}^0 = \sum \nu_i \bar{V}_{i,\text{fl}}^0$ .  $\Delta \bar{V}_{\text{R}}^0$  heißt molares Reaktionsvolumen. Es ist  $\bar{V}_{i,\text{fl}}^0$  das molare Volumen der reinen flüssigen Komponente  $i$ . Kennt man die Molvolumina aller reinen Reaktanden, Edukte und Produkte, so lässt sich angeben, wie  $K_a$  sich mit dem Druck  $p$  ändert.

Schließlich lässt sich noch die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_c$  für verdünnte Lösungen angeben. Differenzieren von Gl. (2.41) gibt:

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial p} \right)_T = \kappa_{T,\text{LM}} \cdot \left( \sum_i \nu_i \right) - \frac{\Delta_{\text{R}} \bar{V}_{\infty}}{RT} \quad (2.45)$$

wobei

$$\kappa_{T,\text{LM}} = -1/\bar{V}_{\text{LM}} \left( \partial \bar{V}_{\text{LM}} / \partial p \right)_T$$

die isotherme Kompressibilität des Lösemittels ist und  $\Delta_{\text{R}} \bar{V}_{\infty}^{\text{fl}} = \sum \bar{V}_{i,\infty}^{\text{fl}} \cdot \nu_i$ .  $\bar{V}_{i,\infty}^{\text{fl}}$  ist das partielle Molvolumen der Komponente  $i$  in unendlicher Verdünnung im Lösemittel.

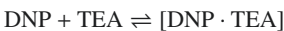
Messungen von  $K_c$  werden häufig aus genauen spektralphotometrischen Messungen der endlichen Konzentrationen von Edukten und/oder Produkten im chemischen Gleichgewicht gewonnen (s. z. B. Aufgabe 2.10.19). Wenn man die Messergebnisse für  $\prod_i c_i^{\nu_i}$  auf unendliche Verdünnung

der Reaktionsmischung in dem entsprechenden Lösemittel extrapoliert, erhält man die durch Gl.

(2.41) definierte Gleichgewichtskonstante  $K_c = \lim_{c_i \rightarrow 0} \left( \prod_i c_i^{\nu_i} \right)$ , da unter den Bedingungen der unendlichen Verdünnung alle  $\gamma_i^*$ -Werte gleich 1 werden. Dann lässt sich aus Gl. (2.41) auch sofort  $\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\infty}$  angeben und aus Gl. (2.41) und (2.45) Werte für  $\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\infty}$  bzw.  $\Delta_{\text{R}} \bar{V}_{\infty}$  bestimmen, falls temperaturabhängige bzw. druckabhängige Messwerte von  $K_c$  vorliegen.

Wir wollen ein Beispiel betrachten.

2,4-Dinitrophenol (DNP) bildet mit Triethylamin (TEA) einen recht stabilen intermolekularen Komplex in organischen Lösemitteln:



Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  für diese Reaktion lautet:

$$K_c = \frac{c_{\text{DNP} \cdot \text{TEA}}}{c_{\text{DNP}} \cdot c_{\text{TEA}}} = \frac{(c_{\text{DNP}}^0 - c_{\text{DNP}})}{c_{\text{DNP}} \cdot (c_{\text{TEA}}^0 - c_{\text{DNP}}^0 + c_{\text{DNP}})} \cdot \frac{\gamma_{[\text{DNP} \cdot \text{TEA}]}}{\gamma_{\text{DNP}}^* \cdot \gamma_{\text{TEA}}^*} \quad (2.46)$$

wobei  $c_{\text{DNP}}^0$  und  $c_{\text{TEA}}^0$  die bekannten Gesamtkonzentrationen von DNP und TEA in der Lösung sind (Einwaagen). Im freien Zustand zeigt DNP ein deutlich anderes UV-VIS-Spektrum als im Assoziat mit TEA. Das kann man zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen von  $c_{\text{DNP}}$  benutzen und damit letztlich zur Bestimmung von  $K_c$  nach dem oben geschilderten Extrapolationsverfahren. Folgende Messwerte von  $K_c$  wurden bei 3 verschiedenen Temperaturen in Chlorbenzol als Lösemittel erhalten:

$$K_c(T = 290,65 \text{ K}) = 29670 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_c(T = 298,15 \text{ K}) = 14450 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_c(T = 308,65 \text{ K}) = 5870 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Chlorbenzol hat die Molmasse  $0,11256 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  und die Dichte  $1,1042 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  bei 298,15 K. Damit lässt sich aus Gl. (2.41) mit  $\sum \nu_i = +1 - 2 = -1$  sofort  $\Delta_R \bar{G}_\infty$  bei 298,15 K angeben:

$$\Delta_R \bar{G}_\infty = -R \cdot 298,15 \cdot \ln \left( \frac{K_c}{\bar{V}_{\text{LM}}} \right) \quad (2.47)$$

Mit

$$\bar{V}_{\text{Cl-Benzol}} = \frac{0,11256}{1,1042 \cdot 10^3} = 1,08 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,108 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

ergibt sich:

$$\Delta_R \bar{G}_\infty(298,15 \text{ K}) = -29,262 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Jetzt berechnen wir  $\Delta_R \bar{H}_\infty$ , indem wir Gl. (2.43) integrieren unter der Annahme, dass  $\Delta_R \bar{H}_\infty$  und  $\alpha_{p,\text{Cl-Benzol}}$  nicht von  $T$  abhängen:

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = -\alpha_{p,\text{LM}} (T_2 - T_1) - \frac{\Delta_R \bar{H}_\infty}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Mit  $\alpha_{p,\text{Cl-Benzol}} = 115 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_2 = 308,65 \text{ K}$  und  $T_1 = 290,65 \text{ K}$  errechnet sich für  $\Delta_R \bar{H}_\infty$ :

$$\Delta_R \bar{H}_\infty = -66,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Hätten wir  $\alpha_p = 0$  gesetzt, wäre stattdessen der fehlerhafte Wert  $\Delta_R \bar{H}_\infty = -67,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  herausgekommen.

Für  $\Delta_R \bar{S}_\infty$  ergibt sich dann bei 298,15 K:

$$\Delta_R \bar{S}_\infty = \frac{\Delta_R \bar{H}_\infty - \Delta_R \bar{G}_\infty}{T} = \frac{-66,28 + 29,262}{298,15} \cdot 10^3 = -124,15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$\Delta_R \overline{S}_\infty$  ist also negativ, wie man es für einen Assoziationsprozess auch erwartet. Die Druckabhängigkeit dieser Reaktion wird in 2.10.7 behandelt.

Eine allgemeine Diskussion der Druck- und Temperaturabhängigkeit der chemischen Zusammensetzung in Reaktionsgleichgewichten erlaubt das sog. Le Chatelier-Braun'sche Prinzip, das mit den thermodynamischen Stabilitätsbedingungen in chemischen Reaktionsgleichgewichten zusammenhängt. Dieser Zusammenhang wird in Anhang D dargestellt.

Aufgaben und Beispiele von chemischen Gleichgewichten in realen Systemen findet der Leser in 2.10.4 (HCN-Synthese als reales Gassystem), 2.10.6 (Druckabhängigkeiten in verdünnter Lösung), 2.10.11 (Isotopen-Gleichgewichte in flüssigem Wasser), 2.10.6 und 2.10.18 (Ionenreaktionen in verdünnter Lösung), 2.9.2 (chemisches Gleichgewicht am kritischen Punkt von  $\text{CO}_2$  als Lösemittel), 2.9.11 (Helix-Knäuel Umwandlung von Proteinen), 2.9.22 (Isomerie-Gleichgewichte in verschiedenen Lösemitteln).

## 2.6 Gekoppelte chemische und biochemische Reaktionsgleichgewichte

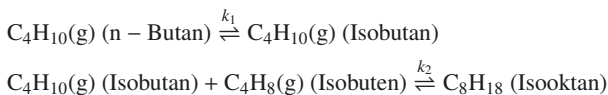
Bisher hatten wir chemische Reaktionen und ihre Gleichgewichtseinstellung diskutiert, deren Verlauf durch eine *einzig*e Reaktionslaufzahl  $\xi$  und deren Gleichgewichtswert  $\xi = \xi_e$  beschrieben werden kann.

Wenn mehrere Reaktionen in homogener Phase nebeneinander ablaufen, heißen sie unabhängig voneinander, wenn keiner der Reaktionspartner einer der Reaktionen in irgendeiner der anderen Reaktionen vorkommt.

Von *stöchiometrisch gekoppelten* Reaktionen sprechen wir, wenn mindestens eine der Komponenten in beiden (oder mehreren) Reaktionen vorkommt.

Es gibt eine Reihe von gekoppelten Gasreaktionen, die in der technischen Praxis eine Rolle spielen. Wir geben ein typisches Beispiel an.

Bei den sog. Crackprozessen in Erdgas finden u. a. folgende chemische Reaktionen statt:



Damit lässt sich schreiben (NB = n-Butan, IB = Isobutan, IBE = Isobuten, IO = Isooktan):

$$\frac{c_{\text{IB}}}{c_{\text{NB}}} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{c_{\text{IO}}}{c_{\text{IB}} \cdot c_{\text{IBE}}} = K_2 \quad (2.48)$$

Sind die Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  bekannt, benötigt man noch zwei Bilanzgleichungen um  $c_{\text{IB}}$ ,  $c_{\text{NB}}$ ,  $c_{\text{IBE}}$  und  $c_{\text{IO}}$  bestimmen zu können.

Außerdem muss noch der Gesamtdruck  $p$  bekannt sein oder es muss eine Anfangskonzentrationsverteilung vorgegeben werden. Die beiden Bilanzgleichungen ergeben sich aus den konstanten Atomzahlen von C und H:

$$4 \cdot c_{\text{NB}} + 4 \cdot c_{\text{IB}} + 4 \cdot c_{\text{IBE}} = 8 \cdot c_{\text{IO}} \quad (2.49)$$

$$10 \cdot c_{\text{NB}} + 10 \cdot c_{\text{IB}} + 8 \cdot c_{\text{IBE}} = 18 \cdot c_{\text{IO}} \quad (2.50)$$

Nun können mit Hilfe von Gl. (2.48), (2.49), (2.50) und der z.B. Vorgabe von  $c_{\text{NB}}^0$  (Ausgangskonzentration von reinem n-Butan) alle Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden. Da die Berechnung etwas umständlich aber klar ist, verzichten wir darauf. In Beispiel 2.10.11 wird ein anderes gekoppeltes System genauer behandelt.

Von großer Bedeutung sind gekoppelte Gleichgewichte in der Biochemie. Wir betrachten die beiden biochemischen Reaktionen



Diese Reaktion wird durch das Enzym „Glucose-6-Phosphatase“ katalytisch ins Gleichgewicht gebracht.



Hier bedeuten GP = Glucose-6-Phosphat, G=Glucose, ATP = Adenosintriphosphat und ADP = Adenosindiphosphat. P ist gleich der Summe aus Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Auch ATP und ADP bezeichnen jeweils die Summen der neutralen Moleküle und ihrer möglichen Anionen, die durch Deprotonierung entstehen ( $\text{ATP}^-$ ,  $\text{ATP}^{2-}$ ,  $\text{ATP}^{3-}$  bzw.  $\text{ADP}^-$ ,  $\text{ADP}^{2-}$ ). In Abb. 2.5 sind die neutralen Formen für ATP und GLC6P gezeigt.

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_1^{\text{app}}$  und  $K_2^{\text{app}}$  sind daher effektive Gleichgewichtskonstanten (Index app. = „apparent“), die sich auf die Gesamtkonzentrationen aller Formen von ATP, ADP bzw. P beziehen und die vom pH-Wert der Lösung und ihrer Ionenstärke abhängen. Wir können jedenfalls ATP, ADP und P als quasi-einheitliche Moleküle auffassen.

Wir betrachten zunächst Gl. (2.51) als ungekoppelte Reaktion. Das Zielprodukt der Reaktion ist Glucose-6-Phosphat. Es gilt:

$$\frac{c_{\text{G}} \cdot c_{\text{P}}}{c_{\text{GP}}} = K_1^{\text{app}} \quad (2.53)$$

Wir gehen von den Anfangskonzentrationen  $c_{\text{G}}^0$  und  $c_{\text{P}}^0$  aus. Dann gelten für die Gleichgewichtskonzentrationen die Bilanzen:

$$c_{\text{G}} = c_{\text{G}}^0 - c_{\text{GP}} \quad \text{und} \quad c_{\text{P}} = c_{\text{P}}^0 - c_{\text{GP}} \quad (2.54)$$

Einsetzen in Gl. (2.53) ergibt:

$$K_1 = \frac{(c_{\text{G}}^0 - c_{\text{GP}})(c_{\text{P}}^0 - c_{\text{GP}})}{c_{\text{GP}}} \quad (2.55)$$

Das ist eine quadratische Gleichung für  $c_{\text{GP}}$ , deren Lösung lautet:

$$c_{\text{GP}} = \frac{1}{2} \left( K_1^{\text{app}} + c_{\text{G}}^0 + c_{\text{P}}^0 \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \left( K_1^{\text{app}} + c_{\text{G}}^0 + c_{\text{P}}^0 \right)^2 - c_{\text{G}}^0 \cdot c_{\text{P}}^0} \quad (2.56)$$

Es gilt  $K_1^{\text{app}} = 1,1 \cdot 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Wir setzen  $c_{\text{G}}^0 = c_{\text{P}}^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und erhalten für  $c_{\text{GP}}$ :

$$c_{\text{GP}} = 0,00892 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2.57)$$

Jetzt betrachten wir Gl. (2.51) und (2.52) zusammen in einer Lösung. Für Gl. (2.52) gilt:

$$K_2^{\text{app}} = \frac{c_{\text{ADP}} \cdot c_{\text{P}}}{c_{\text{ATP}}} \quad (2.58)$$

Subtraktion der Gl. (2.52) von Gl. (2.51) führt zu der gekoppelten Reaktion:



Division von Gl. (2.55) durch Gl. (2.58) ergibt:

$$\frac{K_1^{\text{app}}}{K_2^{\text{app}}} = \frac{c_{\text{G}} \cdot c_{\text{ATP}}}{c_{\text{GP}} \cdot c_{\text{ADP}}} = k \quad (2.60)$$

Die Konzentration  $c_{\text{P}}$  taucht also bei der Kopplung der beiden Reaktionen nicht mehr auf. Statt P ist ATP der Lieferant für Phosphat. Es gelten für Gl. (2.60) die Bilanzen:

$$c_{\text{G}} = c_{\text{G}}^0 - c_{\text{GP}}, \quad c_{\text{A}}^0 = c_{\text{ATP}} + c_{\text{ADP}}, \quad c_{\text{ADP}} = c_{\text{GP}} \quad (2.61)$$

$c_{\text{A}}^0$  ist die bekannte Konzentrationssumme von ADP und ATP. Gl. (2.61) eingesetzt in Gl. (2.60) ergibt:

$$k = \frac{K_1^{\text{app}}}{K_2^{\text{app}}} = \frac{(c_{\text{G}}^0 - c_{\text{GP}})(c_{\text{A}}^0 - c_{\text{GP}})}{c_{\text{GP}}^2} \quad (2.62)$$

Gl. (2.62) ist wieder eine quadratische Gleichung für  $c_{\text{GP}}$  mit der Lösung:

$$c_{\text{GP}} = \frac{c_{\text{G}}^0 + c_{\text{A}}^0}{2(1-k)} + \sqrt{\left(\frac{c_{\text{G}}^0 + c_{\text{A}}^0}{2(1-k)}\right)^2 - \frac{c_{\text{G}}^0 \cdot c_{\text{A}}^0}{1-k}} \quad (2.63)$$

Hier gilt  $K_2^{\text{app}} = 2,1 \cdot 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , also  $k = 5,238 \cdot 10^{-5}$ . Setzen wir wieder  $c_{\text{G}}^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  und  $c_{\text{A}}^0$  (statt  $c_{\text{P}}^0$ ) gleich  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , ergibt Gl. (2.62) das Resultat:

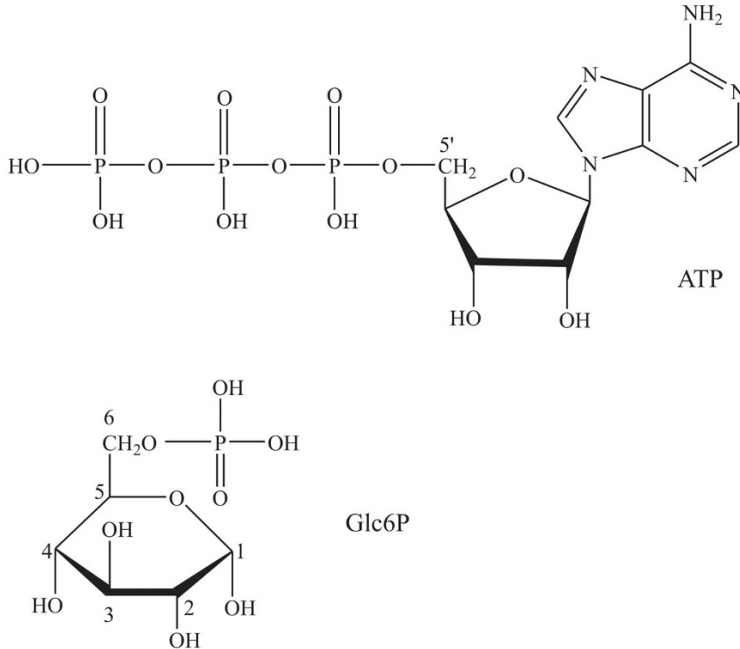
$$c_{\text{GP}} = 0,9928 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2.64)$$

Vergleicht man das Ergebnis Gl. (2.64) mit Gl. (2.57), sieht man, dass zum Zielprodukt Glucose-6-Phosphat *ohne* Kopplung mit Gl. (2.52) nur 0,892 % der Ausgangsmenge an Glucose umgesetzt wird, bei Kopplung der beiden Reaktionen Gl. (2.51) und (2.52) sind es jedoch 99,28 %.

Glucose-6-Phosphat ist ein wichtiges Zwischenprodukt im Stoffwechsel der lebenden Zelle. Es kann aus Glucose nur über die reaktive Kopplung des „freien Energieträgers“ ATP produziert werden.

In der Biochemie gibt es zahlreiche andere Reaktionen, bei denen der hohe „freie Enthalpieinhalt“ von ATP in ähnlicher Weise genutzt wird, um energiereiche Produkte zu erhalten, die ohne die Koppelung an die Reaktion der Umwandlung von ATP zu ADP nicht von selbst entstehen würden.

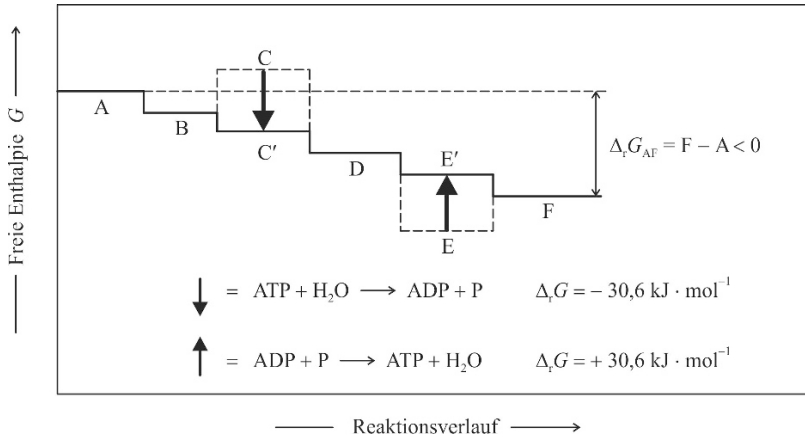




**Abb. 2.5** Strukturformeln von ATP und Glucose-6-Phosphat in der Neutralform. ADP enthält eine Phosphat-Gruppe weniger als ATP.

Häufig wird der „freie Enthalpie-Speicher“ ATP wiederholt in den mehrstufigen Verlauf einer biochemischen Reaktionskette eingebaut. Wir wählen zur Illustration eine fingierte Reaktionskette  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F$ . Jeder Schritt ist mit einer bestimmten freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}_i$  ( $i = AB, BC, CD, \dots$ ) verbunden. Damit die Reaktionskette von A nach F durchlaufen wird, müssen alle  $\Delta_R \bar{G}_i < 0$  sein. Das ist aber nicht immer der Fall. Das Beispiel in Abb. 2.6 zeigt, dass für die Reaktion  $B \rightarrow C$   $\Delta_R G_{BC} > 0$  ist. Dasselbe gilt für  $E \rightarrow F$ . Damit die Reaktionsfolge weiterlaufen kann, muss dieser Schritt an die Reaktion  $ATP + H_2O \rightarrow ADP + P_i$  ( $\Delta_R \bar{G} = -30,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) gekoppelt sein, so dass die Summe  $\Delta_R G_{BC} - 30,6 \text{ kJ} < 0$  ist. Andererseits kann sich  $ADP + P_i$  die freie Enthalpie auch wieder „zurückholen“, wie es für den Schritt  $D \rightarrow E$  der Fall ist. Hier gilt  $\Delta_R G_{DE} + 30,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ . Man kann also sagen, dass das ATP/ADP-System wie ein Katalysator für den gesamten Ablauf der Reaktionskette von A nach F wirkt. Die Beispiele 2.10.17 und 2.10.16 illustrieren die Funktion des ATP/ADP-Systems beim aktiven Stofftransport in der Niere und bei anaeroben biochemischen Prozessen.

Weitere Beispiele und Aufgaben zur Thermodynamik biochemischer Reaktionen finden sich in 2.9.11 (Helix-Knäuel-Umwandlung in Proteinen) und 2.9.12 (Peptid-Synthese bei der Lebensentstehung).



**Abb. 2.6** Beispiel einer biochemischen Reaktionskette  $A \rightarrow B \rightarrow C' \rightarrow D \rightarrow E' \rightarrow F$  mit zwei an das ATP/ADP-System gekoppelten Schritten:  $B \rightarrow C$  und  $D \rightarrow E$ . ABCDEF: Verlauf von  $G$  ohne Beteiligung von ATP/ADP.

## 2.7 Komplexe chemische Gleichgewichte mit beliebig vielen Reaktanden in homogener Phase

Es gibt sowohl in der Natur wie auch im chemischen Labor Fälle, wo viele Komponenten in einer Mischung bzw. Lösung durch chemische Gleichgewichte aneinander gekoppelt sind. Wir wollen hier vier Beispiele von Systemklassen behandeln, die man rechnerisch in geschlossener Form darstellen kann.

### 2.7.1 Multiisomerengleichgewichte

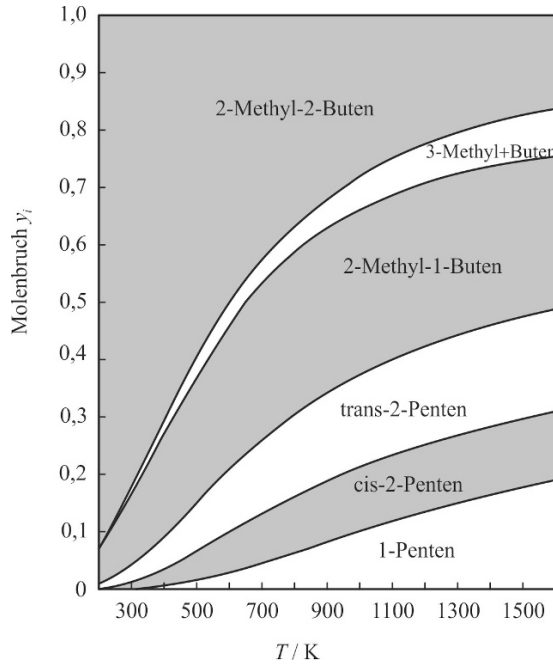
Wir betrachten zunächst eine beliebige Zahl von Isomeren  $I_i$  ( $i = 1$  bis  $n$ ), die alle miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen.

$$I_1 \rightleftharpoons I_2 \rightleftharpoons I_3 \cdots I_{n-1} \rightleftharpoons I_n \quad (2.65)$$

Für die freie molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta \bar{G}_{R,ij}^0(T)$  der Reaktion zweier Isomere  $i \rightleftharpoons j$  gilt:

$$\Delta_R \bar{G}_{ij}^0 = \Delta^f \bar{G}_j^0 - \Delta^f \bar{G}_i^0 \quad (2.66)$$

wobei  $\Delta^f \bar{G}_j^0$  und  $\Delta^f \bar{G}_i^0$  jeweils die molaren freien Bildungsenthalpien von  $j$  und  $i$  bedeuten. Da bei Gemischen von Isomeren mit guter Näherung davon auszugehen ist, dass solche Gemische sich



**Abb. 2.7** Zusammensetzung (in Molenbrüchen) der 6 verschiedenen gasförmigen Isomere des Pentens. (nach S. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth Publishers, 1985)

ideal verhalten, lässt sich für die entsprechende Gleichgewichtskonstante  $K_{ij}$  in einer flüssigen Mischung schreiben:

$$K_{ij} = \exp \left[ -\Delta_R \bar{G}_{ij}^0 \right] = x_j / x_i \quad (2.67)$$

Es gilt nun unter Beachtung von Gl. (2.66):

$$\sum_j^n K_{ij} = \sum_j^n \frac{x_j}{x_i} = \frac{1}{x_i} = \sum_j^n \exp \left[ -\left( \Delta^f \bar{G}_j^0 - \Delta^f \bar{G}_i^0 \right) / RT \right] \quad (2.68)$$

Damit lässt sich für den Molenbruch  $x_i$  des Isomerens  $i$  schreiben:

$$x_i = \frac{1}{1 + \sum_{j \neq i}^n \exp \left[ -\left( \Delta^f \bar{G}_j^0 - \Delta^f \bar{G}_i^0 \right) / RT \right]} \quad (2.69)$$

Man benötigt also nur die Werte der molaren freien Standardbildungsenthalpien aller Isomere, um ihre Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht berechnen zu können.

Wir wollen als Beispiel die Molenbrüche der isomeren Moleküle Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol und p-Xylol im chemischen Gleichgewicht in flüssiger Phase bei 298 K berechnen. In Tabelle 2.3

sind die Ergebnisse für vier Isomere im flüssigen Zustand wiedergegeben ( $\Delta^f \overline{G}^0$ -Werte aus Anhang A.4). Dabei ist vorausgesetzt, dass ein geeigneter Katalysator für die Einstellung des Gleichgewichts sorgt.

**Tab. 2.3** Freie Bildungsenthalpien von Isomeren

Isomer	Ethylbenzol	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol
$\Delta^f \overline{G}^0 (298) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	119,70	110,33	107,65	110,08
$x_i$	$4,49 \cdot 10^{-3}$	0,19691	0,58079	0,21781

Die Dampfzusammensetzung  $y_i$  wird in Aufgabe 2.10.7 behandelt. Ein komplexeres Beispiel zeigt Abb. 2.7. Hier ist die Zusammensetzung von 6 verschiedenen Penten-Isomeren als Funktion der Temperatur gezeigt. 3-Methyl-2-Buten ist vor allem bei tiefen Temperaturen das weitaus thermodynamisch stabilste Isomer, 3-Methyl-1-Buten das am wenigsten stabile, d. h. das mit dem höchsten Wert von  $\Delta^f \overline{G}(T)$ . Bei hohen Temperaturen ist die Verteilung der Isomere gleichmäßiger.

## 2.7.2 Ligandenbindung an Makromolekülen

Das zweite Beispiel für ein komplexes Gleichgewichtsproblem, das in geschlossener Form lösbar ist, kommt aus der Biochemie. Wir betrachten ein großes globuläres Proteinmolekül P, das an  $n$  äquivalenten Stellen seiner äußeren Oberfläche Liganden L binden kann. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_{i-1}$  für die Anbindung des  $i$ -ten Liganden L an das Proteinmolekül, an das bereits  $(i-1)$  Liganden derselben Art gebunden sind, schreiben wir:

$$K_{i-1} = \frac{[\text{PL}_i]}{[\text{PL}_{i-1}] \cdot [\text{L}]} \quad (2.70)$$

wobei  $[\dots]$  die molaren Konzentrationen bedeuten. Die Aktivitätskoeffizienten werden alle gleich 1 gesetzt. Die Situation ist in Abb. 2.8 illustriert und

man erkennt, dass es verschiedene unterscheidbare Möglichkeiten gibt, wie die  $i$  Liganden auf den  $n$  Bindungsstellen im Protein sitzen ( $n \geq i$ ). Nur eine dieser Möglichkeiten ist in Abb. 2.8 gezeigt, denn das Moleküle  $[\text{PL}_i]$  kann in

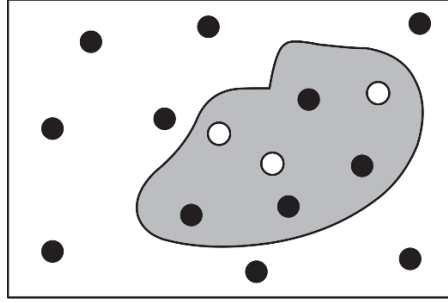
$$g_i = \frac{n!}{i! \cdot (n-i)!} \quad (2.71)$$

unterscheidbaren, aber äquivalenten Formen vorkommen. Gl. (2.71) gibt die Zahl dieser unterscheidbaren Verteilungen von  $i$  Liganden auf  $n$  Plätze an.

In Abb. 2.8 ist z. B.  $n = 7$  und  $i = 4$ , also gilt:

$$g_4 = \frac{7!}{4! \cdot 3!} = 35$$

Für die durchschnittliche Zahl  $\langle i \rangle$  der Liganden, die an ein Proteinmolekül gebunden sind, gilt:



**Abb. 2.8** Bindung von Ligandenmolekülen (•) an ein Proteinmolekül (schematisch). Die freien Bindungsstellen sind durch die offenen Kreise gekennzeichnet.

$$z = \sum_{i=0}^n g_i \cdot i \cdot [\text{PL}_i] / \sum_{i=1}^n g_i [\text{PL}_i] \quad (2.72)$$

Für Gl. (2.70) kann auch geschrieben werden:

$$\begin{aligned} [\text{PL}_i] &= K_{i-1} [\text{PL}_{i-1}] \cdot \text{L} = K_{i-1} \cdot K_{i-2} [\text{PL}_{i-2}] [\text{L}]^2 \\ &= K_{i-1} K_{i-2} \cdots K_2 K_1 \cdot K_0 \cdot [\text{P}] \cdot [\text{L}]^i \end{aligned} \quad (2.73)$$

Ferner gilt, da alle Bindungsplätze äquivalent und unabhängig voneinander sein sollen:

$$K_i = K_{i-1} = K_{i-2} = \dots K_0 = K \quad (2.74)$$

Dann ergibt sich nach Einsetzen von Gl. (2.71) in Gl. (2.72), wenn wir Zähler und Nenner von Gl. (2.72) noch mit  $K$  multiplizieren, für die mittlere Ligandenanzahl  $\langle i \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle i \rangle &= \sum_{i=0}^n i \cdot g_i K^i \cdot [\text{P}][\text{L}]^i / \sum_{i=0}^n g_i K^i [\text{P}][\text{L}]^i \\ &= \sum_{i=0}^n i \cdot \frac{n!}{(n-i)! \cdot i!} K^i \cdot [\text{P}][\text{L}]^i \bigg/ \sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)! \cdot i!} K^i [\text{P}][\text{L}]^i \end{aligned} \quad (2.75)$$

Der Nenner von Gl. (2.75) ist nach dem Binominaltheorem mit  $x = K \cdot [\text{L}]$ :

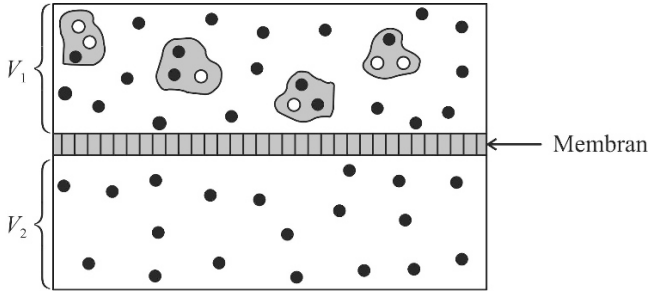
$$[\text{P}] \sum_{i=0}^n \frac{n!}{(n-i)! \cdot i!} x^i = [\text{P}] (1+x)^n = [\text{P}] \cdot (1 + K \cdot [\text{L}])^n \quad (2.76)$$

Für den Zähler in Gl. (2.75) gilt:

$$\text{Zähler} = [\text{P}] x \cdot \frac{d(1+x)^n}{dx} = [\text{P}] n \cdot x (1+x)^{n-1} = [\text{P}] n \cdot K \cdot \text{L} \cdot (1 + K \cdot [\text{L}])^{n-1}$$

Damit ergibt sich für den Bruchteil  $\vartheta$  der besetzten Bindungsplätze auf dem Protein:

$$\boxed{\vartheta = \frac{\langle i \rangle}{n} = \frac{K [\text{L}]}{1 + K [\text{L}]}} \quad (2.77)$$



**Abb. 2.9** Prinzip der Gleichgewichtsdialyse zur Bestimmung von  $[L]$  (s. Text). Nur die Moleküle  $\bullet$  sind membrandurchlässig.

Diese Gleichung heißt *Langmuir-Gleichung*.  $\vartheta$  ist unabhängig von der Zahl  $n$  der Bindungsplätze. Gl. (2.77) und die ihr zugrunde liegende Ableitung gilt allerdings nur dann, wenn alle Bindungsplätze äquivalent und nicht unterscheidbar sind. Wenn man die Konzentration der freien Liganden  $[L]$  messen kann und die Konzentration der gebundenen plus der der ungebundenen Liganden  $[L]_0$  aus der Einwaage in das Lösungsvolumen bekannt ist ebenso wie die Gesamtkonzentration der eingewogenen Proteinmenge  $[P]_0$ , dann lässt sich  $\langle i \rangle$  ermitteln aus:

$$\langle i \rangle = \frac{[L]_0 - [L]}{[P]_0} \quad (2.78)$$

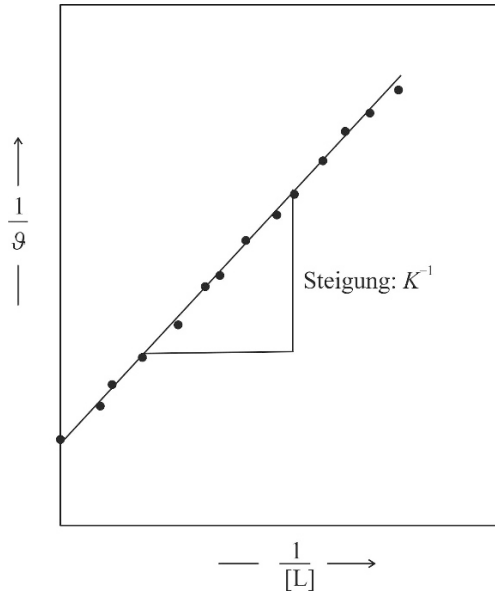
Eine Auftragung von  $1/\langle i \rangle$  gegen  $1/[L]$  ergibt dann die Werte für  $n$  und  $K$  aus dem Achsenabschnitt und der Steigung dieser Auftragung, wie Abb. 2.11 zeigt, denn es gilt ja nach Gl. (2.77)

$$\frac{1}{\langle i \rangle} = \frac{1}{K \cdot n} \cdot \frac{1}{[L]} + \frac{1}{n} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{K} \frac{1}{[L]} + 1 \quad (2.79)$$

Mit Hilfe der *Gleichgewichtsdialyse* lässt sich die Zahl der freien Liganden ermitteln. Das Prinzip ist in Abb. 2.9 dargestellt. Die beiden Gefäße mit den Volumina  $V_1$  und  $V_2$  sind durch eine Membran voneinander getrennt, die nur Lösemittel ( $H_2O$ , Elektrolytlösung) und freie Liganden hindurchlässt, aber keine Protein-Moleküle. Zu Beginn sei  $V_2 = 0$  und die Konzentration der Liganden-Moleküle - freier wie gebundener - in  $V_1$  ist durch Einwaage bekannt ( $c_{L,1}^0$  ebenso wie die gesamte Protein-Konzentration  $c_{P,1}$ ). Jetzt wird das Lösungsmittelvolumen  $V_2$  schrittweise erhöht und jedes Mal nach Gleichgewichtseinstellung die Konzentration der freien Liganden  $[L]$  in  $V_2$  gemessen. Da  $[L]$  in  $V_1$  und  $V_2$  denselben Wert hat, kann man aus der Mengenbilanz der Liganden ableiten:

$$\frac{c_{L,1}^0}{c_{P,1}} - [L] \left( 1 + \frac{V_2}{V_1} \right) = \langle i \rangle \quad (2.80)$$

und somit  $\langle i \rangle$  als Funktion von  $[L]$  experimentell bestimmen. Damit lässt sich nach Gl. (2.69) aus einem Plot von  $[n \cdot \vartheta([L])]^{-1}$  gegen  $[L]^{-1}$  die Zahl  $n$  der Bindungsstellen auf dem Protein und der Wert von  $K$  bestimmen. Ein lineares Verhalten des Plots ist ein Hinweis auf die Gültigkeit der Langmuir-Gleichung. Abb. 2.11 zeigt ein Beispiel experimenteller Daten der Anlagerung



**Abb. 2.10** Graphische Methode zur Ermittlung von  $K$  in der Langmuir-Gleichung (Gl. (2.77)).

von Laureat-Ionen an HSA (*Human Serum Albumin*), die sich gut mit der Langmuir-Gleichung beschreiben lassen.

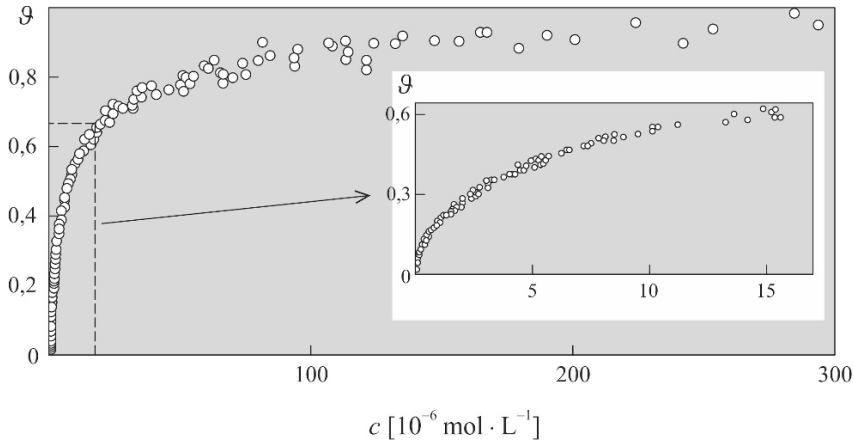
Die Anwendbarkeit der Langmuir-Gleich (Gl. (2.77) bzw. (2.79) ist nicht auf die Bindung an große Biomoleküle beschränkt. Da die Bindungsstellenzahl  $n$  beliebig hoch sein kann, ist sie auch häufig zur Beschreibung der Adsorption von kleinen Molekülen an Oberflächen von porösen makroskopischen Systemen geeignet (s. Anwendungsbeispiel 2.9.18).

Ferner ist Ligandenbindung nicht nur an Makromolekülen, sondern auch an zentralen Metalatomen in Lösung möglich (Solvatationsgleichgewichte und Ionenkomplexgleichgewichte). Andere Beispiele sind die  $O_2$ -Bindung an Hämoglobin (s. Beispiel 2.9.4). Allerdings sind hier die  $K_f$ -Werte nicht mehr alle gleich.

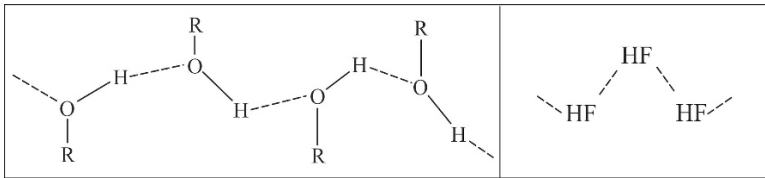
### 2.7.3 Kettenassoziationsgleichgewichte

Das dritte Beispiel für komplexe chemische Gleichgewichte, an denen viele Komponenten beteiligt sind, ist die lineare Kettenassoziation. Sie kommt vor allem bei Molekülen vor, die sowohl als Akzeptoren wie Donatoren für die H-Brückenbindung geeignet sind. Die H-Brückenbindung liegt in ihrer Bindungsstärke zwischen den zwischenmolekularen Kräften und den eigentlichen chemischen Bindungskräften. Beispiele für eine solche lineare Assoziation sind Alkohole  $R-OH$  in Lösung oder das Molekül  $HF$  in der Gasphase (s. Abb. 2.12).

Bei höheren Temperaturen können auch chemisch gebundene Polymere verschiedener Ketten-



**Abb. 2.11** Laureat-Ionen-Bindung an HSA als Beispiel für die Anwendbarkeit der Langmuir-Gleichung (nach K. A. Dill, *Molecular Driving Forces*, Taylor and Francis, 2003).



**Abb. 2.12** Beispiele für linear assoziierende Moleküle über Wasserstoffbrückenbindung.

längen im chemischen Gleichgewicht mit ihren Monomeren stehen, z. B. ist das bei flüssigem Schwefel der Fall. Wir bezeichnen die assoziierenden Moleküle mit A und erhalten folgendes Reaktionsschema:



Im Allgemeinen gilt für die Assoziationsgleichgewichtskonstanten:

$$K_2 \neq K_3 \neq K_4 \cdots K_{i-1} \neq K_i$$

und ihre Definition lautet in flüssiger Phase entsprechend Gl. (2.34):

$$\frac{a_i}{a_{i-1} \cdot a_1} = K_i = \exp \left[ -(\mu_{\text{A}_i}^0 - \mu_{\text{A}_{i-1}}^0 - \mu_{\text{A}}^0) / RT \right] \quad (2.82)$$



mit  $\Delta\bar{G}_{R,i}^{\text{fl}} = \mu_{Ai}^0 - \mu_{Ai-1}^0 - \mu_A^0$ . Wir wollen auch hier verdünnte Lösungen solcher Kettenassoziate in irgendeinem Lösemittel LM untersuchen und wählen als Bezugszustand für die chemischen Potentiale die unendliche Verdünnung. Dann erhält man:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln x_i \gamma_i = (\mu_{i0} + RT \ln \gamma_i^\infty) + RT \ln x_i \gamma_i^*$$

mit  $\gamma_i^* = \gamma_i / \gamma_i^\infty$  im Sinn von Gl. (2.41). Daraus folgt dann:

$$K_{c,i} = \frac{\gamma_i^* \cdot c_i}{(\gamma_{i-1}^* \cdot c_{i-1}) \cdot (\gamma_1^* \cdot c_1)} = \exp \left[ -\Delta\bar{G}_{i,\infty} / RT \right] \cdot \bar{V}_{\text{LM}}^{-1} \quad (2.83)$$

Wir bezeichnen mit  $x_i$  den Molenbruch der Assoziante der Kettenlänge  $i$ , als wahren Molenbruch  $x_A$  bezeichnen wir:

$$x_A = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_i$$

Man kann zeigen, dass in guter Näherung Gl. (2.83)  $\gamma_i^*$  für alle  $i$  gleich 1 gesetzt werden kann (s. Anhang O). Ist  $x_A \ll x_{\text{LM}}$ , kann in Gl. (2.83) für alle  $c_i$  der entsprechende Wert von  $\gamma_i^*$  gleich 1 gesetzt werden. Unter diesen Bedingungen wird aus Gl. (2.83):

$$\frac{c_i}{c_{i-1} \cdot c_1} \cong K_{c,i}$$

Im einfachsten Modell sollen alle  $K_{c,i}$  gleich sein:

$$K_{c,1} = K_{c,2} = \dots = K_{c,i} = K$$

Dann lässt sich zunächst schreiben:

$$c_i = c_{i-1} \cdot c_1 \cdot K = c_{i-2} \cdot c_1^2 \cdot K^2 = \dots = c_1 \cdot c_1^{i-1} \cdot K^{i-1}$$

Die Gesamtkonzentration  $c_A$  der assoziierenden Moleküle A ist dann:

$$c_A = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_i = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_1^i \cdot K^{i-1}$$

Wenn wir  $c_1 \cdot K$  mit  $y$  abkürzen, erhält man:

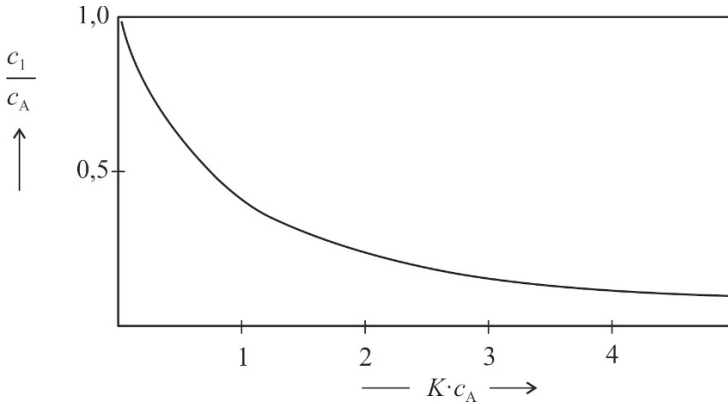
$$\frac{c_A}{c_1} = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot y^{i-1} = \frac{d}{dy} \left( \sum_{i=1}^{\infty} y^i \right) \quad (2.84)$$

Jetzt bedenken wir, dass für geometrische Reihen mit  $y = c_1 k < 1$  gilt:

$$\sum_{i=1}^{\infty} y^i = \sum_{i=0}^{\infty} y^i - 1 = \frac{1}{1-y} - 1 = \frac{y}{1-y}$$

Somit erhält man:

$$\frac{d}{dy} \left( \sum_{i=1}^{\infty} y^i \right) = \frac{1}{(1-y)^2}$$



**Abb. 2.13** Funktionaler Zusammenhang von  $c_1/c_A$  und  $K \cdot c_A$  im linearen Assoziationsmodell nach Gl. (2.86).

Eingesetzt in Gl. (2.84) erhält man somit:

$$\frac{c_A}{c_1} = \frac{1}{(1-y)^2} = \frac{1}{(1-K \cdot c_1)^2} \quad (2.85)$$

Bei Kenntnis von  $c_A$  aus der Einwaage lässt sich somit die Monomerkonzentration  $c_1$  berechnen, wenn man  $K$  ebenfalls kennt.

Auflösung von Gl. (2.85) nach  $c_1/c_A$  ergibt:

$$\frac{c_1}{c_A} = \frac{2K c_A + 1 - \sqrt{4K c_A + 1}}{2K^2 \cdot c_A^2} \quad (2.86)$$

Abb. 2.13 zeigt diesen Zusammenhang.  $c_1/c_A$  gibt den Bruchteil der assoziierenden Moleküle an, die als Monomere in der Lösung vorliegen. Es lässt sich nun auch die mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  der Assoziate berechnen:

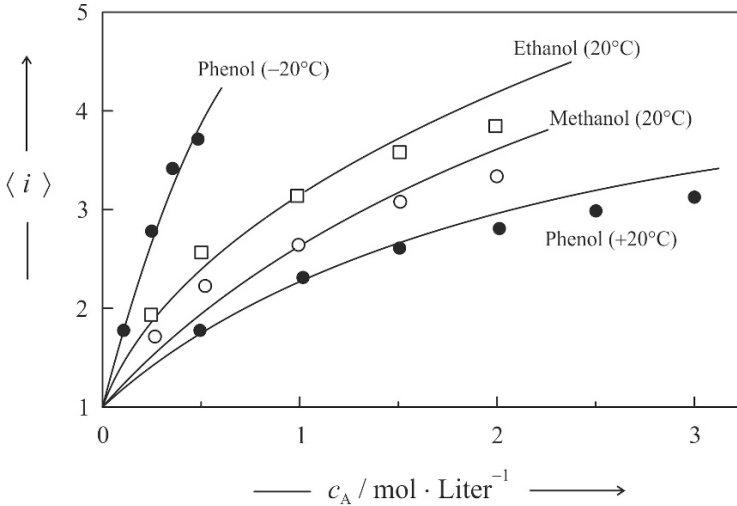
$$\langle i \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i} = \frac{c_A}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}$$

Mit

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^{\infty} (c_1 K)^i = \frac{c_1}{1 - c_1 K} \quad (2.87)$$

ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (2.85):

$$\langle i \rangle = \frac{1}{1 - K \cdot c_1} = \left( \frac{c_A}{c_1} \right)^{1/2} \quad (2.88)$$



**Abb. 2.14** Mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  für Alkohole in  $\text{CCl}_4$  als Funktion von  $c_A$ . Symbole: Experiment. Nach Gl. (2.87) — mit  $K = 2,89$  für Phenol ( $20^\circ\text{C}$ ),  $K = 19,98$  für Phenol ( $-20^\circ\text{C}$ ),  $K_c = 6,56$  für Methanol,  $K = 4,67$  für Ethanol.

Abb. 2.14 zeigt experimentelle Daten von  $\langle i \rangle$  als Funktion der Alkoholkonzentration  $c_A$  in  $\text{CCl}_4$  für Phenol, Ethanol und Methanol.

Die durchgezogenen Kurven wurden nach Gl. (2.88) mit  $c_1$  aus Gl. (2.86) durch Anpassung von  $K$  berechnet. Die Beschreibung gelingt nicht überall ganz befriedigend. Hier zeigt sich, dass das einfache Modell mit  $K_{c,i} = K = \text{const}$  und  $\gamma_i^* = 1$  zu grob ist für eine wirklich gute Beschreibung.

Da für Phenol Werte für  $K$  bei  $253\text{ K}$  ( $-20^\circ\text{C}$ ) und  $293\text{ K}$  ( $20^\circ\text{C}$ ) vorliegen, lässt sich in diesem Fall nach der van't Hoff'schen Gleichung die Assoziationsenthalpie  $\Delta\bar{H}_{\text{ass}}$  berechnen:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{ass}}}{RT^2}$$

bzw. integriert:

$$\ln \frac{K_c(T_1)}{K_c(T_2)} = -\frac{\Delta\bar{H}_{\text{ass}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Also ergibt sich mit  $K_c(T_1 = 253\text{ K}) = 19,98$  und  $K_c(T_2 = 293\text{ K}) = 2,89$ :

$$\Delta\bar{H}_{\text{ass}} = R \ln \left( \frac{K_c(T_1)}{K_c(T_2)} \right) \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = R \ln \left( \frac{19,98}{2,89} \right) \frac{253 \cdot 293}{253 - 293} = -29800\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

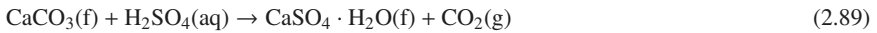
Das entspricht der Bindungsenthalpie einer H-Brücke ( $\text{OH} \cdots \text{O}$ ), wie sie für Alkohole zu erwarten ist ( $-25$  bis  $-30\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Das einfache Assoziationsmodell ( $K_{c,i} = K = \text{const}$ ) lässt sich für bestimmte Fälle erweitern, wo  $K_i$  von  $i$  abhängt. Auch ringförmige Assoziate lassen sich mit berücksichtigen.

Kettenassoziationsmodelle mit  $K_{i+1} > K_i$  bzw.  $K_{i+1} < K_i$  nennt man kooperative bzw. anti-kooperative Modelle. Zwei Modelle, die zu geschlossenen Lösungen führen, werden in Anwendungsbeispiel 2.9.21 vorgestellt. Anwendungsbeispiel 2.9.23 zeigt, wie Kettenassoziationsgleichgewichte durch NMR-Spektroskopie untersucht werden können. Auch die Mizellenbildung gehört zu den Assoziationsgleichgewichten (2.9.3). In Aufgabe 2.10.19 wird die Mischungsenthalpie solcher Systeme mit nichtassoziiierenden Flüssigkeiten behandelt.

## 2.8 Heterogene chemische Gleichgewichte

Unter heterogenen chemischen Reaktionen versteht man den chemischen Umsatz von Edukten zu Produkten, bei denen sich zwei oder mehrere Reaktanden in verschiedenen Phasen befinden. Als ein bekanntes Beispiel führen wir die folgende Reaktion an:



Hier treten insgesamt 4 Phasen auf: festes  $\text{CaCO}_3$  (Index f), eine wässrige Lösungsphase (Index aq), festes  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (f) und eine gasförmige Phase (Index g). Diese Reaktion und ihre Affinität zum „Partnertausch“ von Salz und Säure ist schon lange bekannt. So liest man bereits in Goethes Roman „Die Wahlverwandtschaften“ (1809):

*„Bringt man ein Stück solchen Steines in verdünnte Schwefelsäure, so ergreift diese den Kalk und erscheint mit ihm als Gips; jene zarte luftige Säure hingegen entflieht.“*

Die Gleichgewichtslage der Reaktion lässt sich nach der allgemein gültigen Beziehung von Gl. (2.5) für chemische Gleichgewichte bestimmen aus

$$\mu_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln p_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})}^0$$

Wir setzen hier und im Folgenden Fugazität und Partialdruck gleich, also  $f_i \approx p_i$ .

Für  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  sind die Standardwerte der reinen Stoffe einzusetzen, für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist  $\mu^0$  der Standardwert in verdünnter wässriger Lösung, für  $\text{CO}_2$  der des idealen Gases.  $\mu_i^0$  ist identisch mit der freien Standardbildungsenthalpie  $\Delta^f \bar{G}_i^0$  (Werte: Anhang A, Tabelle A.3). Es gilt demnach:  $\mu_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^0 = -1795,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{CO}_2}^0 = -394,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\mu_{\text{CaCO}_3}^0 = -1128,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = \mu_{\text{H}^+}^0 + \mu_{\text{HSO}_4^-}^0 = -752,87$ .  $\mu_{\text{H}^+}^0 = \Delta^f \bar{G}_{\text{H}^+}^0(\text{aq})$  ist definitionsgemäß gleich Null als Bezugswert für alle  $\mu^0$ -Werte von Ionen (siehe auch Kapitel 3). Das gilt für *ideale* 1-molare Lösungen. Wir nehmen also an, dass  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in dieser Form in wässriger Lösung vorliegt. Dann ergibt sich, wenn wir  $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$  setzen, für die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}$ :

$$\Delta_R \bar{G} = \mu_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = -308,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das Gleichgewicht liegt also bei 298 K und 1 bar in der Tat völlig auf der rechten Seite von Gl. (2.89).

Heterogene Reaktionen gehören zu den wichtigsten und am häufigsten vorkommenden Reaktionen in der Natur. Sie spielen aber auch in der chemischen Technologie eine wichtige Rolle. Die

Zahl der Freiheitsgrade für heterogene Reaktionen lässt sich aus dem allgemeinen Phasengesetz nach Gl. (1.42) bestimmen. Sind dabei zusätzlich  $r$  unabhängige chemische Reaktionsgleichgewichte beteiligt, reduziert sich die Zahl  $f$  der Freiheitsgrade um  $r$ . Im Fall von Gl. (2.89) ist die Zahl der Freiheitsgrade  $f = k - s + 2 - r = 5 - 4 + 2 - 1 = 2$ . Diese beiden Freiheitsgrade sind sinnvollerweise Temperatur und Druck. Dann sind die Konzentrationen aller Komponenten in allen Phasen festgelegt. Daran ändert sich auch nichts, wenn wir zusätzliche Reaktionen wie z. B.  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$  oder  $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HSO}_4^-$  mit einbeziehen, denn zu jeder neu auftauchenden Komponente, also  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$ , gibt es gerade die 4 neu formulierten Reaktionsgleichgewichte. Weitere Komponenten, wie z. B.  $\text{OH}^-$ , können hinzukommen, aber damit verbunden ist wiederum ein neu zu berücksichtigendes Gleichgewicht, also in diesem Fall  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ . Es bleibt also bei 2 Freiheitsgraden. Für heterogene Reaktionsgleichgewichte gibt es viele Beispiele (s. z.B. 2.10.12), zu den bekanntesten heterogenen Reaktionen gehört die Reduktion von Metalloxiden zu Metallen durch Kohlenstoff:



Me steht hier für ein zweiwertiges Metall (Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Ni, Pb, Mn u. a.) Im Fall dreiwertiger Metalle gilt (z. B. für Fe, Al, Cr):



Nun ist zu bedenken, dass noch ein weiteres heterogenes Gleichgewicht vorliegt:



Gl. (2.94), Gl. (2.90) und Gl. (2.91) sind aneinander gekoppelt. Ihre Addition und Division durch 3 ergibt, dass nur Gl. (2.90) als einziges unabhängiges Gleichgewicht existiert. Entsprechend verfährt man mit Gl. (2.92) und Gl. (2.93). Es liegt nur Gl. (2.92) als unabhängiges Gleichgewicht vor.

Die Reduktion von Metalloxiden mit Kohlenstoff spielt für die Herstellung von Metallen eine wichtige praktische Rolle bei der sog. *Verhüttung* oder dem *Hochofenprozess* zur Gewinnung von Eisen. Die Gleichgewichtsbedingungen für Gl. (2.90) und Gl. (2.92) lauten:

$$\mu_{\text{Me}}^0(\text{f}) + \mu_{\text{CO}}(\text{g}) = \mu_{\text{MeO}}^0(\text{f}) + \mu_{\text{C}}^0(\text{f})$$

bzw.

$$2\mu_{\text{Me}}^0(\text{f}) + 3\mu_{\text{CO}}(\text{g}) = \mu_{\text{Me}_2\text{O}_3}^0(\text{f}) + 3\mu_{\text{C}}^0(\text{f}) \quad (2.95)$$

Alle Reaktionspartner kommen nur im reinen Zustand vor, wobei für  $\mu_{\text{CO}}$  bei Gültigkeit des idealen Gasgesetzes vorausgesetzt sei:

$$\mu_{\text{CO}} = \mu_{\text{CO}}^0(T) + RT \ln p_{\text{CO}}$$

Wir erhalten also:

$$p_{\text{CO}}(T) = \exp \left[ \left( \mu_{\text{MeO}}^0 + \mu_{\text{C}}^0 - \mu_{\text{Me}}^0 - \mu_{\text{CO}}^0 \right) / RT \right] = e^{-\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}} / RT} \quad (2.96)$$

bzw.

$$p_{\text{CO}}(T) = \exp \left[ \left( 2\mu_{\text{Me}_2\text{O}_3}^0 + 3\mu_{\text{C}}^0 - \mu_{\text{Me}}^0 - 3\mu_{\text{CO}}^0 \right) / 3RT \right] = e^{-\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}} / 3RT} \quad (2.97)$$

mit

$$\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}} = \Delta^f \bar{G}_{\text{Me}}^0 + \Delta^f \bar{G}_{\text{CO}}^0 - \Delta^f \bar{G}_{\text{MeO}}^0 - \Delta^f \bar{G}_{\text{C}}^0$$

bzw.

$$\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}} = \Delta^f \bar{G}_{\text{Me}}^0 + 3\Delta^f \bar{G}_{\text{CO}}^0 - 2\Delta^f \bar{G}_{\text{Me}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta^f \bar{G}_{\text{C}}^0$$

Die Werte für  $\mu_i^0$  sind also identisch mit den freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta^f \bar{G}_i^0$ , wie sie für 298 K in Anhang A Tabelle A.3 angegeben sind. Gl. (2.96) und (2.97) ähneln der Dampfdruckgleichung für reine Stoffe und man erhält auch beim Differenzieren nach  $T$  das Analogon zur Clausius-Clapeyron'schen Gleichung:

$$\frac{d \ln p_{\text{CO}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\text{CO}}}{RT^2} \quad (2.98)$$

mit  $\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\text{CO}} = \Delta^f \bar{H}_{\text{Me}}^0 + \Delta^f \bar{H}_{\text{CO}}^0 - \Delta^f \bar{H}_{\text{MeO}}^0 - \Delta^f \bar{H}_{\text{C}}^0$  für Gl. (2.96) und Entsprechendes für Gl. (2.97). Für die in der Tabelle angegebenen Reaktionen werden aus den  $\Delta^f \bar{G}^0$  (298)-Werten die  $\Delta_{\text{R}} \bar{G}^0$  (298)-Werte und aus den  $\Delta^f \bar{H}^0$  (298) die  $\Delta_{\text{R}} \bar{H}^0$  (298)-Werte berechnet. Die  $p_{\text{CO}}(298)$ -Werte werden nach Gl. (2.96) bzw. (2.97) berechnet.

Reaktion	$\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}}(298) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\text{CO}}(298) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$p_{\text{CO}}(298) / \text{bar}$
$\text{CuO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CO}$	-9,04	45,32	38,4
$\text{FeO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}$	114,29	161,51	$9,27 \cdot 10^{-21}$
$\frac{1}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Fe} + \text{CO}$	110,8	164,6	$3,79 \cdot 10^{-20}$

Ganz offensichtlich ist bei 298 K die Gewinnung von Eisen durch Reduktion seiner Oxide mit Kohle nicht möglich.  $\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}}$  ist deutlich positiv. Die Werte des CO-Druckes sind extrem niedrig, die Gleichgewichte liegen ganz auf der Eduktseite. Anders sind die Verhältnisse bei Kupfer.  $\Delta_{\text{R}} \bar{G}_{\text{CO}}$  ist hier negativ. Das edlere Metall lässt sich leicht aus seinem Oxid mit Kohle gewinnen. Der CO-Druck beträgt 38,4 bar im Gleichgewicht, bei  $p_{\text{CO}} < 1$  bar läuft die Reaktion spontan ab.

Durch Integration von Gl. (2.98) lässt sich Gl. (2.96) bzw. (2.97) lässt sich  $p$  als Funktion von  $T$  bestimmen, wenn  $p(298 \text{ K})$  bekannt ist:

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}(298) \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\text{CO}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (2.99)$$

Die Zahlenwerte für  $p(298)$  und  $\Delta_{\text{R}} \bar{H}_{\text{CO}}$  in der Tabelle zeigen, dass bei den Reduktionen von FeO bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erst bei 1019 K bzw. 912 K ein CO-Druck von 1 bar erreicht wird. Oberhalb dieser

Temperatur lässt sich also Eisen aus seinen Erzen gewinnen. Als die Menschen es verstanden, in kleinen Öfen durch Holzverbrennung solche Temperaturen zu erreichen, wurde die Bronzezeit durch die Eisenzeit abgelöst. Eisen ist härter und widerstandsfähiger als die Bronze (eine Legierung aus Cu und Sn). Bei den später erreichbaren noch höheren Temperaturen (Verbrennung von Kohle in Hochöfen) ließ sich Eisen (Schmelzpunkt 1535 K) auch bald in flüssiger Form gewinnen, so dass die Voraussetzung für die Herstellung von besonders hartem und elastischem Stahl erreicht wurde. Auf die Prozesse der sog. Metallverhüttung wird im weiterführenden Beispiel 2.9.13 näher eingegangen. Die Produktion z. B. von Al aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist jedoch mit diesem Verfahren nicht möglich, das Oxid ist zu stabil ( $\Delta^f \overline{G}_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -1582 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Hier muss ein elektrochemisches Verfahren verwendet werden (Kapitel 4, Abschnitt 4.3.7). Ähnliche Probleme gibt es beim Versuch der reduktiven Gewinnung von Titan aus  $\text{TiO}_2$  oder Si aus  $\text{SiO}_2$ . Hier müssen ebenfalls andere Wege zur Herstellung der reinen Elemente gegangen werden (s. Anwendungsbeispiel 2.9.15).

Edelmetalle können häufig direkt durch Zerfall ihrer Oxide entstehen, eine Reduktion mit Kohlenstoff erübrigt sich. Als Beispiele wählen wir  $\text{HgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Für die entsprechenden Reaktionen gilt:

$$\begin{aligned} 2\text{HgO(f)} \rightleftharpoons 2\text{Hg(fl)} + \text{O}_2(\text{g}) \quad \text{mit: } \Delta_R G(298) &= 2\Delta^f \overline{G}_{\text{Hg}}^0 + \Delta^f \overline{G}_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta^f \overline{G}_{\text{HgO}}^0 \\ &= -0 - 0 + 2 \cdot 58,91 = +117,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2.100)$$

$$\begin{aligned} 2\text{Ag}_2\text{O(f)} \rightleftharpoons 4\text{Ag(f)} + \text{O}_2(\text{g}) \quad \text{mit: } \Delta_R G(298) &= 4\Delta^f \overline{G}_{\text{Ag}}^0 + \Delta^f \overline{G}_{\text{O}_2}^0 - 2\Delta^f \overline{G}_{\text{Ag}_2\text{O}}^0 \\ &= -0 - 0 + 2 \cdot 10,82 = +21,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned} \quad (2.101)$$

Daraus berechnen sich die Gleichgewichtsdrücke von  $\text{O}_2$  bei 298 K:

$$\ln(p_{\text{O}_2}/1 \text{ bar}) = -\Delta_R \overline{G}^0 / (R \cdot 298)$$

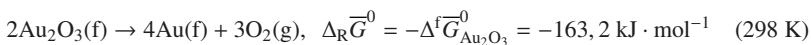
Das ergibt bei  $\text{HgO}$  für  $p_{\text{O}_2} = 2,22 \cdot 10^{-21}$  bar und bei  $\text{Ag}_2\text{O}$  für  $p_{\text{O}_2} = 1,61 \cdot 10^{-4}$  bar. Beide Oxide sind in der trockenen Luft ( $p_{\text{O}_2} = 0,2$  bar) stabil. Ihre Zersetzungstemperaturen an der Luft werden erreicht, wenn der  $\text{O}_2$ -Gleichgewichtsdruck 0,2 bar überschreitet. Diese Temperaturen ergeben sich wieder aus der Gleichung

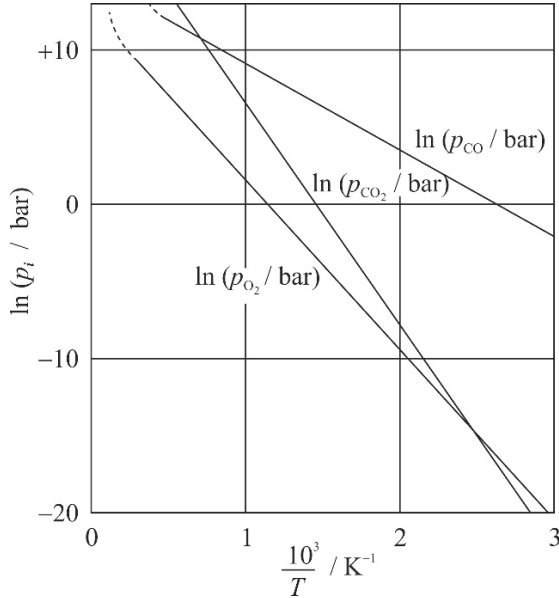
$$\frac{d \ln p_{\text{O}_2}}{dT} = \frac{\Delta_R \overline{H}}{RT^2}$$

durch Integration. Unter der Annahme, dass  $\Delta_R \overline{H}$  temperaturunabhängig ist, erhält man:

$$p_{\text{O}_2} = 0,2 = p_{\text{O}_2}(298) \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta_R \overline{H}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (2.102)$$

Die Werte für  $\Delta_R \overline{H}$  der Reaktionen Gl. (2.100) bzw. Gl. (2.101) sind nach Tabelle A.3 in Anhang A jeweils  $+2 \cdot 90,71 = 181,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $+2 \cdot 30,57 = 61,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Das ergibt nach Gl. (2.102) für  $\text{HgO}$  eine Zersetzungstemperatur in der Luft von 850 K und für  $\text{Ag}_2\text{O}$  von 461 K. Noch edlere Metalle wie Gold kommen daher in der Natur in gediegener, also reiner Metallform vor. Es gibt ein (metastabiles) Goldoxid  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , dessen Zufallsreaktion lautet:





**Abb. 2.15** Zerfallsdiagramme von Metalloxiden und Carbonaten. Beispiele:  $p_{O_2}$  nach Gl. (2.102) ( $2\text{HgO} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{O}_2$ ),  $p_{\text{CO}_2}$  nach Gl. (2.106) ( $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ ),  $p_{\text{CO}}$  nach Gl. (2.99) ( $\text{CuO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{CO}$ ).

$\text{Au}_2\text{O}_3$  ist also in der Luft instabil und zerfällt.

Weitere bekannte Zerfallsreaktionen sind Umwandlungen von Carbonaten zu Oxiden unter Bildung von  $\text{CO}_2$ , wie z. B.



oder:



Es gilt analog zur Herleitung von  $\text{O}_2$ -Drücken beim Zerfall von Oxiden für die Carbonate näherungsweise, da die  $T$ -Abhängigkeit von  $\Delta_R \bar{H}$  vernachlässigt ist ( $\Delta_R \bar{C}_p = 0$ ):

$$p_{\text{CO}_2, \text{MeCO}_3} = p_{\text{CO}_2, \text{MeCO}_3}(298) \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta_R \bar{H}_{\text{MeCO}_3}}{T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \quad (2.105)$$

mit  $\text{Me} = \text{Ca}$  oder  $\text{Mg}$ . Die Drücke bei 298 K ergeben sich aus:

$$p_{\text{CO}_2, \text{Me}}(298) = \exp \left[ -\frac{\Delta_R \bar{G}_{\text{MeCO}_3}}{R \cdot 298} \right] \quad \text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg} \quad (2.106)$$



Die Werte für  $\Delta_R \bar{G}_{\text{CO}_2, \text{CaCO}_3}(298)$  und  $\Delta_R \bar{G}_{\text{CO}_2, \text{MgCO}_3}(298)$  wurden aus den Standardwerten  $\Delta^f \bar{G}^0(298)$  der Reaktanden in Tabelle A.3 (Anhang A) berechnet, ebenso wie die entsprechenden Enthalpien  $\Delta_R \bar{H}_{\text{CO}_2, \text{CaCO}_3}$  und  $\Delta_R \bar{H}_{\text{CO}_2, \text{MgCO}_3}$ .

Die Gleichgewichtstemperatur, bei der  $p_{\text{CO}_2, \text{MgCO}_3}$  und  $p_{\text{CO}_2, \text{CaCO}_3}$  jeweils 1 bar werden, bezeichnet man (wie zuvor bei den Oxiden HgO und AgO<sub>2</sub> für 0,2 bar) als Zersetzungstemperatur. Setzt man in Gl. (2.105)  $p_{\text{CaCO}_3}$  bzw.  $p_{\text{MgCO}_3} = 1$  bar, erhält man die Zersetzungstemperaturen, bei denen  $p_{\text{CO}_2} = 1$  bar wird. Die Resultate sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

**Tab. 2.4** CO<sub>2</sub>-Drücke, Standardgrößen und Zersetzungstemperaturen  $T(p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar})$  von CaCO<sub>3</sub> und MgCO<sub>3</sub>.

	$p_{\text{CO}_2}(298)/\text{bar}$	$\Delta_R G_{\text{CO}_2}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_R H_{\text{CO}_2}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T(p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar})/\text{K}$
CaCO <sub>3</sub>	$1,51 \cdot 10^{-23}$	129,4	178,28	1105
MgCO <sub>3</sub>	$2,76 \cdot 10^{-12}$	65,94	118,14	675

Zerfallsdiagramme  $\ln p_i$  als Funktion von  $1/r$  sind in Abb. 2.15 für drei Beispiele nochmals graphisch dargestellt. Bei  $\ln p_i = 0$  liegen die Zersetzungstemperaturen. Ein anderes bekanntes heterogenes Gasgleichgewicht lautet:



das auch in Gegenwart von Fe folgendermaßen ablaufen kann:



Gl. (2.107) hat  $3 - 2 + 2 - 1 = 2$  Freiheitsgrade, Gl. (2.108) hat ebenfalls  $4 - 3 + 2 - 1 = 2$  Freiheitsgrade.

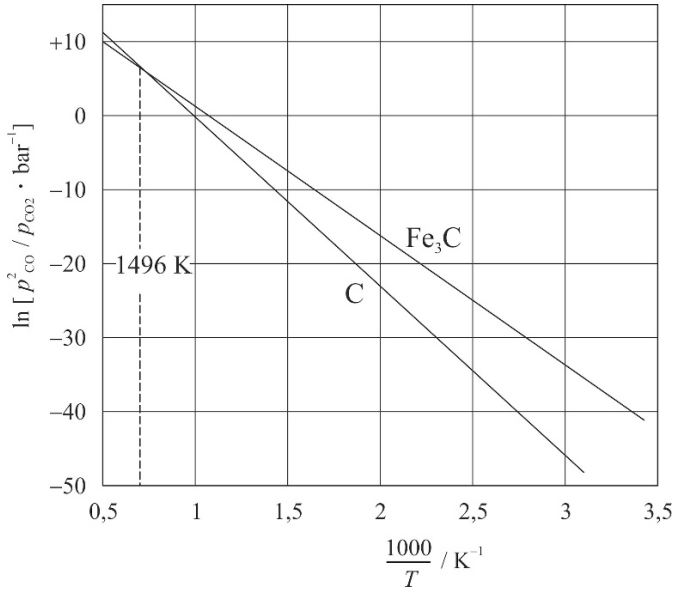
Die Standardbildungsgrößen bei 298 K sind Tabelle A.3 entnommen und in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Aus den Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich mit Kohlenstoff als Reaktionspartner (Gl. (2.107)):

$$\left( \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right)_{298} = \exp \left[ -\frac{120,08}{R \cdot 298} 10^3 \right] = 8,96 \cdot 10^{-22} \text{ bar} \quad (2.109)$$

**Tab. 2.5** Standardgrößen der Reaktanden in Gl. (2.108)

	$\Delta^f \bar{H}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta^f \bar{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C	0	0
Fe <sub>3</sub> C	25,1	20,1
Fe	0	0
CO	-110,53	-137,16
CO <sub>2</sub>	-393,52	-394,4



**Abb. 2.16** Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses für das durch Gl. (2.107) und (2.108) beschriebene heterogene Reaktionssystem als Funktion von  $1000/T$ .

und mit  $\text{Fe}_3\text{C}$  als Reaktionspartner (Gl. (2.108)):

$$\left( \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right)_{298} = \exp \left[ -\frac{99,98}{R \cdot 298} 10^3 \right] = 2,99 \cdot 10^{-18} \text{ bar} \quad (2.110)$$

Bei  $T \neq 298 \text{ K}$  gilt näherungsweise ( $\Delta_R \bar{H} \approx \text{const}$ ):

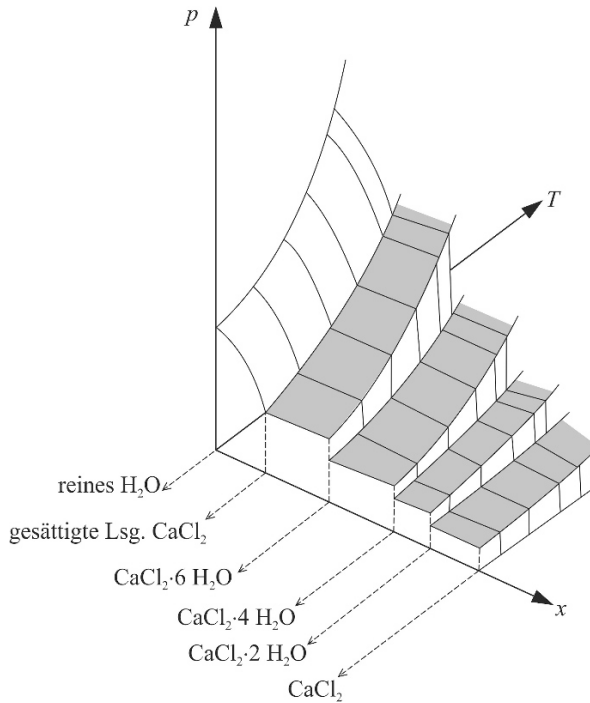
$$\left( \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right)_T = \left( \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \right)_{298} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta_R \bar{H}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] \text{ bar} \quad (2.111)$$

Gleichsetzen von Gl. (2.111) für Kohlenstoff als Reaktionspartner bzw. für  $\text{Fe}_3\text{C}$  ergibt die Bedingungsgleichung für die Umwandlungstemperatur  $T_U$ , die oberhalb der Gl. (2.108) statt Gl. (2.107) gültig ist. Mit  $\Delta_R \bar{H}_C = 172,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für Gl. (2.107) und  $\Delta_R \bar{H}_{\text{Fe}_3\text{C}} = 147,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für Gl. (2.108) ergibt sich:

$$8,96 \cdot 10^{-22} \cdot \exp \left[ -\frac{172,46}{R} 10^3 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right] = 2,99 \cdot 10^{-18} \cdot \exp \left[ -\frac{147,36}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]$$

Daraus berechnet sich  $T_U = 1496 \text{ K}$  als Umwandlungstemperatur für  $3\text{Fe} + \text{C}$  zu  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Dieses System hat bei  $T = T_U$  nur einen Freiheitsgrad ( $F = 3 - 3 + 2 - 1 = 1$ ), nämlich die Temperatur.

Abb. 2.16 zeigt das logarithmische  $p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2} - 1/T$ -Diagramm für Gl. (2.109) und Gl. (2.110). Die gezeigten Beispiele machen deutlich, wie heterogene Gasreaktionen als Funktion von  $T$  (bzw.



**Abb. 2.17** Dreidimensionales  $p, T, x$ -Diagramm des Systems  $\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$  mit 3 Stufen von Hydratisierungsreaktionen nach Gl. (2.111) bis (2.113) (schematisch).

$1/T$ ) berechnet werden und grafisch darzustellen sind. Wir illustrieren das nochmals für den erweiterten Fall von einer mehrstufigen Zersetzungsreaktion:

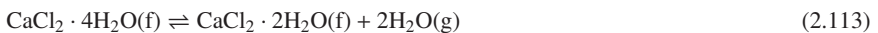
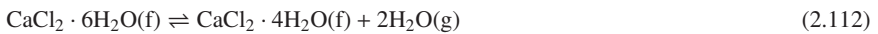
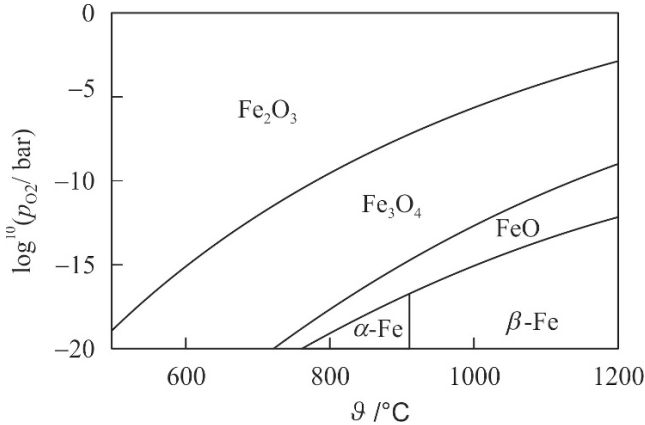


Abb. 2.17 zeigt eine dreidimensionale  $p, T, x$ -Darstellung mit  $x$ , dem Molenbruch für  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $(1 - x)$  für  $\text{H}_2\text{O}$ . Für jede Stufenreaktion gibt es 2 feste Komponenten und eine gasförmige ( $\text{H}_2\text{O}$ ) im Gleichgewicht und es gibt auch 3 Phasen, zwei feste und eine gasförmige, ferner gibt es in jeder Stufenreaktion eine chemische Reaktionsgleichung (Gl. (2.112) bis (2.114)). Die Zahl der freien Variablen ist also nach dem Phasengesetz  $3 - 3 + 2 - 1 = 1$ . Das ist Druck oder Temperatur, denn  $x$  ist nur eine Pseudovariablen, da es für alle Werte von  $x$  zwischen zwei festen Phasen, z. B.  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 1/5$  bis  $1/3$ ), nur eine Dampfdruckkurve  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  gibt.



**Abb. 2.18**  $10 \lg p_{\text{O}_2} - T$ -Projektionsdiagramm von Eisenoxidzersetzungsreaktionen (Gl. (2.115) bis (2.118)). Die Dampfdruckkurven trennen die verschiedenen stabilen festen Phasen voneinander. (nach S. Stolen, T. Grande, Chemical Thermodynamics of Materials, John Wiley and Sons, 2004)

Bei gegebenem Wert von  $T$  bleibt  $p$  konstant und ist unabhängig von  $x$ . Im Bereich zwischen reinem  $\text{H}_2\text{O}$  und der gesättigten Lösung von  $\text{CaCl}_2$  gibt es dagegen nur 2 Komponenten ( $\text{CaCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ), 2 Phasen (Lösung und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfphase) und keine Reaktionsgleichung. Das ergibt hier  $2 - 2 + 2 = 2$  Variable, das sind z. B. Zusammensetzung und Temperatur, dann liegt der Druck fest.

Andere Zerfallsreaktionen, die ganz ähnlich zu diskutieren sind, treten bei mehrstufigem Zerfall von Metalloxiden auf, z. B.:



wobei noch zu berücksichtigen ist, dass Eisen in zwei festen Modifikationen  $\alpha$  und  $\beta$  auftreten kann:



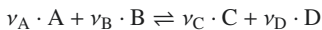
Abb. 2.18 zeigt das  $T, p$ -Projektionsdiagramm. Für Abb. 2.17 ergibt sich ein ähnliches Diagramm durch Projektion der dreidimensional gestuften Fläche auf die  $p - T$ -Ebene. In Abb. 2.18 ist für den Sauerstoffdruck  $p_{\text{O}_2}$  eine logarithmische Skala gewählt, daher ist die Krümmung der  $\ln p_{\text{O}_2} - T$ -Kurven anders als sie es bei einer  $p_{\text{O}_2} - T$ -Darstellung wäre. Bei dem Eisenoxidogramm gibt es allerdings keine gesättigten Lösungen, dafür erscheint hier das reine Eisen in seinen zwei Modifikationen.

Heterogene Reaktionsgleichgewichte spielen in vielen unterschiedlichen Bereichen, wie z. B. der Synthese wichtiger Werkstoffe oder in der Geophysik und Umweltchemie, eine große Rolle. Anwendungsbeispiele sind 2.9.6, 2.9.13, 2.9.14, 2.9.15, 2.9.16 und 2.9.20 sowie die Übungsaufgaben 2.10.14, 2.10.16 und 2.10.18.

## 2.9 Anwendungsbeispiele und Aufgaben zu Kapitel 2

### 2.9.1 Chemisches Gleichgewicht als Kreisprozess. Der van't Hoff'sche „Reaktionskasten“

Die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes Gl. (2.6) kann statt über die Bestimmung des Minimums der freien Enthalpie auch nach der Methode der reversiblen Kreisprozesse erfolgen. Diese Methode wurde zum Ende des 19. Jahrhundert von J. van't Hoff vorgestellt, bevor der Begriff des chemischen Potentials allgemein bekannt war. Die van't Hoff'sche Methode ist heute nur noch von historischem Interesse, stellt aber ein lehrreiches Beispiel für die Anwendung reversibler Kreisprozesse dar. Wir beschränken uns auf chemische Reaktionen in der idealen Gasphase. Wir stellen uns ein festes Volumen vor, den sog. „Reaktionskasten“, in dem sich die reaktive Mischung



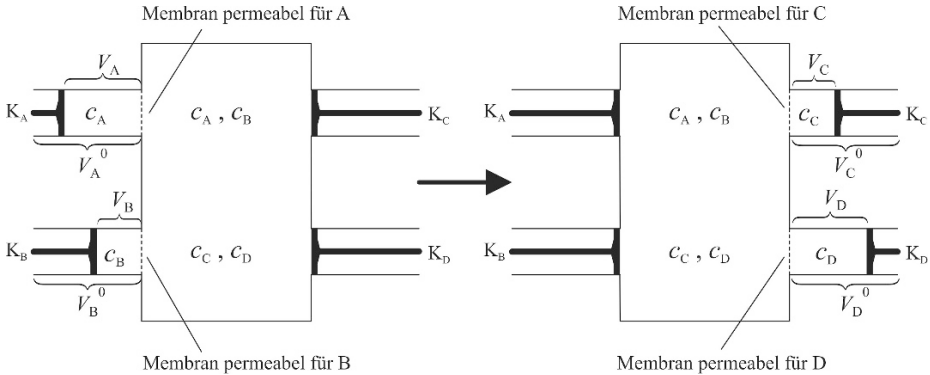
im chemischen Gleichgewicht mit den Konzentrationen  $c_A, c_B, c_C$  und  $c_D$  befindet (s. Abb. 2.19 links). An den „Reaktionskasten“ sind jeweils rechts und links zwei Kolben mit Stempeln  $K_A$  und  $K_B$  bzw.  $K_C$  und  $K_D$  angeschlossen. Anfangs sind die Kolben  $K_C$  und  $K_D$  geschlossen, d. h., die Stempel schließen mit der rechten Wand des Kastens ab. Die Volumina  $V_A^0$  und  $V_B^0$  der Kolben  $K_A$  und  $K_B$  enthalten die Molzahlen  $\nu_A$  bzw.  $\nu_B$  der reinen Komponenten A bzw. B mit den Konzentrationen  $c_A^0$  bzw.  $c_B^0$  bei  $p^0 = 1$  bar. Die Verbindung von  $K_A$  und  $K_B$  zum Reaktionskasten ist zunächst geschlossen und die Kolbenvolumina werden nun quasistatisch durch Verschieben der Stempel auf die Volumina  $V_A$  bzw.  $V_B$  gebracht, so dass ihre Konzentrationen gleich den Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  im Reaktionskasten beim Druck  $p$  werden. Dabei werden jeweils die isothermen reversiblen Arbeiten

$$W_A = \nu_A \cdot RT \ln \frac{V_A}{V_A^0} = \nu_A \cdot RT \ln \frac{c_A}{c_A^0} \quad (2.119)$$

und

$$W_B = \nu_B \cdot RT \ln \frac{V_B}{V_B^0} = \nu_B \cdot RT \ln \frac{c_B}{c_B^0} \quad (2.120)$$

geleistet. Jetzt stellen wir uns  $V_A$  und  $V_B$  durch jeweils eine semipermeable Membran mit dem Reaktionskasten verbunden vor, in  $V_A$  ist die Membran selektiv durchlässig für A, in  $V_B$  entsprechend für B. Dadurch ändert sich gar nichts, da die Konzentrationen in  $V_A$ ,  $V_B$  und im Reaktionskasten dabei unverändert bleiben und keine Moleküle durch die Membranen treten. Auch die Verbindungen von  $K_C$  und  $K_D$  zum Reaktionskasten bestehen aus semipermeablen Membranen, die selektiv durchlässig für C bzw. D sind. Im nächsten Schritt werden nun beim Druck  $p$  des



**Abb. 2.19** Der van't Hoff'sche „Reaktionskasten“. Links: Prozessbeginn, rechts: Prozessende. (s. Text)

Systems  $\nu_A$  Mole von A und  $\nu_B$  Mole von B aus  $V_A$  und  $V_B$  in den Kasten hinein geschoben und gleichzeitig  $\nu_C$  Mole C und  $\nu_D$  Mole D jeweils durch die semipermeable Membran durch Zurückziehen der Stempel in die Kolbenvolumina  $V_C$  und  $V_D$  hineingezogen. Das geschieht bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $T$ . Dabei wird vom Gesamtsystem die isobare, isotherme Arbeit  $W_p = p V_A + p V_B - p V_C - p V_D = p \Delta V = RT (\nu_A + \nu_B - \nu_C - \nu_D)$  geleistet (s. Abb. 2.19 rechts). Im dritten Schritt werden nun die Kolbenvolumina  $V_C$  und  $V_D$  vom Reaktionskasten abgeschlossen und durch Verschieben der Stempel in  $K_C$  bzw.  $K_D$  von  $V_C$  auf  $V_C^0$  bzw. von  $V_D$  auf  $V_D^0$  gebracht, so dass dort jeweils die Konzentration  $C_C^0$  bzw.  $C_D^0$  bei 1 bar herrscht. Dabei werden die Arbeiten

$$W_C = \nu_C \cdot RT \ln \frac{c_C^0}{c_C} \quad \text{und} \quad W_D = \nu_D \cdot RT \ln \frac{c_D^0}{c_D}$$

geleistet. Die gesamte reversible Arbeitsleistung ist also:

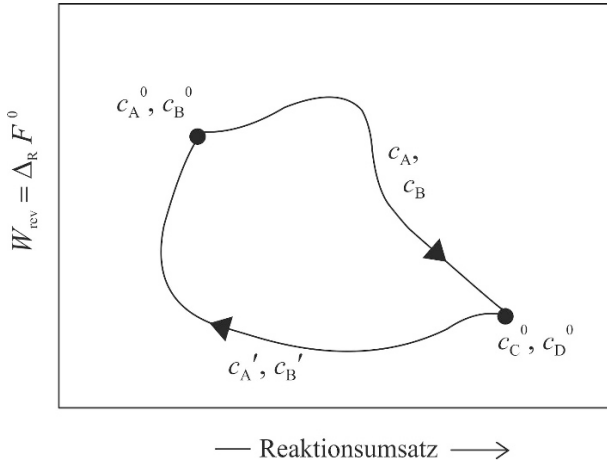
$$\begin{aligned} W_{\text{rev}} &= W_A + W_B + W_p + W_C + W_D \\ &= RT \ln \frac{c_C^{0\nu_C} \cdot c_D^{0\nu_D}}{c_A^{0\nu_A} \cdot c_B^{0\nu_B}} - RT \ln \frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} + RT (\nu_A + \nu_B - \nu_C - \nu_D) \end{aligned}$$

Unter diesen Bedingungen ist  $W_{\text{rev}}$  eine Zustandsgröße, denn es gilt für die Zustandsgröße der freien Energie  $F$ :

$$dF = -pdV - SdT$$

Integration bei  $T = \text{const}$  ergibt:

$$\int dF = \Delta F = - \int_{c_A^0, c_B^0}^{c_A, c_B} p dV = W_{\text{rev}} \quad (T = \text{const})$$



**Abb. 2.20** Die Unabhängigkeit von  $\Delta_R F^0$  vom Reaktionsweg.

Wir führen jetzt den gesamten Arbeitsprozess durch eine Rückreaktion von  $c_C^0, c_D^0$  zu  $c_A^0, c_B^0$  auf einem anderen Weg durch, nämlich mit einem Reaktionskasten, der im Gleichgewicht irgendeine andere Zusammensetzung  $c_A', c_B', c_C'$  und  $c_D'$  hat (nicht gezeigt in Abb. 2.19). Dabei muss gelten (s. Abb. 2.20):

$$\oint dF = \oint dW_{\text{rev}} = 0 \quad (T = \text{const})$$

Das ist zur Erläuterung in Abb. 2.20 graphisch dargestellt.

Daraus folgt unmittelbar:

$$\frac{c_A'^{\nu_A} \cdot c_B'^{\nu_B}}{c_C'^{\nu_C} \cdot c_D'^{\nu_D}} = \frac{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}}{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}} = \text{const}$$

und wegen

$$RT \ln \frac{(c_C/c_C^0)^{\nu_C} \cdot (c_D/c_D^0)^{\nu_D}}{(c_A/c_A^0)^{\nu_A} \cdot (c_B/c_B^0)^{\nu_B}} = RT \ln \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = RT \ln K_p^{\text{id}}$$

folgt mit  $\Delta F = \Delta_R \bar{F}^0$  und  $\Delta V = \Delta_R \bar{V}^0$ :

$$RT \ln K_p = -\Delta_R \bar{F}^0 - RT (\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B) = -\Delta_R \bar{F}^0 - p \Delta_R \bar{V}^0 = -\Delta_R \bar{G}^0$$

bzw.:

$$K_p^{\text{id}} = e^{-\Delta_R \bar{G}^0 / RT} = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} \quad (2.121)$$

Das ist das Massenwirkungsgesetz nach Gl. (2.6) mit der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}^0$  und den Partialdrücken  $p_A, p_B, p_C$  und  $p_D$ .

## 2.9.2 Chemische Gleichgewichte in nahekritischen Lösemitteln

Wir wollen untersuchen, wie sich chemische Gasgleichgewichte in einem Fluid als Lösemittel am kritischen Punkt gegenüber dem idealen Gasgleichgewicht verändern. Dabei wählen wir als Beispiel  $\text{CO}_2$  an seinem kritischen Punkt ( $T_c = 304,2 \text{ K}$ ,  $p_c = 73,49 \text{ bar}$ ,  $\bar{V}_c = 12,86 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) als Lösemittel und betrachten die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  der Gasgleichgewichte  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  sowie  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$  als Beispiele. Wir gehen davon aus, dass die Reaktionspartner praktisch in unendlicher Verdünnung in  $\text{CO}_2$  vorliegen, um die Änderung von  $K_p$  gegenüber dem Fall des idealen Gasgleichgewichts  $K_p^{\text{id}}$  festzustellen, denn in beiden Fällen herrscht ja Wechselwirkungsfreiheit zwischen den Reaktionspartnern.

**Tab. 2.6** V. d. Waals-Parameter und  $\varphi_{i,\text{CO}_2}^\infty$ -Werte (s. Text)

	CO	CH <sub>3</sub> OH	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
$a/\text{J m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$	0,14676	0,9469	0,137	0,4257	0,0247	0,3661
$10^5 \cdot b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}$	3,935	6,584	3,870	3,74	2,65	4,29
$\varphi_{i,\text{CO}_2}^\infty$	1,5227	0,2310	1,586	0,5464	1,111	-

Für die Berechnungen benötigen wir die Fugazitätskoeffizienten in unendlicher Verdünnung  $\varphi_i^\infty$  in kritischem  $\text{CO}_2$ . Wir verwenden dazu das v. d. Waals-Modell. Hier gilt nach Gl. (1.81) für  $x_{\text{CO}_2} = 1$  und  $Z_{\text{C,CO}_2} = 0,375$ :

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^\infty &= -\ln \left( 1 - \frac{b_{\text{CO}_2}}{\bar{V}_{\text{C,CO}_2}} \right) + \frac{b_i}{\bar{V}_{\text{C,CO}_2} - b_{\text{CO}_2}} - \frac{2 \cdot \sqrt{a_{\text{CO}_2} \cdot a_i}}{\bar{V}_{\text{C,CO}_2} \cdot RT_{\text{c,CO}_2}} - \ln Z_{\text{C,CO}_2} \\ &= 1,3867 + 0,11669 \cdot b_i \cdot 10^5 - 3,7204 \cdot \sqrt{a_i} \end{aligned}$$

Mit den Werten für  $b_i$  und  $a_i$  aus Tabelle 2.6 erhält man die in der untersten Tabellenzeile angegebenen Werte für  $\varphi_{i,\text{CO}_2}^\infty$ :

Es ergibt sich für  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ :

$$K_{p,\text{CO}_2}^\infty = \left( \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \right)^{\text{id}} \cdot \frac{(\varphi_{\text{NH}_3,\text{CO}_2}^\infty)^2}{\varphi_{\text{N}_2,\text{CO}_2}^\infty \cdot (\varphi_{\text{H}_2,\text{CO}_2}^\infty)^3} = K_p^{\text{id}} \cdot 0,1372$$

und für  $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ :

$$K_{p,\text{CO}_2}^\infty = \left( \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2} \right)^{\text{id}} \cdot \frac{\varphi_{\text{MeOH,CO}_2}^\infty}{\varphi_{\text{CO,CO}_2}^\infty \cdot (\varphi_{\text{H}_2,\text{CO}_2}^\infty)^2} = K_p^{\text{id}} \cdot 0,8102$$

Man sieht, dass merkliche Unterschiede zwischen  $K_{p,\text{CO}_2}^\infty$  und  $K_p^{\text{id}}$  bestehen.



### 2.9.3 Gleichgewicht der Mizellenbildung in Lösungen

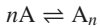
Zur Mizellenbildung kommt es in wässrigen Lösungen, wenn hydrophobe Kettenmoleküle mit hydrophilen Kopfgruppen eine bestimmte Konzentration, die sog. kritische Mizellenkonzentration CMC (critical micellization concentration) überschreiten. Solche Moleküle heißen auch Tenside oder grenzflächenaktive Stoffe. Typische Vertreter solcher mizellenbildender Moleküle sind in Tab. 2.7 angegeben.

Der Prozess der Mizellenbildung kann als Gleichgewicht zwischen den Monomeren A und einem Komplex  $A_n$  formuliert werden, wobei sich kugelförmige Aggregate bilden mit  $n > 20$  Molekülen, deren polare oder ionische Kopfgruppen alle in die wässrige Lösung weisen, während im Inneren der Mizelle die hydrophoben Ketten konzentriert sind (s. Abb. 2.21).

**Tab. 2.7** 4 Beispiele von mizellenbildenden Tensiden (25 °C)

Klasse	Molekül	CMC/mol · L <sup>-1</sup>	Moleküle pro Mizelle
anionisch	Na-Dodecylsulfat (SDS) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O SO}_3^-\text{Na}^+$	$9 \cdot 10^{-3}$	~ 70
kationisch	Dodecyltrimethylammoniumbromid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)^+\text{Br}^-$	$1,53 \cdot 10^{-2}$	~ 50
nichtionisch	Octylglucosid $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_{11}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	~ 40
zwitterionisch	$\text{C}_3\text{F}_7(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2)_3 - \text{SO}_3^-$	$6 \cdot 10^{-4}$	~ 120

Da nur Mizellen mit einer bestimmten Zahl von  $n \geq 20$  Molekülen stabil sind, kann das chemische Gleichgewicht näherungsweise als ein Einstufenprozess formuliert werden:



also:

$$K_M = \frac{[A_n]}{[A]^n}$$

Wenn wir die Gesamtkonzentration der gelösten Moleküle mit  $[A^\circ]$  bezeichnen, gilt die Bilanz:

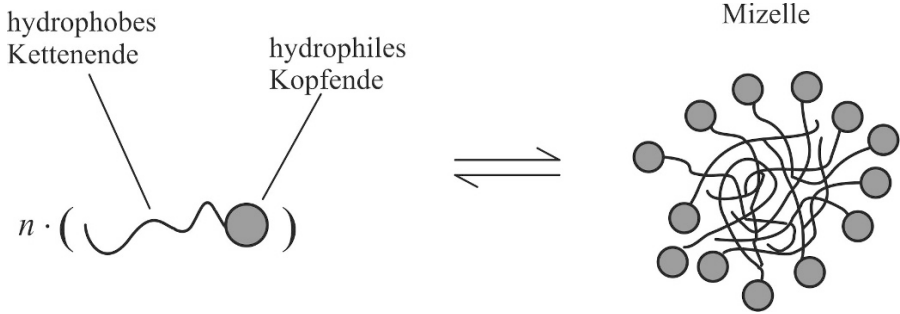
$$[A^\circ] = [A] + n[A_n]$$

Einsetzen in die Gleichgewichtsbedingung ergibt:

$$K_M = \frac{([A^\circ] - [A])}{n \cdot [A]^n} \quad \text{oder} \quad [A]^n = ([A^\circ] - [A]) / (n \cdot K_M)$$

Bei vorgegebener Gesamtkonzentration  $[A^\circ]$  und bei Kenntnis von  $K_M$  und  $n$  kann  $[A]$  bestimmt werden, bzw. es kann  $[A]$  als Funktion von  $[A^\circ]$  angegeben werden. Die kritische Mizellenkonzentration CMC ist definitionsgemäß erreicht, wenn genau so viele Moleküle A als Monomere wie in den Mizellen vorliegen:

$$\text{CMC} = n[A_n], \quad \text{bzw.} \quad \text{CMC} = [A^\circ]/2$$



**Abb. 2.21** Gleichgewichtsprozess der Mizellenbildung (Beispiel:  $n = 13$ ).

Da die CMC gewöhnlich im Bereich von  $10^{-1}$  bis  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  liegt, muss  $K$  ein sehr hoher Wert sein, wenn  $n \geq 20$  gilt.

Als Rechenbeispiel wählen wir  $n = 20$  und  $K_M = 10^{40}$ . Dann ergibt sich:

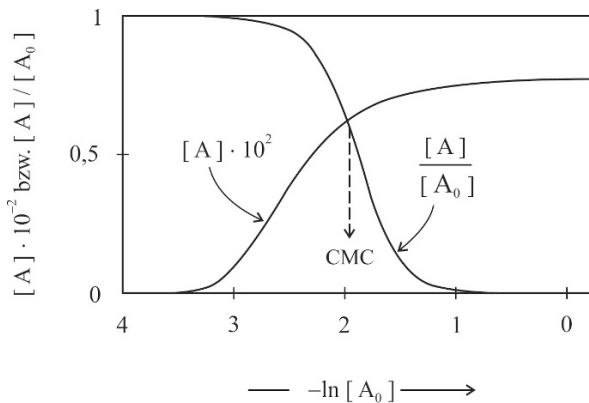
$$(n \cdot K_M)^{-1/n} = 8,6089 \cdot 10^{-3}$$

und wir haben die Gleichung

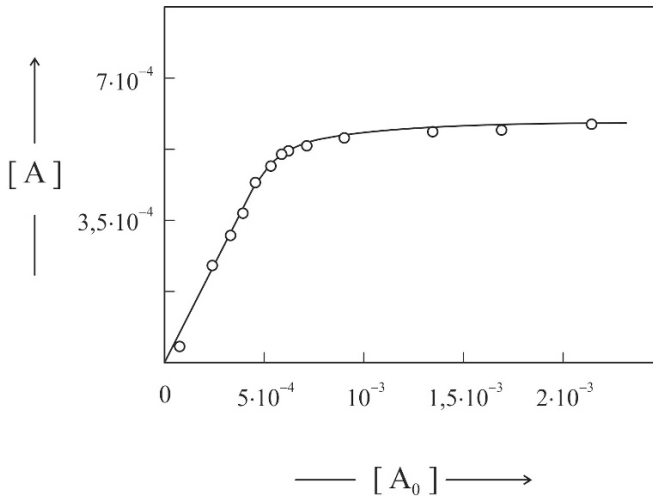
$$[A] = ([A_0] - [A])^{1/n} \cdot 8,6089 \cdot 10^{-3}$$

für  $[A]$  numerisch zu lösen.

Abb. 2.22 zeigt die Ergebnisse. Aufgetragen gegen  $-\ln[A_0]$  ist sowohl die Konzentration  $[A]$  als auch  $[A]/[A_0]$ , der Bruchteil der Moleküle, die als Monomere vorliegen. Man sieht, dass bei niedrigen Konzentrationen  $[A_0]$  praktisch nur Monomere vorkommen, deren Anteil bei wachsender Konzentration zu Gunsten der in Mizellen eingebundenen Moleküle  $A$  drastisch abnimmt.



**Abb. 2.22** Monomerkonzentration  $[A]$  und ihr Bruchteil  $[A]/[A_0]$  als Funktion der Gesamtkonzentration  $[A_0]$  beim Mizellenbildungsprozess.



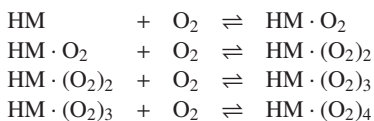
**Abb. 2.23**  $[A]$  als Funktion von  $[A_0]$  für  $C_3F_7(CH_2)_5N^+(CH_3)_3(CH_2)_3 - SO_3^-$  bei  $25^\circ C$ . (nach Th. F. Tadros „Surfactants“, Academic Press (1983)).

Die Konzentration  $[A]$  ist anfangs sehr niedrig, steigt dann steil an und bleibt bei höheren Konzentrationen von  $[A_0]$  praktisch konstant, da alle Moleküle A bei wachsender Konzentration von  $[A_0]$  einschließlich in die Mizellen eingebaut werden. Die kritische Mizellenkonzentration  $CMC = [A_0]/2$  liegt in unserem Rechenbeispiel bei ca.  $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Abb. 2.23 zeigt ein Messbeispiel für  $[A]$  als Funktion von  $[A^0]$ .

### 2.9.4 Kooperatives chemisches Gleichgewicht am Beispiel des Sauerstoffspeichers Hämoglobin

Die Mehrfachbindung von Liganden an große, globuläre Proteinmoleküle ist von außerordentlicher Bedeutung in der Biochemie. Das wohl wichtigste Beispiel ist das Hämoglobin (HM), das 4 Sauerstoffmoleküle an verschiedenen Bindungsstellen in seiner Oberfläche aufnehmen kann. Das ermöglicht die Aufnahme von  $O_2$  in der Lunge, den  $O_2$ -Transport im Blutkreislauf und die Abgabe von  $O_2$  an die Körperzellen. Die Konzentration von freiem  $O_2$  im Blut ist seinem äußeren Partialdruck  $p_{O_2}$  proportional (Henry'sches Gesetz). Für die Assoziationsgleichgewichte von  $O_2$  an HM lässt sich schreiben:



Quantitativ formuliert:

$$K_1 = \frac{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)]}{[\text{HM}] \cdot p_{\text{O}_2}} \quad K_2 = \frac{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_2]}{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)] \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$$K_3 = \frac{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_3]}{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_2] \cdot p_{\text{O}_2}} \quad K_4 = \frac{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_4]}{[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_3] \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Der Assoziationsgrad (Sättigungsgrad)  $\vartheta$  von  $\text{O}_2$  an HM ist gegeben durch:

$$\vartheta = \frac{[\text{HM} \cdot \text{O}_2] + 2[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_2] + 3[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_3] + 4[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_4]}{4[\text{HM}] + 4[\text{HM} \cdot \text{O}_2] + 4[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_2] + 4[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_3] + 4[\text{HM} \cdot (\text{O}_2)_4]}$$

Im Zähler steht die an HM gebundene Gesamtkonzentration von  $\text{O}_2$ -Molekülen, im Nenner die insgesamt vorhandene Konzentration von Bindungsplätzen. Sukzessives Einsetzen der 4 Gleichgewichtsbedingungen ergibt:

$$\vartheta = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot K_1 + 2p_{\text{O}_2}^2 (K_1 \cdot K_2) + 3p_{\text{O}_2}^3 (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3) + 4p_{\text{O}_2}^4 (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)}{1 + p_{\text{O}_2} \cdot K_1 + p_{\text{O}_2}^2 (K_1 \cdot K_2) + p_{\text{O}_2}^3 (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3) + p_{\text{O}_2}^4 (K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4)} \cdot \frac{1}{4}$$

Man unterscheidet bei solchen  $\vartheta(p_{\text{O}_2})$ -Kurven zwischen 3 Arten von Gleichgewichtsverhalten:

- $K_1 = K_2 = K_3 = K_4$  (Äquivalenzmodell)
- $K_1 < K_2 < K_3 < K_4$  (Kooperatives Modell)
- $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$  (Antikooperatives Modell)

Um das Verhalten dieser Modelle kennenzulernen, rechnen wir mit folgenden Beispielen:

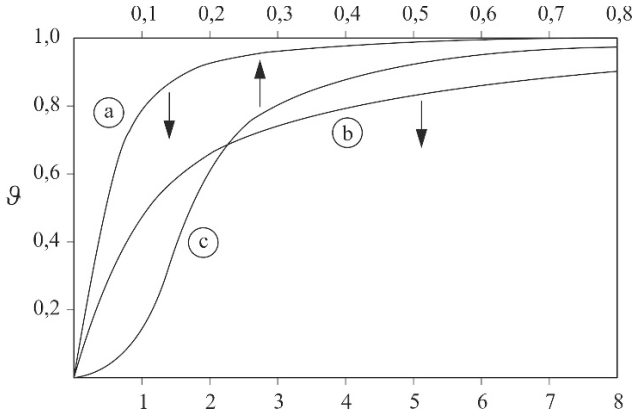
- $K_i = K_1 = 1$   $i = 1, 2, 3, 4$  (äquivalent)
- $K_i = K_1 \cdot 2^{i-1}$   $i = 1, 2, 3, 4$  (kooperativ)
- $K = K_1 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{i-1}$   $i = 1, 2, 3, 4$  (antikooperativ)

Abb. 2.24 zeigt die Ergebnisse.

Der Druck ist in reduzierten, d. h. dimensionslosen Einheiten aufgetragen. Fall (a) (Äquivalenzmodell) zeigt eine Langmuir-ähnliche Kurvenform, Fall (b) (antikooperativ) ebenfalls, allerdings mit deutlich geringerem Sättigungsverhalten. Der Fall (c) (kooperativ) zeigt dagegen eine sigmoide Kurvenform mit raschem Sättigungsverhalten. Sie ist typisch für kooperatives Bindungsverhalten, wie es auch beim Hämoglobin der Fall ist. Man beachte, dass Fall (a) *nicht* mit dem Langmuir-Modell identisch ist, da hier die Bindungsplätze als unterscheidbar gelten, im Langmuir-Modell dagegen nicht. Im Fall von Hämoglobin gilt:

$$K_2 = K_1 \cdot 1,8, K_3 = K_1 \cdot 2,34, K_4 = K_1 \cdot 42,1$$

Der kooperative Charakter ist offensichtlich. Der Wert von  $K_1$  hängt von der verwendeten Druck-einheit ab. Abb. 2.25 zeigt  $\vartheta(p)$  für Hämoglobin mit dem typisch sigmoiden Kurvenverlauf. Ferner ist auch die Sättigungskurve  $\vartheta(p)$  für Myoglobin gezeigt, einem Protein-Molekül, das nur ein  $\text{O}_2$ -Molekül binden kann und somit der Gleichung



**Abb. 2.24** Sättigungskurven  $\vartheta$  in % für (a) = Äquivalenzmodell, (b) = antikooperatives Modell, (c) = kooperatives Modell.

$$\vartheta = p_{\text{O}_2} \cdot \frac{K'_1 \cdot p_{\text{O}_2}}{1 + K'_1 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

gehört mit nur einer charakteristischen Konstanten  $K'_1$ . Der entscheidende Vorteil des kooperativen Bindungsverhaltens beim Hämoglobin gegenüber dem Langmuir-Verhalten beim Myoglobin ist, dass beim Hämoglobin der Partialdruckunterschied des Sauerstoffs in der Lunge und im Zellgewebe  $\Delta p = p_1 - p_2 = 8,3 \text{ kPa}$  optimal ausgenutzt wird, so dass in der Lunge ( $p_1 = 10,3 \text{ kPa}$ ) 90 % des Hämoglobins mit  $\text{O}_2$  fast voll beladen ist, während am Zielort der  $\text{O}_2$ -Abgabe im Zellgewebe ( $p = 2 \text{ kPa}$ ) mit 25 % Beladung der größte Teil des Sauerstoffs ( $\Delta\vartheta = 65 \%$ ) wieder abgegeben werden kann. Das ist ein sehr effektiver  $\text{O}_2$ -Transport im Gegensatz zum Myoglobin, wo der Unterschied  $\Delta\vartheta$  der Beladung in der Lunge und im Gewebe nur  $95 \% - 75 \% = 20 \%$  betragen würde.

## 2.9.5 Reversible isotherme Volumenarbeit eines dissoziierenden Gases

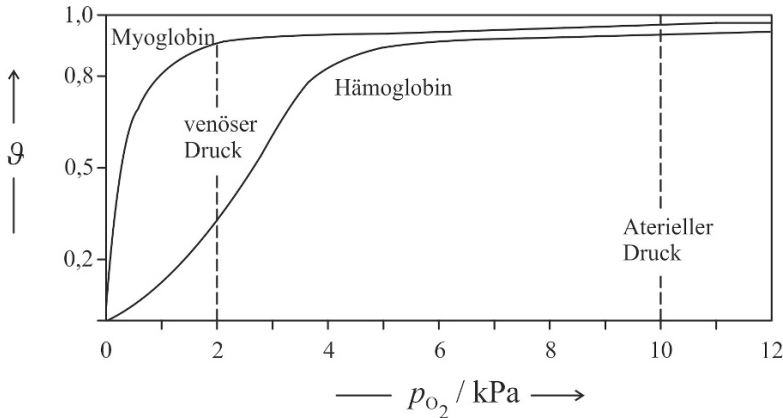
Wenn ein Gas quasistatisch (also reversibel) expandiert, leistet es Arbeit. Wenn nun im Gas ein Dissoziationsgleichgewicht  $\text{A}_2 \rightleftharpoons 2\text{A}$  vorliegt, wie berechnet sich dann die Volumenarbeit?

Wir setzen der Einfachheit halber ideale Gaseigenschaften voraus. Es gilt:

$$K_p = p_{\text{A}}^2 / p_{\text{A}_2} = \frac{RT}{V} \frac{n_{\text{A}}^2}{n_{\text{A}_2}}$$

Hier ist  $V$  das Volumen des Systems. Wenn  $n_0$  die konstante Gesamtanzahl der Spezies A bedeutet, gilt die Bilanz:

$$n_0 = 2n_{\text{A}_2} + n_{\text{A}} = \text{const}$$



**Abb. 2.25** Sättigungsgrad  $\theta$  von Myoglobin (M) und Hämoglobin (H) als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks bei pH = 7 und 37° C im Blut.

Damit lässt sich schreiben:

$$\frac{K_p \cdot V}{2} = RT \frac{n_A^2}{n_0 - n_A} \quad \text{bzw.} \quad \frac{K_p}{2} \frac{dV}{dn_A} = RT \frac{n_A(2n_0 - n_A)}{(n_0 - n_A)^2}$$

Wir definieren jetzt den Dissoziationsgrad  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{n_A}{n_0}$$

Dann lässt sich schreiben:

$$\frac{K_p}{2} \frac{dV}{d\alpha} = n_0 \cdot RT \frac{(2 - \alpha)}{(1 - \alpha)^2} \cdot \alpha$$

und:

$$\frac{K_p}{2} \cdot V = n_0 \cdot RT \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Mit diesen Ergebnissen berechnen wir jetzt die isotherme Volumenarbeit des sich im chemischen Gleichgewicht befindenden Gases, wobei wir von der Variablen  $V$  zur Variablen  $\alpha$  wechseln:

$$\begin{aligned} -W_{\text{rev}} &= \int p dV = \int p_{A_2} dV + \int p_A dV = RT \int \frac{n_{A_2}}{V} dV + RT \int \frac{n_A}{V} dV \\ &= RT \int \frac{n_0 - n_A}{2} \frac{dV}{V} + RT \int n_A \frac{dV}{V} \\ &= \frac{RT}{2} n_0 \int \frac{dV}{V} + \frac{RT}{2} \int n_A \frac{dV}{V} = \frac{RT}{2} n_0 \int \frac{dV}{V} + \frac{RT}{2} n_0 \int \frac{\alpha}{V} dV \\ -W_{\text{rev}} &= \frac{RT}{2} n_0 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{RT}{2} n_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\alpha}{V} dV \end{aligned}$$

Wir bedenken jetzt, dass gilt:

$$\begin{aligned} n_0 \frac{\alpha}{V} dV &= \frac{K_p}{2} \frac{1-\alpha}{RT \cdot \alpha} \left( \frac{dV}{d\alpha} \right) \cdot d\alpha = \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{1}{RT} \cdot n_0 RT \cdot \alpha \frac{(2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} d\alpha \\ &= n_0 \left( \frac{2-\alpha}{1-\alpha} \right) d\alpha \end{aligned}$$

Also ergibt sich:

$$\begin{aligned} -W_{\text{rev}} &= \frac{RT}{2} n_0 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + n_0 \frac{RT}{2} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{2-\alpha}{1-\alpha} d\alpha \\ &= \frac{RT}{2} n_0 \left[ \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\alpha + \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{d\alpha}{1-\alpha} \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{-W_{\text{rev}} = \frac{RT}{2} n_0 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) + n_0 \frac{RT}{2} (\alpha_2 - \alpha_1) - \frac{RT}{2} n_0 \cdot \ln \frac{1-\alpha_2}{1-\alpha_1}}$$

Wenn zur Berechnung von  $-W_{\text{rev}}$  das Anfangsvolumen  $V_1$  und das Endvolumen  $V_2$  vorgegeben sind, so muss  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  durch  $V_1$  bzw.  $V_2$  ausgedrückt werden. Wenn man abkürzt  $a = K_p/(2n_0 \cdot RT)$ , ist die quadratische Gleichung zu lösen:

$$a \cdot V = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

Die Lösung ( $i = 1$  oder  $2$ ) ist:

$$\boxed{\alpha_i = \frac{a \cdot V_i}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4}{a \cdot V_i}} - 1 \right]} \quad \text{mit} \quad \boxed{a = K_p/(2n_0 \cdot RT)}$$

Wir betrachten ein Beispiel:

$$\begin{aligned} K_p &= 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \quad V_1 = 0,03 \text{ m}^3, \\ n_0 &= 2 \text{ mol}, \quad V_2 = 2,5 \cdot V_1, \quad T = 300 \text{ K}. \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 0,5310 \quad \alpha_2 = 0,6865 \\ -W_{\text{rev}} &= 2494 \cdot \ln 2,5 + 2494 \cdot (0,6865 - 0,5310) - 2494 \cdot \ln \left( \frac{0,3135}{0,4690} \right) = 3677,6 \text{ J} \end{aligned}$$

$W_{\text{rev}}$  ist die (negative) quasistatische (reversible) Arbeit, die das dissoziierende Gas bei isothermer Expansion von  $V_1$  nach  $V_2 = 2,5 \cdot V_1$  nach außen abgibt. Zum Vergleich berechnen wir die

entsprechende Arbeit, die das Gas leisten würde, wenn sich sein Dissoziationsgrad  $\alpha$  während der Expansion *nicht* ändern würde ( $\alpha_1 = \alpha_2$ ). Dann bliebe die Teilchenzahl  $n$  konstant. Es gilt dann:

$$n = n_{A1} + n_{A2} = \frac{\alpha_1}{2n_0} + \frac{n_0}{2} = \frac{0,531}{4} + 1 = 1,133$$

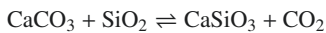
und für  $W_{qs}$  erhält man:

$$-W_{rev} = n \cdot RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,133 \cdot R \cdot 300 \cdot \ln 2,5 = 2589,5 \text{ Joule}$$

Das ist weniger als im Fall der beim Expandieren fortschreitenden Dissoziation, wo die Teilchenzahl bei  $\alpha_2 > \alpha_1$  im Endzustand größer geworden ist und daher mehr Arbeit geleistet wird.

## 2.9.6 Modellierung eines Vulkanausbruches

In Abb. 2.26 ist das Modell eines Vulkans dargestellt, dessen Vulkanschlot der Tiefe  $h$  aus Eruptivgestein mit einer Dichte  $\varrho_E$  von  $2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  besteht. Darunter liegt die Schicht eines äquimolaren Gemenges von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Unter dieser Schicht befindet sich eine sog. Magmakammer, die bei Inaktivität des Vulkans eine Temperatur von ca. 700 K hat. Aufgrund von Änderungen der Temperaturverhältnisse tiefer magmatischer Bereiche strömt nun heißes, flüssiges Magma von unten links mit einer Temperatur von 1500 K in die Kammer ein und rechts wieder aus, so dass darüber liegendes Gestein im unteren Bereich auf 1500 K erhitzt wird. Auch der unter dem Eruptivgestein liegende Bereich mit dem Gemenge aus  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$  wird auf diese Temperatur erhitzt. Bei höheren Temperaturen kommt es zu folgender Reaktion:



Der dabei entstehende Druck an  $\text{CO}_2$  kann so hoch werden, dass er den aufliegenden Druck des Eruptivgesteins übertrifft und es dadurch zu einem Vulkanausbruch kommt. Bis zu welcher Tiefe  $h$  des Eruptivgesteins geschieht das? Diese Grenze ist durch die Bedingung gegeben:

$$p_{\text{CO}_2} = \varrho_E \cdot g \cdot h$$

$\varrho_E = 2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  sei die Dichte des Eruptivgesteins.

Die Mindesttiefe  $h$  lässt sich ermitteln. Dazu berechnen wir zunächst die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}$  bei 1500 K. Aus Tabelle A.3 in Anhang A entnehmen wir Standardgrößen und Molwärmen der Reaktionspartner (wir setzen  $\bar{C}_{p,\text{CaSiO}_3} = \bar{C}_{p,\text{CaO}} + \bar{C}_{p,\text{SiO}_2}$ ). Daraus ergibt sich:

$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = -1501,8 - 394,4 + 1127,75 + 802,91 = 34,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{H}^0(298) = -1579,0 - 393,52 + 1207,13 + 856,88 = 91,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{C}_p = 37,11 + 86,0 - 82,3 - 44,0 = -3,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Diese Werte werden nun in Gl. (2.25) eingesetzt und man erhält:



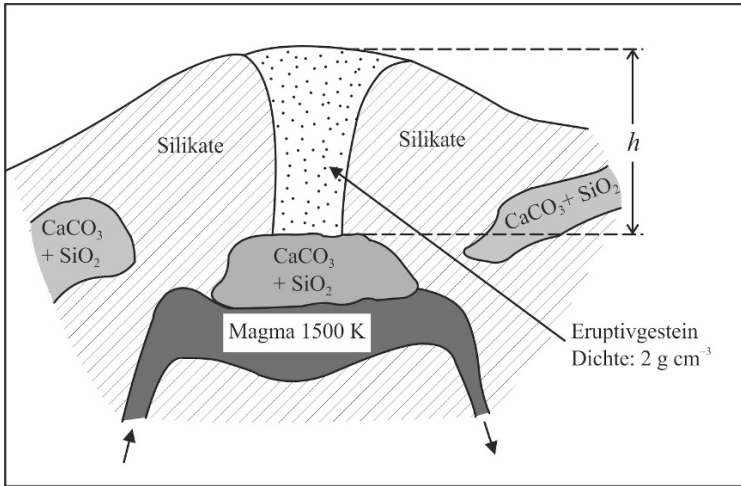


Abb. 2.26 Modell eines Vulkans.

$$\Delta_R \bar{G}(1500) = 91,49 + 1500 \cdot 3,2 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{1500}{298} - 3,2 \cdot 10^{-3} (1500 - 298) - \frac{1500}{298} (91,49 - 34,46) = -191,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für den Druck von  $p_{\text{CO}_2}$  gilt dann bei  $T = 1500 \text{ K}$ :

$$p_{\text{CO}_2} = \exp \left[ -\frac{\Delta_R \bar{G}(1500)}{R \cdot 1500} \right] \cong 4,72 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 47,2 \text{ bar}$$

Wenn die Tiefe des Eruptivgesteins geringer ist als

$$h = \frac{4,72 \cdot 10^6}{2000 \cdot 9,81} = 240 \text{ m},$$

kommt es zum Vulkanausbruch.

### 2.9.7 Vergleich experimenteller und vorausberechneter Konzentrationen des Moleküls COS in der Venusatmosphäre

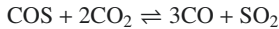
Die Zusammensetzung der Venusatmosphäre wurde in Bodennähe durch die russischen Venera-Sonden mehrfach analysiert. Die Mittelwerte dieser Ergebnisse sind als Molenbrüche  $x$  in Tabelle 2.8 angegeben:

Es wurde auch das Molekül COS gefunden, allerdings mit sehr unterschiedlichen Konzentrationswerten zwischen 2 und 28 ppm. In Bodennähe herrschen 90 bar und 750 K.

**Tab. 2.9** Standardgrößen der Reaktionspartner CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub> und COS.

	CO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	COS
$\Delta^f \bar{G}^0(298)$	- 394,40	- 137,16	- 300,16	- 165,64
$\Delta^f \bar{H}^0(298)$	- 393,52	- 110,53	- 296,84	- 138,43

Berechnen Sie den Molenbruch von COS unter der Annahme, dass COS an folgender Gleichgewichtreaktion beteiligt ist:



und vergleichen Sie das Ergebnis mit den experimentellen Befunden. Nehmen Sie näherungsweise ideale Gasverhältnisse an.

**Tab. 2.8** Zusammensetzung der Venusatmosphäre

	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Ar	CO	H <sub>2</sub> O	He
$x$	0,965	0,035	$150 \cdot 10^{-6}$	$70 \cdot 10^{-6}$	$30 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$

*Lösung:*

Wir benötigen zunächst die freien molaren Bildungsenthalpien  $\Delta^f \bar{G}^0(298)$  und die molaren Bildungsenthalpien  $\Delta^f \bar{H}^0(298)$  aus Tabelle A.3 in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , die in Tabelle 2.9 zusammengestellt sind.

Damit lässt sich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}^0$  und die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{H}^0$  im Standardzustand (1 bar und 298,15 K) berechnen:

$$\Delta_R \bar{G}^0 = -3 \cdot 137,16 - 300,16 + 2 \cdot 394,4 + 165,64 = 242,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{H}^0 = -3 \cdot 110,53 - 296,84 + 2 \cdot 393,52 + 138,43 = 297,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Es ergibt sich für  $K_p$  bei 298 K:

$$K_p(298) = \exp \left[ -\frac{\Delta_R \bar{G}^0}{R \cdot 298} \right] = 2,76 \cdot 10^{-43} \text{ bar}$$

Integration von Gl. (2.20) ergibt mit  $K_p(298) = 2,76 \cdot 10^{-43}$  bar:

$$K_p(750) = K_p(298) \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta_R \bar{H}^0}{R} \left( \frac{1}{750} - \frac{1}{298} \right) \right] = 6,59 \cdot 10^{-12} \text{ bar}$$

Für  $K_p$  gilt:

$$K_p(750) = p \frac{x_{\text{CO}}^3 \cdot x_{\text{SO}_2}}{x_{\text{COS}} \cdot x_{\text{CO}_2}^2} = 90 \cdot \frac{(30 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 150 \cdot 10^{-6}}{x_{\text{COS}} \cdot (0,965)^2} = 6,59 \cdot 10^{-12} \text{ bar}$$

Nach  $x_{\text{COS}}$  aufgelöst ergibt sich:

$$x_{\text{COS}} = 59 \cdot 10^{-6} = 59 \text{ ppm}$$

Dieser Wert liegt etwas höher als die streuenden experimentellen Befunde. Wenn man bedenkt, dass die Berechnung unter der Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R \bar{H}^0$  durchgeführt wurde ( $\Delta_R C_p \approx 0$ ), ist das Ergebnis durchaus befriedigend.

## 2.9.8 Ist eine künstliche Biosphäre auf dem Mars möglich?

Die Besiedelung des Planeten Mars ist ein hartnäckig gehegter Wunsch von Weltraumpionieren in der NASA, ESA und anderen Institutionen. Die biologische Aufzucht von Pflanzen auf dem Mars wäre ein erster Schritt in diese Richtung. Ihre Photosynthese könnte den notwendigen Sauerstoff liefern für eine Energieversorgung und eine mögliche spätere Besiedelung durch Menschen.

Voraussetzung für eine solche Entwicklung wäre in der ersten Phase zunächst die energetische Versorgung durch den Transport großer Mengen von Wasserstoff mit Raumfahrzeugen von der Erde aus (Nuklearenergie wollen wir ausschließen). Eine kürzlich in die Diskussion gebrachte Alternative sieht den Abbau von Eis auf Asteroiden vor, woraus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  solartechnisch gewonnen werden könnten. Man würde den hohen Energieaufwand des Raketenstarts von der Erdoberfläche aus einsparen. Welche Reaktionen kämen in Frage, um den Aufbau einer Biosphäre auf der Marsoberfläche in abgegrenzten Bereichen zu realisieren? Die Marsatmosphäre enthält praktisch ausschließlich  $\text{CO}_2$  mit einem Oberflächendruck von ca.  $6 \cdot 10^{-3} \text{ bar} = 600 \text{ Pa}$  und einer mittleren Temperatur von 220 K.

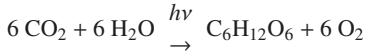
Es gibt grundsätzlich 3 mögliche Reaktionen, wie  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  miteinander reagieren könnten:

- a)  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- b)  $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$
- c)  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$

Solche Reaktionen könnte man in einem „Treibhaus“ bei ca. 298 K versuchen durchzuführen. Reaktion c) wäre allerdings problematisch wegen des giftigen Kohlenmonoxids und Reaktion b) birgt die Explosionsgefahr des  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ -Gemisches. Mit den  $\Delta^f \bar{G}(298)$ -Werten aus Tabelle A.3 erhält man für  $\Delta_R \bar{G}^0(298)$ :

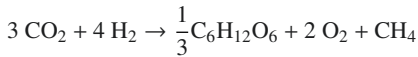
- a)  $\Delta_R \bar{G}^0(298) = -50,81 - 2 \cdot 228,6 + 394,4 = -113,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- b)  $\Delta_R \bar{G}^0(298) = -50,81 + 394,4 = 343,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- c)  $\Delta_R \bar{G}^0(298) = -228,6 - 137,16 + 394,4 = 28,64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Es wird bei Vorhandensein eines geeigneten Katalysators günstigerweise ausschließlich Reaktion a) ablaufen. Es entsteht  $\text{H}_2\text{O}$ , das mit dem im Überfluss vorhandenen  $\text{CO}_2$  über Photosynthese geeignete Pflanzen zum Wachstum bringt, die als „Setzlinge“ zunächst von der Erde aus eingeflogen werden müssten:

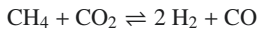


Auf diese Weise kann  $\text{O}_2$  produziert werden, mit dem sowohl  $\text{CH}_4$  wie auch die Biomasse zur Energieerzeugung wieder verbrannt werden kann. Möglich erscheint auch eine Wassergewinnung vor Ort, denn Untersuchungen des Rovers „Discovery“ haben gezeigt, dass der Marsboden über gewisse Mengen an Wasser in Form von Eis verfügt. Sind von Anfang an genug  $\text{H}_2$ -Reserven vorhanden (oder werden bei Bedarf nachgeliefert), lässt sich bei nachhaltiger Wirtschaftsweise eine Bioatmosphäre aufbauen, vorausgesetzt geeignete Mineralstoffe sind vorhanden bzw. werden von der Erde aus mitgeliefert.

Die gesamte Nettoreaktion lautet:



Wenn einmal eine genügend große Menge an Methan und Wasser erzeugt und gespeichert ist, könnte auch in einem geschlossenen Kreislauf die Reaktion



zur solarthermischen Erzeugung von Energie genutzt werden, denn bei  $T > 1000$  liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion weitgehend auf der rechten Seite, bei tiefer Temperatur dagegen auf der linken Seite, wodurch Wärme zum Betrieb von verbrennungsfreien Kraftwerken, z. B. Wasserdampfkraftwerken, bereit stünde (s. Anwendungsbeispiel 2.9.10). Diese Art der Energiegewinnung benötigt keinen Sauerstoff, so dass dieser in einer künstlichen Atmosphäre durch das Pflanzenwachstum weiter angereichert werden könnte. Alle diese Prozesse wären natürlich auf gebäudeartige, also räumlich begrenzte und gegen die Marsatmosphäre isolierte Bereiche beschränkt.

### 2.9.9 Molwärme eines chemischen Systems im Reaktionsgleichgewicht

Wir betrachten der Einfachheit halber ein System



also z. B. ein Isomerisierungsgleichgewicht und nehmen an, dass es in der idealen Gasphase oder der idealen flüssigen Phase ( $\gamma_{\text{A}} = \gamma_{\text{B}} = 1$ ) stattfindet. Dann gilt:

$$\frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}} = K = e^{-\Delta_{\text{R}}G^0/RT} \quad (\text{bei Gasen : } K = K_p = \frac{p_{\text{B}}}{p_{\text{A}}} = \frac{x_{\text{B}}}{x_{\text{A}}})$$

Also folgt:

$$x_{\text{B}} = \frac{K}{K+1} \quad \text{und} \quad x_{\text{A}} = \frac{1}{K+1}$$

Die molare Enthalpie  $\bar{H}_M$  der idealen, reaktiven Mischung ist:

$$\bar{H}_M = x_A \cdot \bar{H}_A^0 + x_B \cdot \bar{H}_B^0$$

Daraus erhält man für die Molwärme  $\bar{C}_{p,M}$  der reaktiven Mischung:

$$\left( \frac{\partial \bar{H}_M}{\partial T} \right)_p = \bar{C}_{p,M} = \left( \frac{\partial x_A}{\partial T} \right) \cdot \bar{H}_A^0 + x_A \cdot \bar{C}_{p,A} + \left( \frac{\partial x_B}{\partial T} \right) \bar{H}_B^0 + x_B \cdot \bar{C}_{p,B}$$

wobei  $\bar{C}_{p,A}$  und  $\bar{C}_{p,B}$  die Molwärmern von A bzw. B sind.

Wir berechnen:

$$\left( \frac{\partial x_B}{\partial T} \right) = - \left( \frac{\partial x_A}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{K}{K+1} \right) = \frac{K'(K+1) - K' \cdot K}{(K+1)^2} = \frac{K'}{(K+1)^2}$$

mit

$$K' = \left( \frac{\partial K}{\partial T} \right)_p = K \cdot \frac{(\Delta_R \bar{H}^0)^2}{RT^2} \quad (\text{van't Hoff'sche Gleichung})$$

$\Delta_R \bar{H}^0 = (\bar{H}_B^0 - \bar{H}_A^0)$  ist die Standardreaktionsenthalpie.

Damit ergibt sich:

$$\bar{C}_{p,M} = x_A \bar{C}_{p,A} + x_B \bar{C}_{p,B} + K \frac{(\Delta_R \bar{H}^0)^2}{RT^2} \bigg/ (K+1)^2$$

bzw.:

$$\bar{C}_{p,M} = x_A \bar{C}_{p,A} + \bar{C}_{p,B} \cdot x_B + x_A \cdot x_B \frac{(\Delta_R \bar{H}^0)^2}{RT^2}$$

Also:

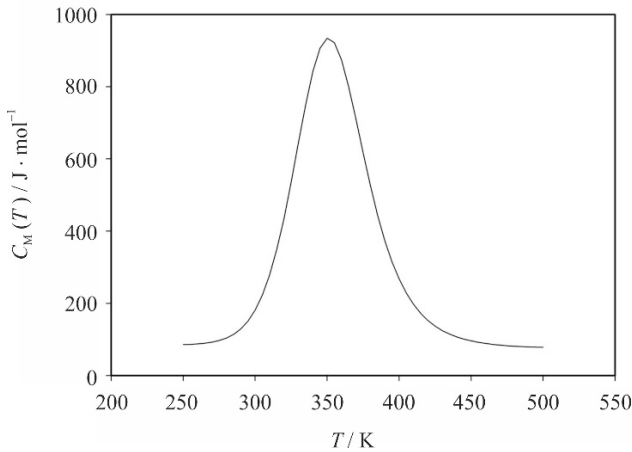
$$\bar{C}_{p,M} = \frac{K}{K+1} \cdot \bar{C}_{p,B} + \frac{1}{K+1} \bar{C}_{p,A} + \frac{K}{(K+1)^2} \cdot \frac{(\Delta_R \bar{H}^0)^2}{RT^2} \quad (2.122)$$

Wir beachten nun, dass gilt:

$$K = \exp \left[ -\Delta_R \bar{G}^0 / RT \right]$$

und dass sich nach Gl. (2.24) schreiben lässt mit  $\Delta \bar{C}_p = \bar{C}_{p,A} - \bar{C}_{p,B}$ :

$$\Delta_R \bar{G}^0 = \Delta_R \bar{H}^0(298) + \int_{298}^T \Delta \bar{C}_p \cdot dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta \bar{C}_p}{T} dT - \frac{T}{298} \left[ \Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298) \right]$$



**Abb. 2.27** Die Molwärme  $\overline{C}_{p,M}$  einer reaktiven idealen Mischung  $A \rightleftharpoons B$  als Funktion von  $T$  nach Gl. (2.122). (Verwendete Zahlenwerte: siehe Text)

Wenn  $\Delta \overline{C}_p = \text{const}$ , folgt damit Gl. (2.25):

$$\Delta_R \overline{G}^0(T) = \Delta_R \overline{H}^0(298) + \Delta \overline{C}_p(T - 298) - T \cdot \Delta \overline{C}_p \cdot \ln\left(\frac{T}{298}\right) - \frac{T}{298} \left[ \Delta_R \overline{H}^0(298) - \Delta_R \overline{G}^0(298) \right]$$

und ferner:

$$\Delta_R \overline{H}^0(T) = \Delta_R \overline{H}^0(298) + \Delta \overline{C}_p(T - 298)$$

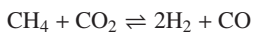
Wir berechnen als Zahlenbeispiel  $\overline{C}_{p,M}(T)$  mit folgenden Zahlenwerten:

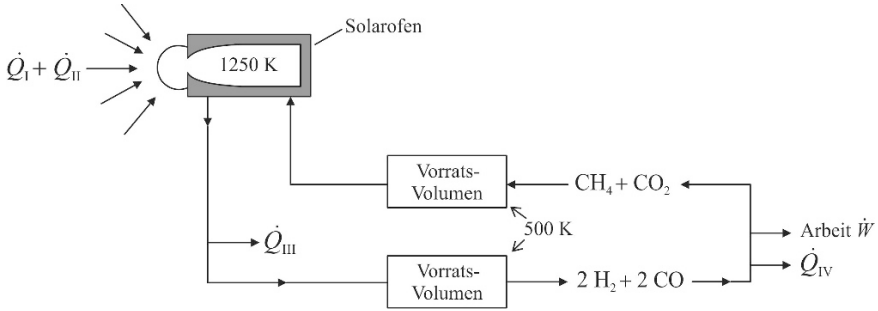
$$\begin{aligned} \Delta_R \overline{G}^0(298) &= 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, & \Delta_R \overline{H}^0(298) &= 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \overline{C}_{p,A} &= 85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & \overline{C}_{p,B} &= 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Das Ergebnis zeigt Abb. 2.27. Die Molwärme  $\overline{C}_{p,M}$  erreicht im Maximum den ca. 10fachen Wert der Molwärme der reinen Komponenten.

### 2.9.10 Energiespeicherung und Energienutzung durch chemische Gleichgewichtsprozesse. Das Beispiel $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{CO}$

Die Reaktion





**Abb. 2.28** Der geschlossene Reaktionszyklus für  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{CO}$  zur Erzeugung von Arbeit  $W$  aus Solarenergie.

ermöglicht die Speicherung und Wiederverwendung nutzbarer Energie. Als Quelle für das Ausgangsgemisch  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  kann z. B. ein Biogasreaktor dienen. Das Reaktionsgleichgewicht wird bei hoher Temperatur ( $T > 1000 \text{ K}$ ) auf die rechte Seite verschoben. Nach Abkühlung auf ca.  $500 \text{ K}$  läuft die Reaktion wieder weitgehend von rechts nach links zurück und kann durch ihre exotherme Reaktionsenthalpie die notwendige Wärme für eine Dampfturbine zur Erzeugung von elektrischer Energie liefern. Die Wärmequelle bei  $T > 1000 \text{ K}$  kann durch Nuklearenergie oder besser durch Solarenergie bereitgestellt werden. Bei  $500 \text{ K}$  läuft die Rückreaktion nur mit Hilfe eines Katalysators ab, so dass man größere Mengen an  $2\text{H}_2 + \text{CO}$  bei dieser Temperatur zunächst speichern und sie bei Bedarf zur Wärmeerzeugung nutzen kann. Schematisch ist die Funktionsweise eines solchen geschlossenen Systems in Abb. 2.28 dargestellt.

Wir wollen zunächst  $\Delta_R \bar{G}^0(T)$  und  $\Delta_R \bar{H}^0(T)$  für diese Reaktion aus thermodynamischen Standarddaten berechnen. Es gilt nach Gl. (2.24):

$$\Delta_R \bar{G}^0(T) = \Delta_R \bar{H}^0(T) - T \int_{298}^T \frac{\Delta_R \bar{C}_p}{T} dT - \frac{T}{298} (\Delta_R \bar{H}(298) - \Delta_R \bar{G}(298)) \quad (2.123)$$

mit

$$\Delta_R \bar{H}^0(T) = \Delta_R \bar{H}^0(298) + \int_{298}^T \Delta_R \bar{C}_p dT \quad (2.124)$$

Hier ist  $\Delta_R \bar{C}_p$  die stöchiometrische Differenz der molaren Molwärmern und heißt (in Analogie zu  $\Delta_R \bar{H}$  und  $\Delta_R \bar{G}$ ) die Reaktionsmolwärme.

Daten für  $\Delta_R \bar{H}(298)$  und  $\Delta_R \bar{G}(298)$  lassen sich entsprechend ihrer Definition nach Gl. (2.23) aus den Bildungsenthalpien und freien Bildungsenthalpien berechnen, für die Daten in Tabelle A.3 im Anhang A angegeben sind. zur Berechnung von  $\Delta_R \bar{C}_p$  als Funktion von  $T$  benötigt man  $\bar{C}_{pi}$  für die einzelnen Reaktionsteilnehmer entsprechend der Gleichung

$$\bar{C}_{pi}(T) = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3$$

**Tab. 2.10** Standardreaktionsgrößen für  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{CO}$ .

$T/\text{K}$	298	500	1250
$\Delta_{\text{R}}\overline{H}^0(T)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	247,3	254,4	262,2
$\Delta_{\text{R}}\overline{G}^0(T)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	170,9	117,3	- 95,9

Die Koeffizienten  $a_i, b_i, c_i$  und  $d_i$  sind für  $\text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2$  und  $\text{CO}$  in Tabelle A.2 in Anhang A angegeben.

Die Zahlenwerte für  $\Delta_{\text{R}}\overline{H}^0(298), \Delta_{\text{R}}\overline{G}^0(298)$  sowie die Koeffizienten  $a_i, b_i, c_i$  und  $d_i$  sind in Tabelle 2.10 angegeben. Für die Reaktionsmolwärme  $\Delta_{\text{R}}\overline{C}_p$  lässt sich somit schreiben:

$$\Delta_{\text{R}}\overline{C}_p = \Delta_{\text{R}}a + \Delta_{\text{R}}b \cdot T + \Delta_{\text{R}}c \cdot T^2 + \Delta_{\text{R}}d \cdot T^3$$

mit

$$\Delta_{\text{R}}a = 2(29,066 + 26,861) - 17,45 - 21,556 = 72,848 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$10^3 \Delta_{\text{R}}b = 2(6,966 - 0,837) - 69,459 - 63,697 = -111,898 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$$

$$10^6 \Delta_{\text{R}}c = 2(2,0120,820) - 1,117 + 40,505 = 41,772 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$$

$$10^9 \Delta_{\text{R}}d = 0 - (-7,205 + 9,678) = 2,473 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$$

Einsetzen von  $\Delta_{\text{R}}\overline{C}_p$  in Gleichung 2.123 und 2.124 ergibt nach Ausführung der Integrationen:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}\overline{G}^0(T) = \Delta_{\text{R}}\overline{H}^0(T) - T \left[ \Delta_{\text{R}}a \cdot \ln \frac{T}{298} + \Delta_{\text{R}}b(T - 298) + \frac{\Delta_{\text{R}}c}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_{\text{R}}d}{3}(T^3 - 298^3) \right] \\ - \frac{T}{298} \left[ \Delta_{\text{R}}\overline{H}^0(298) - \Delta_{\text{R}}\overline{G}^0(298) \right] \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}\overline{H}^0(T) = \Delta_{\text{R}}\overline{H}^0(298) + \Delta_{\text{R}}a(T - 298) + \Delta_{\text{R}}b(T^2 - 298^2) \\ + \frac{\Delta_{\text{R}}c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta_{\text{R}}d}{4}(T^4 - 298^4) \end{aligned}$$

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.10.

Die Energiebilanz des gesamten Prozesses besteht aus Beiträgen der Wärmemengen  $Q_i$  und der nutzbaren Arbeit  $W$  (s. Abb. 2.28). 4 Prozessstufen sind zu betrachten.  $Q_I$  ist die Wärmemenge, um 1 mol  $\text{CO}_2$  und 1 mol  $\text{CH}_4$  von 500 auf 1250 K zu erwärmen:

$$Q_I = \int_{500}^{1250} (\overline{C}_{p,\text{CH}_4}(T) + \overline{C}_{p,\text{CO}_2}(T)) dT = 87,51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



Der zweite Schritt ist die irreversible Reaktion von links nach rechts bei 1250 K:

$$Q_{II} = \Delta_R \bar{H}^0(1250) = 263,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der dritte Schritt ist der Kühlungsprozess der Mischung  $2\text{H}_2 + 2\text{CO}$  von 1250 K auf 500 K:

$$Q_{III} = 2 \cdot \int_{1250}^{500} (\bar{C}_{p,\text{H}_2}(T) + \bar{C}_{p,\text{CO}}(T)) dT = -96,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der vierte und letzte Schritt, der den Kreislauf schließt, ist die reversible Reaktion von rechts nach links bei 500 K mit der reversiblen Wärmemenge:

$$\begin{aligned} Q_{IV} &= 500 \cdot \Delta_R \bar{S}^0(500) = -\Delta_R \bar{H}^0(500) + \Delta_R \bar{G}^0(500) \\ &= -254,41 + 117,30 = -137,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

und der reversiblen Arbeit:

$$W = -\Delta_R \bar{G}^0(500) = -117,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die gesamte Energiebilanz des Kreisprozesses ergibt

$$Q_I + Q_{II} + Q_{III} + Q_{IV} + W = 87,5 + 263,3 - 96,4 - 137,1 - 117,3 = 0$$

Die Bilanz ist also Null, wie es aus Konsistenzgründen auch sein muss.

Der thermodynamische Wirkungsgrad  $\eta$  des Kreisprozesses ist definiert als der Arbeitsbetrag  $|W|$  dividiert durch die Summe der positiven Wärmeeinträge zum System:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_I + Q_{II}} = \frac{117,3}{87,5 + 262,3} = 0,335$$

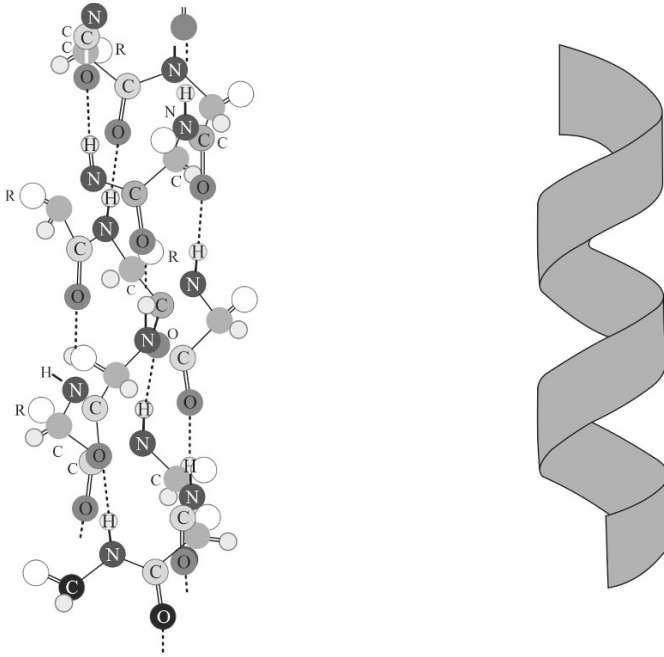
Das entspricht einer Carnot-Maschine, die mit Wasserdampf bei  $T_{\text{Kalt}} = 373 \text{ K}$  arbeitet:

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{373}{T_H} = 0,335$$

Die Temperatur  $T_H$  des heißen Wasserdampfes wäre bei dieser äquivalenten Carnot-Maschine  $T_H = 561 \text{ K}$ .

### 2.9.11 Ein einfaches Modell der Proteinumwandlung von der Helixform zur Knäulform

Abb. 2.29 zeigt die Struktur einer sog. Helix, die aus Aminosäureeinheiten bestehen und über jeweils eine H-Brücke zwischen der  $i$ -ten und der  $i + 4$ ten Aminosäure zusammengehalten wird (s. Abb. 2.30). Es gibt zwei äquivalente Helices, die spiegelbildlich sind und nicht zur Deckung gebracht werden können. Man beachte in Abb. 2.30, dass an den Kettenenden 4 CO-Gruppen (links) und 4 -N-H-Gruppen (rechts) nicht an den H-Brückenbindungen beteiligt sind. Für die



**Abb. 2.29** Modellstruktur einer rechtsdrehenden Helix.

freie Enthalpieänderung  $\Delta_U \bar{G}^0$  der Umwandlung der Helix zum statistischen, ungeordneten Knäul soll gelten:

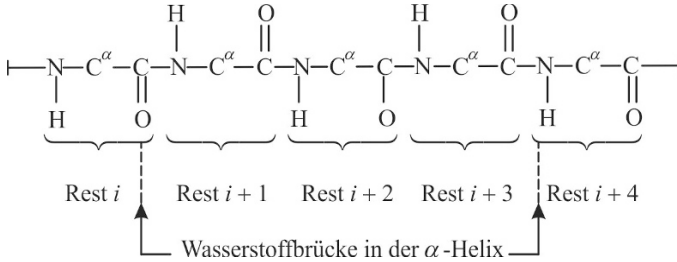
$$\Delta_U \bar{G} = (n-4)\Delta_R \bar{G}^0 = (n-4)\Delta_R \bar{H}^0 - T(n-4)\Delta_R \bar{S}^0$$

wobei  $\Delta_R \bar{G}^0$  die freie Reaktionsenthalpie pro Aminosäureeinheit für das Aufbrechen einer H-Brücke bedeutet. Entsprechendes gilt für  $\Delta_R \bar{H}^0$  und  $\Delta_R \bar{S}^0$ . Realistische Werte für  $\Delta_R \bar{H}^0$  und  $\Delta_R \bar{S}^0$  sind

$$\Delta_R \bar{H}^0 = 6,275 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta_R \bar{S}^0 = 16,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Für die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Umwandlung von der Helix- in die Knäulform gilt dann:

$$\begin{aligned} K &= \frac{C_{\text{Knäul}}}{C_{\text{Helix}}} = \exp \left[ -\frac{\Delta_U \bar{G}^0}{RT} \right] = \exp \left[ -(n-4) \frac{\Delta_R \bar{H}^0 - T \cdot \Delta_R \bar{S}^0}{RT} \right] \\ &= \exp \left[ -(n-4) \left( \frac{754,7}{T} - 2,0 \right) \right] \end{aligned}$$



**Abb. 2.30** Schematische Darstellung der H-Brückenbindung entlang von  $n$  Aminosäureeinheiten einer  $\alpha$ -Helix.

Der Bruchteil  $\vartheta$  der Moleküle in der Knäulform ist somit:

$$\vartheta = \frac{C_{\text{Knäul}}}{C_{\text{Knäul}} + C_{\text{Helix}}} = \frac{K}{K + 1} = \frac{\exp \left[ -(n-4) \left( \frac{754,7}{T} - 2,0 \right) \right]}{\exp \left[ (n-4) \left( \frac{754,7}{T} - 2,0 \right) \right] + 1}$$

Als Übergangstemperatur  $T_U$  definieren wir den Wert von  $T$ , bei dem  $\vartheta = 0,5$  bzw.  $\Delta_U \bar{G}^0 = 0$  wird:

$$T_U = \frac{\Delta_R \bar{H}^0}{\Delta_R \bar{S}^0} = 377,4 \text{ K}$$

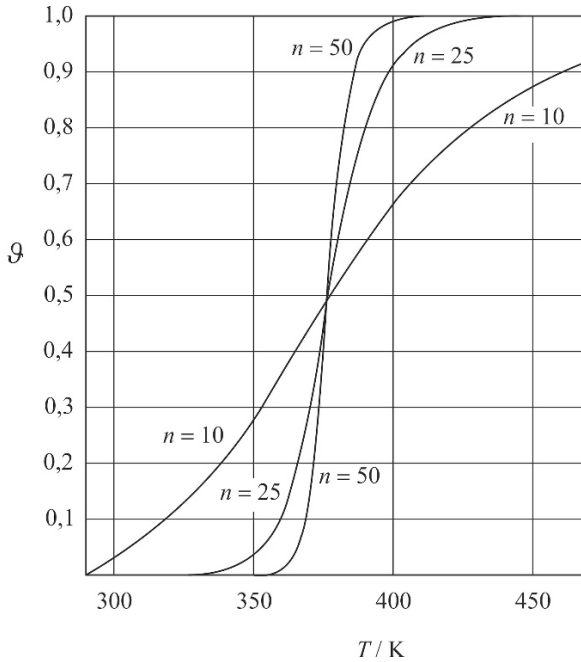
In Abb. 2.31 ist  $\vartheta$  für verschiedene Werte der Kettenlänge  $n$  dargestellt. Alle Kurven schneiden sich bei  $T_U = 375 \text{ K}$  und  $\vartheta = 0,5$ . Man sieht, dass für  $n \rightarrow \infty$  die Umwandlung dem sprunghaften Phasenübergang eines Schmelzprozesses ähnelt.

Je kleiner  $n$  ist, desto weniger scharf ist der Übergang. Von Interesse ist die Molwärme  $\bar{C}_p$  des Proteinmoleküls als Funktion der Temperatur, da  $\bar{C}_p$  eine gut messbare Größe ist. Die Umwandlung von der Helix- in die Knäulform entspricht der im Anwendungsbeispiel 2.9.9. behandelten Isomerisierungsreaktion  $A \rightleftharpoons B$  mit  $(n-4)\Delta_R \bar{H}^0$  statt  $\Delta_R \bar{H}^0$ . Wir können also die dort abgeleitete Formel für  $\bar{C}_p$  der reaktiven Mischung Helix + Knäul direkt übernehmen und erhalten:

$$\bar{C}_p = \frac{K}{K+1} \bar{C}_{p,\text{Helix}} + \frac{1}{K+1} \bar{C}_{p,\text{Knäul}} + \frac{K}{(K+1)^2} \frac{\left[ (n-4) \cdot \Delta_R \bar{H}^0 \right]^2}{RT^2} \quad (2.125)$$

Für Werte von  $n = 10, n = 25$  ist der dritte Term von Gl. (2.125) in Abb. 2.32 als Funktion der Temperatur dargestellt. Wir bezeichnen ihn mit  $\Delta \bar{C}_p$ . Er stellt den Anteil der Molwärme dar, der ausschließlich vom Umwandlungsprozess herrührt.

Je größer  $n$  ist, desto steiler wird der  $\Delta \bar{C}_p$ -Peak und desto größer wird die Fläche unter dem Peak, da sie gleich  $(n-4) \cdot \Delta_R \bar{H}^0$  sein muss. Im Extremfall wird  $\Delta \bar{C}_p$  bei  $T_U$  zu einer  $\delta$ -Funktion, so wie es auch beim Schmelzen eines Feststoffes beobachtet wird.

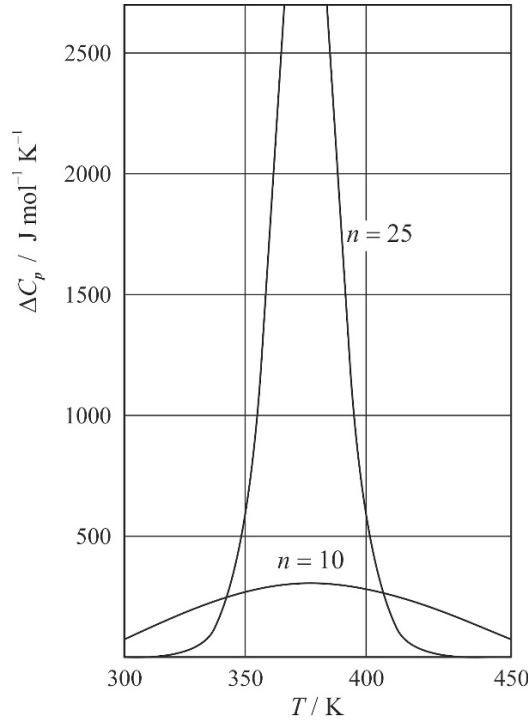


**Abb. 2.31** Umwandlungsgrad  $\vartheta$  (Helix  $\rightarrow$  Knäul) als Funktion der Temperatur für verschiedene Werte der Kettenlänge  $n$ .

Diese hier dargestellte Theorie vernachlässigt, dass der Zustand einer Aminosäureinheit („Knäul“ oder „Helix“) nicht unabhängig ist von dem Zustand, in dem sich benachbarte Einheiten befinden. Man nennt so etwas „Kooperativität“. Diese zu berücksichtigen, erfordert ein aufwendigeres Modell (s. z.B. D. Poland, H. A. Scheraga, „Theory of Helix-Coil Transitions in Biopolymers“, Academic Press, 1970).

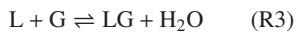
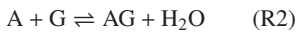
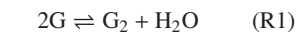
### 2.9.12 Peptid-Synthese bei höheren Temperaturen. Ein Beitrag zur Theorie der Entstehung des Lebens auf der Erde

Peptide werden bei der Reaktion von Aminosäuren miteinander unter Wasserabspaltung gebildet. Solche Reaktionen laufen in wässriger Lösung ab, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen Aminosäuren und Peptiden einstellt. Wir wollen hier die Gleichgewichtskonstanten von Dipeptiden bei der Bildung aus Aminosäuren untersuchen. Als Beispiele wählen wir die in Abb. 2.33 gezeigten Aminosäuren.



**Abb. 2.32** (a) Der Anteil der Molwärme  $\Delta\bar{C}_p = \bar{C}_p - \bar{C}_{p,\text{Helix}} \cdot x_{\text{Helix}} - \bar{C}_{p,\text{Knäul}} \cdot (1 - x_{\text{Helix}})$  für die reaktive Gleichgewichtsmischung  $\text{Helix} \rightleftharpoons \text{Knäul}$  als Funktion der Temperatur für  $n = 10$  und  $n = 25$  nach Gl. 2.123.

Wir betrachten folgende Bildungsreaktionen R1, R2 und R3 der Dipeptiden G<sub>2</sub>, AB und LG:



(2.126)

mit den Gleichgewichtskonstanten:

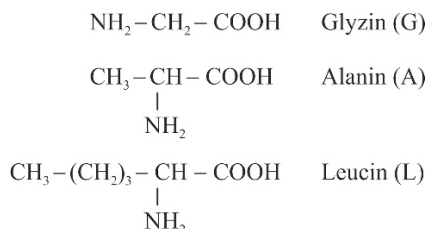
$$K_{\text{G}_2} = \frac{C_{\text{G}_2} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{G}}^2}$$

$$K_{\text{AB}} = \frac{C_{\text{AB}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{A}} \cdot C_{\text{B}}}$$

$$K_{\text{LG}} = \frac{C_{\text{LG}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{L}} \cdot C_{\text{G}}}$$

(2.127)

wobei  $C_i$  die molare Konzentrationen sind. Für H<sub>2</sub>O wird die Molenbruchskala als Konzentration

**Abb. 2.33** Beispiele für Aminosäuren.**Tab. 2.11** Standardbildungsgrößen von Aminosäuren in wässriger Lösung.  $\Delta^f \overline{G}^\infty$  und  $\Delta^f \overline{H}^\infty$  in kJ  $\cdot$  mol $^{-1}$ ,  $\overline{C}_p^\infty$  in J  $\cdot$  mol $^{-1}$ 

	$\Delta^f \overline{G}^\infty$	$\Delta^f \overline{H}^\infty$	$\overline{C}_p^\infty$
Glyzin (aq)	- 370,778	- 513,988	39,3
Alanin (aq)	- 371,539	- 552,832	141,4
Leucin (aq)	- 343,088	- 632,077	397,9
Diglyzin (aq)	- 489,612	- 734,878	158,99
Alanylglyzin (aq)	- 488,398	- 778,684	252,30
Leucylglyzin (aq)	- 462,834	- 847,929	497,06

onseinheit gewählt. Nach Gl. (2.41) ergibt sich dann:

$$K = \frac{C_{\text{Dip}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{A}_1} \cdot C_{\text{A}_2}} \approx \frac{C_{\text{Dip}}}{C_{\text{A}_1} \cdot C_{\text{A}_2}} = \exp [-\Delta_{\text{R}} G / RT] \cdot \overline{V}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.128)$$

wobei hier die freie Standardreaktionsenthalpie folgendermaßen definiert ist:

$$\Delta_{\text{R}} \overline{G} = \Delta^f \overline{G}_{\text{Dip}}^\infty + \Delta^f \overline{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta^f \overline{G}_{\text{A}_1}^\infty - \Delta^f \overline{G}_{\text{A}_2}^\infty \quad (2.129)$$

$\Delta^f \overline{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0$  ist die Standardbildungsenthalpie von reinem Wasser,  $\Delta^f \overline{G}_{\text{Dip}}^\infty$  die des Dipeptids,  $\Delta^f \overline{G}_{\text{A}_1}^\infty$  und  $\Delta^f \overline{G}_{\text{A}_2}^\infty$  die der Aminosäuren  $\text{A}_1$  und  $\text{A}_2$ . Sie beziehen sich auf unendliche Verdünnung in Wasser. Das Molvolumen des Wassers  $\overline{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  erscheint hier als Faktor auf der rechten Seite entsprechend Gl. (2.40), das muss auch aus Gründen der physikalischen Einheit für  $K$  so sein. In der Tabelle 2.11 sind Standardbildungswerte für die Aminosäuren und Dipeptide angegeben, die wir zur Berechnung von  $K$  benötigen.

Die Standardwerte und Molwärme von reinem flüssigen Wasser entnehmen wir Tabelle A.3 im Anhang. Die Gleichgewichtskonstanten  $K$  werden für eine vorgegebene Temperatur folgendermaßen berechnet:

$$RT \cdot \ln K = -\Delta_{\text{R}} \overline{G}(T)$$

mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}(T)$  nach Gl. (2.24):

$$\Delta_R \bar{G}(T) = \Delta_R \bar{H}^\infty(298) + \Delta_R \bar{C}_p^\infty(298)(T - 298) - T \cdot \Delta_R \bar{C}_p^\infty(298) \cdot \ln \frac{T}{298} - \frac{T}{298} (\Delta_R \bar{H}^\infty(298) - \Delta_R \bar{G}^\infty(298)) \quad (2.130)$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G}(298) &= \Delta^f \bar{G}_{\text{Dip}}^\infty + \Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta^f \bar{G}_{\text{A}_1}^\infty - \Delta^f \bar{G}_{\text{A}_2}^\infty \\ \Delta_R \bar{H}(298) &= \Delta^f \bar{H}_{\text{Dip}}^\infty + \Delta^f \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta^f \bar{H}_{\text{A}_1}^\infty - \Delta^f \bar{H}_{\text{A}_2}^\infty \\ \Delta_R \bar{C}_p(298) &= \bar{C}_{p,\text{Dip}} + \bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}} - \bar{C}_{p,\text{A}_1} - \bar{C}_{p,\text{A}_2} \end{aligned}$$

Die Werte für  $\Delta_R \bar{G}$  bei 298 K und 373 K lauten:  
für R1:

$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G}_{\text{R1}}(298) &= -489,612 - 237,19 + 2 \cdot 370,778 = 14,754 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_R \bar{H}_{\text{R1}}(298) &= -734,878 - 285,84 + 2 \cdot 513,988 = 7,258 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_R \bar{C}_{p,\text{R1}}(298) &= 158,99 + 75,3 - 2 \cdot 39,3 = 155,69 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

und mit Gl. 2.130

$$\Delta_R \bar{G}_{\text{R1}}(373) = 15,280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

für R2:

$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G}(298) &= 16,729 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_R \bar{H}(298) = 2,346 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta_R \bar{C}_p(298) &= 146,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

und mit Gl. 2.130

$$\Delta_R \bar{G}_{\text{R2}}(373) = 19,066 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

für R3:

$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G}(298) &= 13,842 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta_R \bar{H}(298) = 12,296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \\ \Delta_R \bar{C}_p(298) &= 135,16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

und mit Gl. 2.130

$$\Delta_R \bar{G}(373) = 12,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für die Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{R1}}(298)$ ,  $K_{\text{R2}}(298)$  und  $K_{\text{R3}}(298)$  gilt:

$$K_{\text{Ri}} = 18 \cdot \exp \left[ -\Delta_R \bar{G}_{\text{Ri}} / R \cdot 298 \right] \quad \text{in} \quad \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

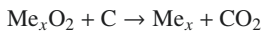
Die Ergebnisse lauten:

$T/\text{K}$	$K_{\text{R1}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{\text{R2}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$K_{\text{R3}}/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
298	0,04662	0,02104	0,06746
373	0,1305	0,03849	0,2723

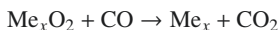
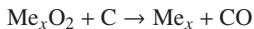
Es zeigt sich, dass die Dipeptidbildung bei höheren Temperaturen (100 °C) deutlich bevorzugt ist gegenüber niedrigeren Temperaturen (25 °C). Das ist von Bedeutung für die Bildung von Peptiden und letztlich Proteinen in der Entstehungsgeschichte des Lebens auf der Erde vor ca.  $3,8 \cdot 10^9$  Jahren, als die Temperaturen der gerade entstandenen Gewässer auf der Erde bedeutend höher waren als heute. Die Stabilität der Dipeptide gerade bei hohen Temperaturen erklärt, warum Peptide und Proteine als wichtige Bausteine der Entwicklung des Lebens bei Temperaturen um 100 °C entstehen konnten, nachdem Aminosäuren bereits vorlagen.

### 2.9.13 Metallurgische Prozesse – Metallverhüttung

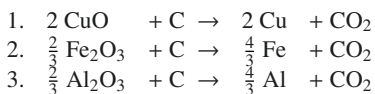
Viele Metalle werden aus ihren natürlich vorkommenden Oxiden oder Sulfiden (sog. Metallerze) durch Reduktion mit Kohlenstoff bzw. Kohlenmonoxid gewonnen. Die Bruttoreaktion lautet:



Diese Reaktion setzt sich aus der Summe der zwei Teilreaktionen



zusammen. Ob ein solcher Herstellungsprozess (Metallverhüttung) möglich ist, hängt vom Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}^0$  bei der vorgegebenen Prozesstemperatur  $T$  ab. Drei typische Beispiele sollen hier untersucht werden:



Ist  $\Delta_R \bar{G}$  negativ, ist die Herstellung möglich, ist jedoch  $\Delta_R \bar{G}$  positiv, ist eine Metallverhüttung nicht möglich. Bei 298 K gilt mit den Daten aus Tabelle A.3 in Anhang A:

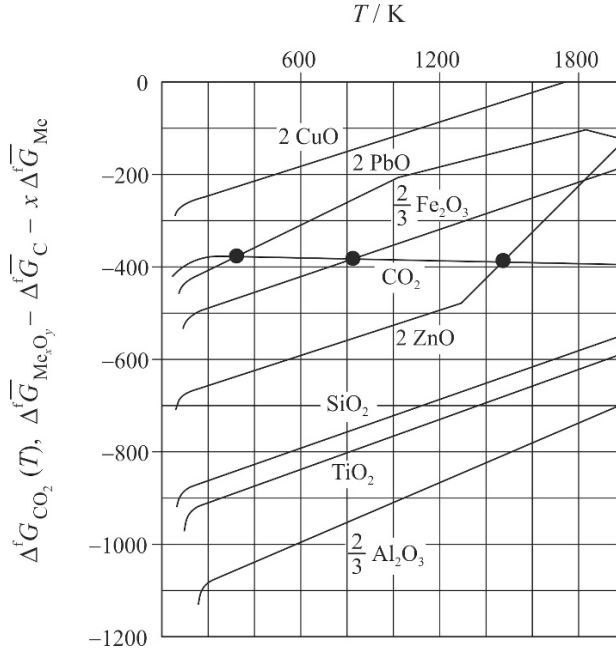
$$\Delta_R \bar{G}_{\text{Cu}}^0 = -394,4 + 2 \cdot 128,12 = -138,16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{G}_{\text{Fe}}^0 = -394,4 + \frac{2}{3} \cdot 743,58 = 101,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{G}_{\text{Al}}^0 = -394,4 + \frac{2}{3} \cdot 1581,88 = 660,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Kupfer wäre also bei 298 K leicht herstellbar. In Wirklichkeit benötigt man höhere Temperaturen, damit die Reaktion kinetisch in Gang kommt. Eisen wäre grundsätzlich schon nicht mehr bei 298 K herstellbar, und Aluminium kann durch Verhüttung auf keinen Fall gewonnen werden. Hier muss ein elektrochemisches Verfahren angewandt werden (s. Kapitel 4, 4.3.7). Bei Eisen muss man bei höheren Temperaturen arbeiten, damit  $\Delta_R \bar{G}$  negativ wird (Hochofenprozess!). Die Änderung von  $\Delta_R \bar{G}^0$  mit der Temperatur lässt sich nach Gl. (2.24) berechnen, wenn  $\Delta_R \bar{H}^0(298)$  und  $\Delta_R \bar{C}_p$  bekannt sind. Wir wollen als Beispiel die Temperatur  $T$  berechnen, bei der für die Reduktion von





**Abb. 2.34** Freie Bildungsenthalpien  $\Delta^f\overline{G}(T)$  für Metalloxide und  $\text{CO}_2$ . • Schnittpunkte mit der  $\text{CO}_2$ -Kurve (s. Text).

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Kohlenstoff zu Fe und  $\text{CO}_2$   $\Delta_R\overline{G}^0$  ihr Vorzeichen wechselt, also wo  $\Delta_R\overline{G} = 0$  gilt. Nach Gl. (2.24) gilt dort, wenn näherungsweise  $\Delta_R\overline{C}_p^0$  als temperaturunabhängig angenommen wird:

$$\Delta_R\overline{H}(298) + \Delta_R\overline{C}_p^0(T - 298) - T \cdot \Delta_R\overline{C}_p^0 \cdot \ln \frac{T}{298} - \frac{T}{298} \left( \Delta_R\overline{H}^0(298) - \Delta_R\overline{G}^0(298) \right) = 0$$

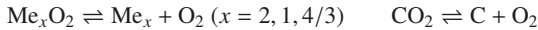
Einsetzen der Werte für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Graphit, Fe und  $\text{CO}_2$  aus Tabelle A.3 mit  $\Delta_R\overline{H}^0 = (-393,5) + \frac{2}{3} \cdot 825,5 = 117,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_R\overline{G}^0 = 101,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta_R\overline{C}_p^0 = \frac{4}{3} \cdot 25,1 + 37,1 - 8,5 - \frac{2}{3} \cdot 103,9 = -7,27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ergibt für  $T$ :

$$T = 794 \text{ K}$$

Oberhalb dieser Temperatur kann also eine Eisenverhüttung durchgeführt werden. In einem Hochofen zur Herstellung von Eisen herrschen im unteren, heißen Teil des Hochofens Temperaturen zwischen 1200 K und 1800 K. Diese Temperaturen können nur durch die Verbrennung von zusätzlicher Kohle bei Zufuhr von Sauerstoff erreicht werden. Der Kohlenstoff dient also sowohl zur Reduzierung von Eisenoxid wie auch zur Erzeugung von ausreichender Hitze.

Abb. 2.34 zeigt die Verhältnisse für verschiedene Metalloxide in grafischer Form. Es sind die

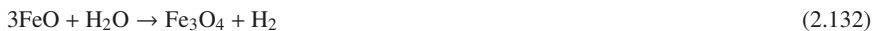
Werte  $\Delta_R \bar{G}_{O_2}^0(T)$  für die Reaktionen



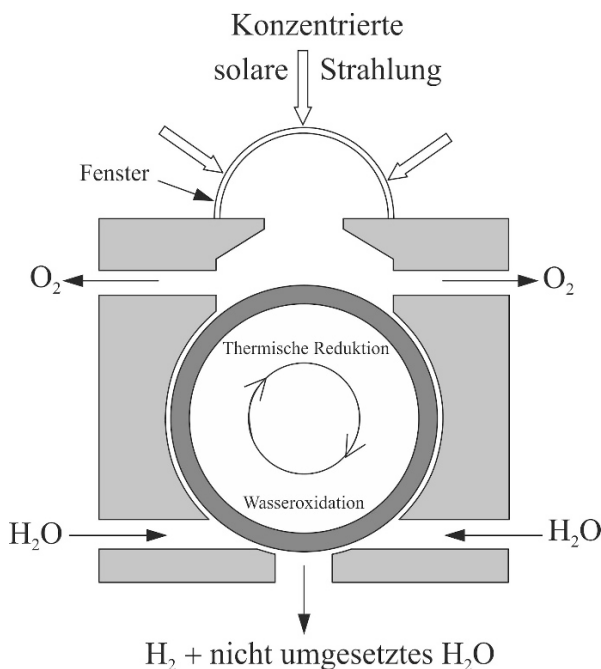
aufgetragen. An den Schnittpunkten der  $\text{Me}_x\text{O}_2$ - mit der  $\text{CO}_2$ -Kurve wechselt  $\Delta_R \bar{G} = x \cdot \Delta^f \bar{G}_{\text{Me}} + \Delta^f \bar{G}_{\text{CO}_2} - \Delta^f \bar{G}_{\text{Me}_x\text{O}_2} - \Delta^f \bar{G}_{\text{C}}$  für  $\text{Me}_x\text{O}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{Me}_x + \text{CO}_2$  sein Vorzeichen. Oberhalb der Temperatur des Schnittpunktes ist eine Metallverhüttung möglich. Das gilt bei den in Abb. 2.34 gezeigten Fällen nur für  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{PbO}$ . Der Knick in den Kurvenverläufen von  $\text{PbO}$  und  $\text{ZnO}$  rührt her von Phasenumwandlungen im festen Zustand. Der Knick in der  $\text{PbO}$ -Kurve bei 1800 K kennzeichnet den Schmelzpunkt von  $\text{PbO}$ .

### 2.9.14 Solarthermische Wasserspaltung mit Hilfe von reaktiven Metalloxiden

Die weltweiten fossilen Energiereserven gehen zur Neige und erfordern alternative und nachhaltige neue Energiequellen. Neben der Windenergie, der Wasserenergie, der geothermischen Energie und der elektrischen Energie aus Solarzellen werden in Zukunft Solarkraftwerke eine Rolle spielen, die durch Solarstrahlung erhitzten Wasserdampf oder andere Gase über Turbinen in elektrische Energie umwandeln. Es gibt noch eine interessante weitere Variante, bei der Solarenergie in chemische Energie umgewandelt werden kann: die thermische Wasserspaltung, die allerdings sehr hohe Temperaturen erfordert (s. Abschnitt 2.3 und Abb. 2.3). Daher führt man die Wasserspaltung in einer zweistufigen Reaktion durch, in der bestimmte Metalloxide formal wie ein Katalysator wirken und dabei ihren Oxidationszustand ändern. Ein Beispiel ist:



Die Summe der beiden Gleichungen ergibt die Wasserspaltung  $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ , jedoch laufen die beiden Stufen bei deutlich niedrigeren Temperaturen ab, als die direkte Wasserspaltung. Wir wollen diesen Prozess der Wasserspaltung am Beispiel der Eisenoxide thermodynamisch genauer analysieren. Die Tabelle 2.12 enthält für Gl. (2.131) sowie Gl. (2.132) jeweils die Werte der Reaktionsgrößen  $\Delta_R \bar{G}(298)$ ,  $\Delta_R \bar{H}(298)$  und  $\Delta_R \bar{C}_p(298)$  aus den Daten in Tabelle A.3 in Anhang A. Die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R \bar{G}$ ,  $\Delta_R \bar{H}$  und  $\Delta_R \bar{C}_p$  wurde nach Gl. (2.24) berechnet.  $\Delta_R \bar{G}(T)$  für Gl. (2.131) wird bei ca. 1900 K negativ, d. h., Gl. (2.131) läuft bei  $T > 1900$  K von links nach rechts ab.  $\Delta_R \bar{G}(T)$  für Gl. (2.132) ist bis ca. 650 K negativ und läuft unterhalb dieser Temperatur in den positiven Bereich. Man wird also, um  $\text{H}_2\text{O}$  zu spalten, bei ca. 2000 K  $\text{O}_2$  aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gewinnen und dann das entstandene  $\text{FeO}$  bei ca. 500 K mit  $\text{H}_2\text{O}$  behandeln, wobei dann  $\text{H}_2$  und wiederum  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entsteht, das nach Erwärmung auf 1900 K wieder den Kreislauf von vorne beginnen kann.



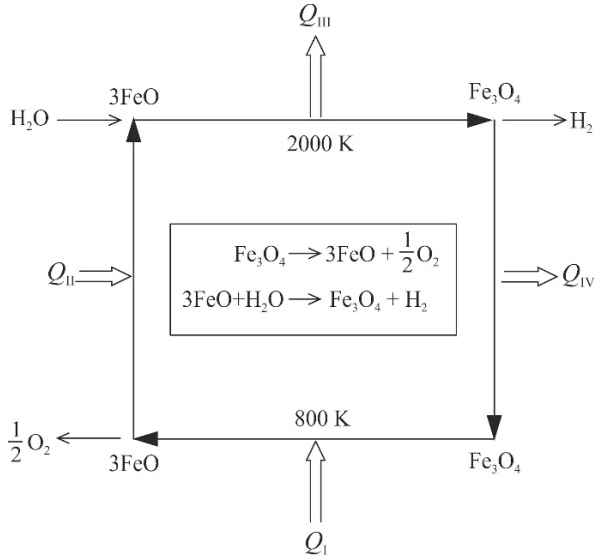
**Abb. 2.35** Schematische Darstellung des Reaktors zur H<sub>2</sub>O-Spaltung (CRRR). (nach A. Heintz, J. of. Chem. Thermodyn. 46, 99-108(2012))

**Tab. 2.12** Standardreaktionsgrößen von Gl. (2.131) und (2.132).

	$\Delta_R \bar{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_R \bar{H}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_R C_p(298)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Gl. (2.131)	263,16	304,78	21,7
Gl. (2.132)	- 34,55	- 62,95	- 11,76

In halbtechnischen Verfahren führt man solche Wasserspaltungsreaktionen in einem sog. „Counter Rotating Ring Reactor“ (CRRR) durch, dessen Funktionsweise in Abb. 2.35 dargestellt ist. Er kann für jede Art von Metalloxiden in verschiedenen Oxidationsstufen durchgeführt werden. Auf der Oberfläche eines langsam rotierenden Zylinders befindet sich das Metalloxid. Es wird in seiner reduzierten Form (FeO) bei niedriger Temperatur (in unserem Beispiel ca. 800 K) zur Produktion von Wasserstoff aus H<sub>2</sub>O-Dampf eingesetzt, wobei es sich in die reduzierte Form umsetzt (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Das reduzierte Metalloxid gelangt dann durch die Rotation des Zylinders in den heißen Teil des Reaktors, der durch Lichtkonzentration eines Solarlichtkollektors auf hoher Temperatur gehalten wird (in unserem Beispiel 2000 K). Dabei wird O<sub>2</sub> abgespalten.

Durch weitere Rotation in die kalte Zone wird der Kreislauf geschlossen. Der Vorteil dieses



**Abb. 2.36** Wärmeflussdiagramm für den Zyklus der Wasserspaltung mit dem FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-System.

Verfahrens ist vor allem, dass H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> gleich in Form der getrennten Gase erhalten werden. Wir betrachten jetzt den Reaktionszyklus als thermodynamischen Kreisprozess (s. Abb. 2.36). Der Zyklus lässt sich in 5 Stufen einteilen. In der ersten Stufe wird die Wärme  $Q_I$  absorbiert, um die Enthalpie für den Umsatz von Gl. (2.131) zu liefern:

$$Q_I = \Delta_R \bar{H} = 316,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ bei } T = 800 \text{ K}$$

Die zweite Stufe ist die Wärme  $Q_{II}$ , die zur Erwärmung von 3FeO von 800 auf 2000 K benötigt wird sowie zur Erwärmung von flüssigem Wasser bei 298 K bis zum Wasserdampf bei 2000 K einschließlich der Verdampfungsenthalpie  $\Delta_V \bar{H} = 44,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bei 298 K:

$$\begin{aligned} Q_{II} &= 3 \cdot C_{p,\text{FeO}} \cdot (2000 - 800) + \Delta \bar{H}_{V,\text{H}_2\text{O}}(298) + \int_{298}^{2000} \bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) dT \\ &= 274,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Das Integral wurde mit den Koeffizienten a, b und c für H<sub>2</sub>O(g) nach Tabelle A.2 in Anhang A berechnet.

Die dritte Stufe ist die Wärme, die bei der exothermen Reaktion von Gl. (2.132) bei 2000 K an die Umgebung abgegeben wird:

$$Q_{III} = \Delta_R \bar{H} = -97,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ bei } 2000 \text{ K}$$

Die vierte Stufe besteht in der Wärmeabgabe bei der Kühlung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von 2000 K auf 800 K:

$$Q_{IV} = \bar{C}_{p,\text{Fe}_3\text{O}_4} \cdot (800 - 2000) = -172,08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

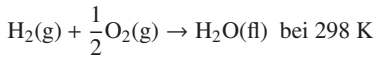
Um den Zyklus abzuschließen, ist noch eine fünfte Stufe nötig (nicht gezeigt in Abb. 2.35), die die Kühlung von  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  von 800 K auf 298 K, die von  $\text{H}_2$  von 2000 K auf 298 K sowie die Kühlung von Wasserdampf von 2000 K auf 298 K in den flüssigen Zustand einschließlich der Kondensationswärme ( $-\Delta\bar{H}_{\text{V,H}_2\text{O}}$ ) bei 298 K berücksichtigt:

$$\begin{aligned} Q_{\text{V}} &= \frac{1}{2} \int_{800}^{298} \bar{C}_{p,\text{O}_2} dT + \int_{2000}^{298} \bar{C}_{p,\text{H}_2} dT - \int_{2000}^{298} \bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}}(g) dT - \Delta_{\text{V}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= -17,91 - 36,29 + 66,81 - 44,01 = 31,40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Auch hier wurden für  $\bar{C}_{p,\text{O}_2}$  und  $\bar{C}_{p,\text{H}_2}$  die Formeln mit den Werten für a, b und c in Anhang A.2 verwendet. Die Summe aller Wärmebeiträge ist:

$$\sum_{i=1}^{\bar{V}} Q_i = 293,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus Gründen der thermodynamischen Konsistenz muss dieser Wert exakt durch die Bildungsenthalpie von flüssigem Wasser kompensiert werden:



mit

$$\Delta_{\text{R}} \bar{H} = -\Delta^{\text{f}} \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}(298) = -285,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

nach Tabelle A.3 in Anhang A. Die Differenz

$$\sum Q_i + \Delta_{\text{R}} \bar{H} = 3,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ergibt keine vollständige Konsistenz, was wahrscheinlich an den nicht allzu genauen Daten von  $\bar{C}_p$  für die Feststoffe FeO und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  liegt.

Die thermodynamische Effizienz  $\eta$  lässt sich nun definieren als die reversible Arbeit  $W$ , die man in einer  $\text{H}_2$ -Brennstoffzelle als elektrische Energie gewinnen kann. Der Wert für  $W$  ist gegeben durch:

$$W = \Delta^{\text{f}} \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(298) - \Delta^{\text{f}} \bar{G}_{\text{H}_2}(298) - \frac{1}{2} \Delta^{\text{f}} \bar{G}_{\text{O}_2}(298) = -237,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

mit  $\Delta^{\text{f}} \bar{G}_{\text{H}_2}(298) = \Delta^{\text{f}} \bar{G}_{\text{O}_2}(298) = 0$  (s. Tabelle A.3 in Anhang A). Damit erhält man:

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{I}} + Q_{\text{II}}} = \frac{237,9}{316,2 + 274,3} = 0,403$$

Im Nenner dürfen nur die positiven  $Q$ -Werte berücksichtigt werden, also diejenigen, die dem System zugeführt werden. Setzt man  $\eta$  dem entsprechenden Carnot-Faktor  $\eta_{\text{C}}$  gleich, kann man die äquivalente Temperatur  $T_{\text{H}}$  des heißen Bades einer Carnot-Maschine berechnen:

$$\eta = \eta_{\text{C}} = 0,403 = 1 - \frac{373}{T_{\text{H}}}$$

wenn man die kalte Badtemperatur gleich 373 K setzt. Es ergibt sich dann:

$$T_H = 625 \text{ K}$$

Das entspricht einer Dampfturbine, die mit 625 K heißem Wasserdampf arbeitet. Die realen Werte des Verfahrens liegen um ca. 20 % niedriger.

### 2.9.15 Thermodynamik der Produktion wichtiger Werkstoffe: Silizium und Titan

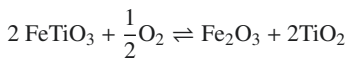
Aus Abb. 2.34 ist ersichtlich, dass Si und Ti aus ihren Oxiden  $\text{SiO}_2$  bzw.  $\text{TiO}_2$  nicht durch Reduktion mit C bei normalen, erreichbaren Temperaturen hergestellt werden können, hier müssen andere Verfahren zum Einsatz kommen, um diese wichtigen Elemente in reiner Form zu gewinnen.

**Tab. 2.13** Benötigte thermodynamische Standarddaten zur Berechnung der Titan- und Silizium-Produktion

	$\Delta^f \overline{H}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta^f \overline{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{O}_2$	0	0
$\text{FeTiO}_3$	- 1207,08	- 1125,80
$\text{TiO}_2$	- 944,75	- 899,49
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	- 825,50	- 743,58
C	0	0
$\text{CO}_2$	- 393,52	- 394,40

- *Herstellung von Titan*

Ausgangsverbindung ist meistens das Mineral  $\text{FeTiO}_3$ , aus dem zunächst  $\text{TiO}_2$  gewonnen wird:



Wir berechnen die Standardreaktionsgrößen:

$$\Delta_R \overline{G}^0(298) = \Delta^f \overline{G}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0(298) + 2\Delta^f \overline{G}_{\text{TiO}_2}^0(298) - 2\Delta^f \overline{G}_{\text{FeTiO}_3}^0(298)$$

$$\Delta_R \overline{H}^0(298) = \Delta^f \overline{H}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0(298) + 2\Delta^f \overline{H}_{\text{TiO}_2}^0(298) - 2\Delta^f \overline{H}_{\text{FeTiO}_3}^0(298)$$

Die notwendigen Daten aus Anhang A.3 sind in Tabelle 2.13 zusammengefasst.

Wir setzen  $\Delta_R \overline{C}_p \approx 0$  (diese Näherung ändert nichts Wesentliches am Ergebnis) und erhalten:

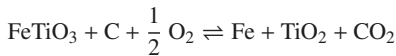
$$\Delta_R \overline{G}^0(298) = -743,58 - 2 \cdot 899,49 + 2 \cdot 1125,80 = -292,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \overline{H}^0(298) = -825,50 - 2 \cdot 944,75 + 2 \cdot 1207,08 = -300,84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Tab. 2.14**  $\Delta^f \bar{G}^0(298)$ -Werte von Mg, Ti und ihren Chloriden

	Mg	Ti	TiCl <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>
$\Delta^f \bar{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	0	- 737,33	- 641,62

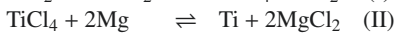
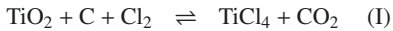
Die Reaktion ist also grundsätzlich geeignet zur TiO<sub>2</sub>-Gewinnung. Jedoch geht man in der Praxis von einem Gemisch aus FeTiO<sub>3</sub> und Kohlenstoff aus, wobei Eisen gleichzeitig zu metallischem Eisen reduziert wird:



Hier gilt:

$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = -899,49 - 394,40 + 1125,08 = -168,81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der nächste Schritt zur Titanherstellung erfordert ein alternatives Verfahren, da eine Reduktion von TiO<sub>2</sub> mit Kohlenstoff erst bei  $T > 4000 \text{ K}$  ablaufen würde (s. Abb. 2.34). Man geht in zwei Teilschritten vor:

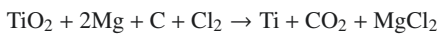


Mit den Daten aus Tabelle 2.14 ergibt sich für die Teilreaktionen (I) und (II):

$$(\text{I}) : \Delta_R \bar{G}^0(298) = -737,33 - 394,4 + 899,49 = -232,24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\text{II}) : \Delta_R \bar{G}^0(298) = -2 \cdot 641,62 + 737,33 = -545,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Beide Teilreaktionen laufen also ohne Probleme bei mäßigen Temperaturen vollständig ab, und damit auch die Bruttoreaktion:

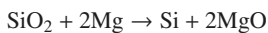


$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = -778,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Aus MgCl<sub>2</sub> kann durch Schmelzflusselektrolyse wieder Mg und Cl<sub>2</sub> hergestellt werden.

- *Herstellung von Silizium*

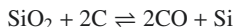
Silizium ist in hochreiner Form heute von größter Bedeutung in der Halbleiterindustrie z. B. zum Bau von Photovoltaik-Anlagen. Es gibt zwei Verfahren, um Silizium aus SiO<sub>2</sub> zunächst als sog. metallurgisches Silizium herzustellen:



Es gilt  $\Delta^f \bar{G}^0(298) = -568,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für MgO und  $\Delta^f \bar{G}^0(298) = -856,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  für SiO<sub>2</sub> und somit für  $\Delta_R \bar{G}^0(298) = -2 \cdot 568,96 + 856,88 = -281,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Die Reaktion läuft also spontan und vollständig bei mäßigen Temperaturen ab. Ähnliches gilt für Al statt Mg als Reduktionsmittel.

Die alternative, großtechnisch genutzte Herstellungsmethode ist die Reaktion eines Gemisches von  $\text{SiO}_2$  und C in der Schmelze bei ca. 2100 K:



Wir berechnen  $\Delta_R \bar{G}^0$ :

$$\Delta_R \bar{G}^0(2100) \cong \Delta_R \bar{H}^0(298) - \frac{T}{298} \left( \Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298) \right)$$

Mit

$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = -2 \cdot 137,16 + 802,91 = 528,59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{H}^0(298) = -2 \cdot 110,53 + 856,88 = 635,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

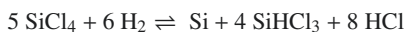
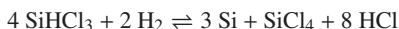
ergibt sich bei  $T = 2100 \text{ K}$  mit  $\Delta_R \bar{C}_p \approx 0$ :

$$\Delta_R \bar{G}^0(2100) \cong 635,82 - \frac{2100}{298} (635,82 - 528,59) = -119,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Reaktion läuft also bei 2100 K spontan ab.

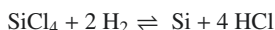
Die hohe Temperatur wird in einer Hochtemperaturzelle erreicht durch die Ohm'sche Wärme des elektrischen Stromflusses über eine Kathode und Anode aus Graphit. Um jetzt hochreines Silizium aus metallurgischem Silizium zu gewinnen, wird  $\text{SiHCl}_3$  aus  $\text{Si} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$  hergestellt und mit  $\text{H}_2$  über 1600 K heißes Silizium geleitet, das durch die Ohm'sche Wärme des elektrischen Stromflusses durch das Silizium erzeugt wird (s. Abb. 2.37).

Dabei finden folgende Teilreaktionen statt:



Das Silizium wird auf dem stromdurchflossenen Si-Stab abgeschieden.

Die Bruttoreaktion lautet:

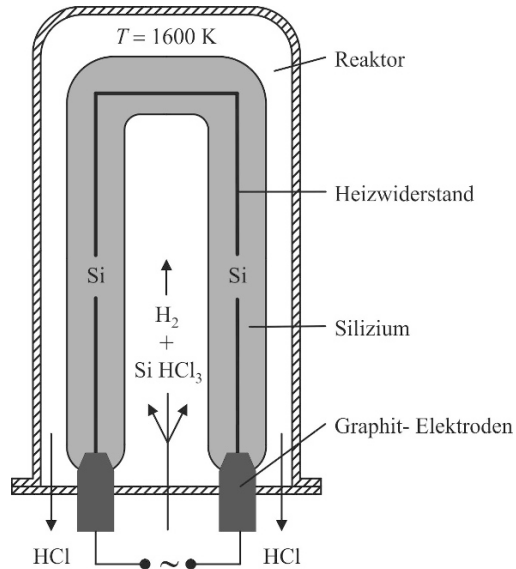


Diese Reaktion muss bei ca. 1600 K eine negative freie Reaktionsenthalpie besitzen, wenn Si abgeschieden werden soll. Das wollen wir überprüfen. Dazu verwenden wir die Tab. A.3, Anhang A entnommenen Daten aus Tabelle 2.15.

Die Temperatur, bei der  $\Delta_R \bar{G}^0(T) = 0$  gilt, ergibt sich aus

$$\Delta_R \bar{G}^0(T) = 0 \cong \Delta_R \bar{H}^0(298) - \frac{T}{298} \left( \Delta_R \bar{H}^0(298) - \Delta_R \bar{G}^0(298) \right)$$





**Abb. 2.37** Hochtemperaturzelle zur Abscheidung von Silizium aus einem  $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ -Gemisch.

**Tab. 2.15** Standardbildungsgrößen für  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{HCl}$

	$\Delta_f^0 \bar{G}(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f^0 \bar{H}(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{SiCl}_4(\text{g})$	- 617,38	- 657,31
$\text{HCl}(\text{g})$	- 95,3	- 92,31

mit

$$\Delta_R \bar{H}^0(298) = -4 \cdot 92,31 + 657,31 = 288,07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

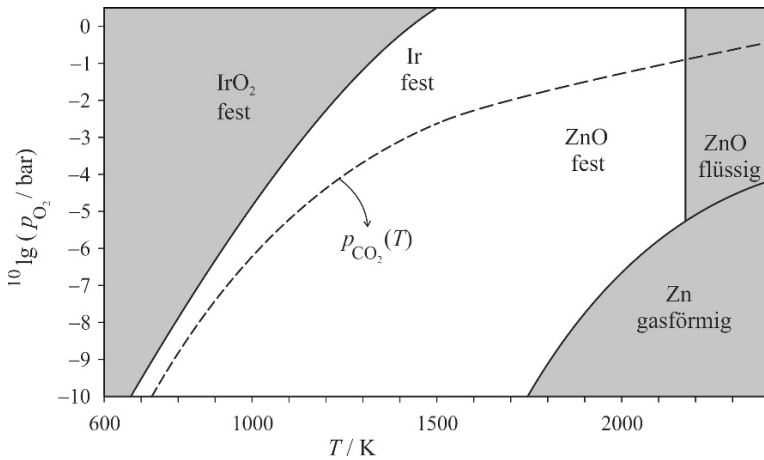
$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = -4 \cdot 95,30 + 617,38 = 236,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus folgt:

$$T = \frac{288,07 \cdot 298}{288,07 - 236,18} = 1654 \text{ K}$$

Diese Temperatur liegt etwas höher als die Temperatur des Siliziumstabes (1600 K), damit das in der Gasreaktion aus  $\text{SiHCl}_3$  und  $\text{H}_2$  entstehende Si auch auf dem Stab abgeschieden wird. Durch unsere thermodynamischen Berechnungen wird also verständlich, warum die Temperatur auf ca. 1600 K gehalten werden muss. Wichtig ist, dass die Prozesstemperatur noch unterhalb der Schmelztemperatur von Silizium liegt (1688 K).

### 2.9.16 Herstellung von hochreinem ZnO für grüne Leuchtdioden



**Abb. 2.38** Zerfallsdiagramme für IrO<sub>2</sub> und ZnO:  $10 \lg(p_{O_2}/\text{bar})$  als Funktion von  $T$ . Die Schmelztemperatur von ZnO beträgt 1975 K. (nach: D. Klimm, D. Schulz, S. Ganschow, Spektrum der Wiss., 16 - 20 (2010))

Leuchtdioden als Lichtquellen stellen die Grundlage einer sehr effizienten Methode der modernen Beleuchtungstechnik dar, die nur 10 - 20 % der elektrischen Energie konventioneller Glühlampen verbraucht. Natürliches weißes Licht, das als angenehm empfunden wird, muss allerdings aus den Spektralfarben verschiedenen Leuchtdioden in geeigneter Mischung zusammengesetzt werden. Probleme bereiten vor allem Leuchtdioden mit grünem Licht, die einen wichtigen Bestandteil der spektralen Mischung darstellen, da das dafür bisher verfügbare Halbleitermaterial, z. B. Galliumnitrid, thermisch nicht stabil ist. Ein ideales Material ist Zinkoxid, das allerdings in hochreiner Form als Kristall zur Verfügung stehen muss. Hochreine Kristalle lassen sich durch langsames Abkühlen aus der Schmelze erzeugen. Dazu sind beim ZnO Temperaturen über 2000 K notwendig. Der Kristallisationsprozess muss in einem Tiegel stattfinden, der aus einem geeigneten festen Material besteht. Das Metall Iridium ist prinzipiell dazu geeignet. Es hat einen Schmelzpunkt von 2450 K, während z. B. Platin bei diesen Temperaturen bereits flüssig ist. Andere Stoffe, wie Graphit oder Wolfram, würden verbrennen, da bei Temperaturen  $T > 2000$ , wo ZnO flüssig ist, der O<sub>2</sub>-Partialdruck zu hoch ist. Keramische Materialien scheiden ebenfalls aus, da sie sich mit ZnO zu Mischkristallen verbinden würden. In Abb. 2.38 sind die Zerfallsdiagramme

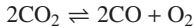


dargestellt.

Man sieht, dass Ir bei niedrigeren Temperaturen, d. h.  $T < 400$  K bei keinem erreichbaren O<sub>2</sub>-Partialdruck stabil ist, d. h., bei Erhitzen eines Ir-Tiegels, der ZnO enthält, würde Ir verbrennen, längst, bevor ZnO überhaupt flüssig wird. Senkt man den O<sub>2</sub>-Druck auf  $p_{O_2} < 10^{-5}$  bar ab - das

wäre bei hochreinem Ar als Schutzgas der Fall - erhält man bei  $T > 500 \text{ K}$  zwar stabiles Iridium, aber bei hohen Temperaturen zersetzt sich ZnO, bevor es schmilzt.

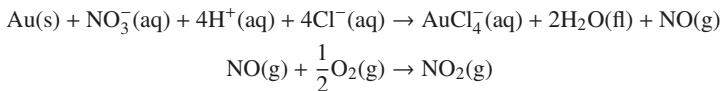
Der Trick, durch den das Problem zu lösen ist, besteht darin,  $\text{CO}_2$  als „Schutzgas“ zu verwenden.  $\text{CO}_2$  zerfällt in einer homogenen Gasreaktion



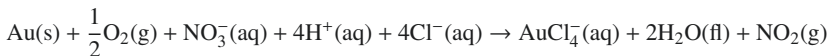
kontinuierlich bei höheren Temperaturen und stellt einen mit der Temperatur ansteigenden Partialdruck  $p_{\text{O}_2}$  zur Verfügung, bei dem man bei allen Temperaturen innerhalb der in Abb. 2.38 weiß gekennzeichneten Fläche bleibt, wo sowohl metallisches Iridium als auch festes bzw. flüssiges ZnO stabil sind. Mit dieser Technik gelingt die Gewinnung von hochreinem ZnO durch Kristallisation aus der Schmelze.

### 2.9.17 Die Auflösung von Gold in „Königswasser“

Das Edelmetall Gold galt zu allen Zeiten und in allen Kulturen als Symbol eines unzerstörbaren materiellen Wertes. Es kommt in der Natur in der Tat auch nur in gediegener Form vor. Der Chemiker allerdings weiß, dass Gold sehr wohl durch eine konzentrierte Lösung von  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  im Verhältnis von ca. 4 : 1 aufgelöst werden kann, dem sog. „Königswasser“. Warum das so ist, kann thermodynamisch begründet werden und beruht im Wesentlichen auf der Bildung eines stabilen  $\text{AuCl}_4^-$ -Komplexes in wässriger Lösung. Wir stellen die Stöchiometrie der „Königswasser“-Reaktion auf, ermitteln die freie Standardreaktionsenthalpie und wollen dann berechnen, wie viel Gold man in einer Lösung, die 4-molal an  $\text{HCl}$  und 1-molal an  $\text{HNO}_3$  ist und 2 Liter Wasser enthält, auflösen kann, vorausgesetzt, das entstandene  $\text{NO}_2$  hat denselben Partialdruck wie der Luftsauerstoff (0,2 bar). Es gilt:



Die Bilanz lautet:



Die freien Bildungsenthalpien der Reaktionspartner im Standardzustand bei 298 K und 1 bar entnimmt man Tabelle A.3 in Anhang A. Daraus ergibt sich für die freie Reaktionsenthalpie im Standardzustand:

$$\Delta_R \bar{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -2 \cdot 237,19 - 235,1 + 51,24 - (-110,5 - 4 \cdot 137,17) = 0,94$$

und es gilt somit:

$$K = e^{-\Delta_R \bar{G}^0 / R \cdot 298} \cong \frac{\tilde{m}_{\text{AuCl}_4^-} \cdot p_{\text{NO}_2}}{\tilde{m}_{\text{NO}_3^-} \cdot \tilde{m}_{\text{H}^+}^4 \cdot \tilde{m}_{\text{Cl}^-}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = 0,684 [\text{mol}^8 \cdot \text{kg}^{-8} \cdot \text{bar}^{-1/2}]$$

Die Aktivitäten von Au und von  $\text{H}_2\text{O}$  wurden gleich 1 gesetzt, Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe wurden in 1. Näherung gleich 1 gesetzt. Wir setzen ferner  $4\tilde{m}_{\text{NO}_3^-} = \tilde{m}_{\text{H}^+} = \tilde{m}_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  und  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ , sowie  $p_{\text{NO}_2} = 0,2 \text{ bar}$  laut Aufgabenstellung. Dann erhält man:

$$\tilde{m}_{\text{AuCl}_4^-} = 0,684 \cdot \frac{(0,2)^{1/2}}{4 \cdot 0,2} = 0,382 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

In einer Königswasserlösung, die ca. 1 Liter ( $\approx 1 \text{ kg}$ ) Wasser enthält, können unter diesen Bedingungen ( $M_{\text{Au}} = 196,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$2 \cdot \tilde{m}_{\text{AuCl}_4^-} = 0,382 \text{ mol Gold} = 0,382 \cdot 196,97 = 75 \text{ g Gold}$$

aufgelöst werden. Das ist allerdings nur ein geschätzter Wert, da die Aktivitätskoeffizienten der konzentrierten Lösung nicht berücksichtigt wurden.

### 2.9.18 Adsorptionsisothermen und Adsorptionseenthalpien reiner Gase und Gasmischungen

Die Adsorption von Gasen, Dämpfen oder gelösten Stoffen an festen Oberflächen spielt in der Natur und Technik eine bedeutende Rolle. Als Beispiele seien die aquatische Chemie genannt (Adsorption oder Ionentausch natürlicher Stoffe bzw. von Umweltchemikalien an Sedimenten), die Atmosphärenchemie (Aerosole, Rußbildung und Rußfilter), Gastrennverfahren (verschieden starke Adsorption von Gasmischungen an  $\text{SiO}_2$ , Zeolithen, modifiziertem Graphitpulver) und katalytische Prozesse, wo eine selektive Adsorption die erste Stufe eines chemischen Umsatzes an einer festen Oberfläche darstellt (heterogene Katalyse).

Als Adsorptionsisotherme bezeichnet man den Oberflächenbruchteil des Festkörpers  $\vartheta$ , der mit adsorbierten Gasmolekülen besetzt ist, als Funktion des äußeren Gasdruckes bei gegebener Temperatur  $T$ .

Das Adsorptionsgleichgewicht lässt sich folgendermaßen ableiten. Wir betrachten die Oberfläche als 2-dimensionale Mischung zwischen adsorbierten Molekülen und leeren Plätzen. Das ist formal durchaus vernünftig, denn ein leerer Platz wird durch „Reaktion“ mit einem Molekül in einen besetzten Platz umgewandelt. Wir bezeichnen mit  $\mu_{i,\vartheta_i}$  das chemische Potential eines adsorbierten Gasteilchens, mit  $\mu_{i,1-\vartheta_i}$  das chemische Potential eines leeren Platzes auf der Oberfläche und mit  $\mu_{i0}$  das chemische Potential des idealen Gases  $i$ . Dann gilt im Gleichgewicht:

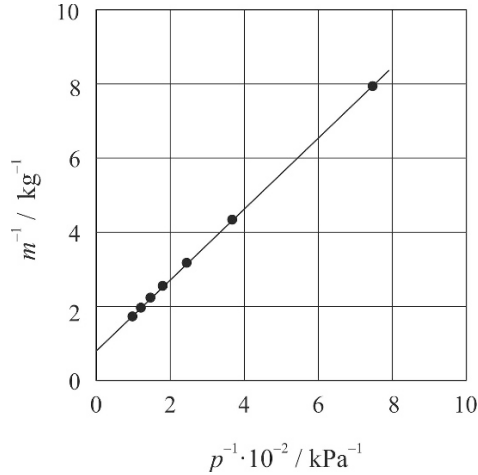
$$\mu_{i,1-\vartheta_i} + \mu_{i,G} = \mu_{i,\vartheta_i}$$

oder:

$$\mu_{i,\vartheta_i=0}^0 + RT \ln \frac{c_{\text{Si}} - c_i}{c_{\text{Si}}} + \mu_{i,G}^0 + RT \ln p_i = \mu_{i,\vartheta_i=1}^0 + RT \ln \frac{c}{c_{\text{S}}}$$

wobei  $c_i$  die Oberflächenkonzentration und  $c_{\text{Si}}$  die entsprechende Sättigungskonzentration bedeuten.  $c_{\text{Si}} - c_i$  ist also die Konzentration der leeren Plätze auf der Oberfläche. Dann folgt mit  $c_i/c_{\text{Si}} = \vartheta_i$

$$\frac{\mu_{i,\vartheta_i=1}^0 - \mu_{i,G}^0 - \mu_{i,\vartheta_i=0}^0}{RT} = \ln K_{\text{ad},i} = \ln p_i + \ln(1 - \vartheta_i) - \ln \vartheta_i$$



**Abb. 2.39** Plot der Messdaten  $1/m$  gegen  $1/p$  für CO an Aktivkohle bei  $T = 273$  K.

$(\mu_{i,\theta=0}^0 - \mu_{i,\theta=1}^0)$  kann mit  $\mu_{i,\text{ad}}^\infty$  identifiziert werden. Es ergibt sich also durch Auflösen nach  $\theta_i$ :

$$\theta_i = \frac{K_{\text{ad},i} \cdot p_i}{K_{\text{ad},i} \cdot p_i + 1} \quad (2.133)$$

Gl. (2.133) ist die Langmuir-Gleichung, wenn wir in Gl. (2.77) die Konzentrationen durch Partialdrücke ersetzen. Das darf uns nicht wundern, denn die Zahl der Liganden taucht in Gl. (2.77) ja gar nicht auf und man kann sich das Makromolekül zu einer makroskopischen Oberfläche vergrößert vorstellen, auf der durch Adsorption gebundene Moleküle sitzen, die den Bruchteil  $\theta$  der Oberfläche besetzen.

Es gibt Gleichungen für  $\theta(p)$ , die experimentelle Daten häufig noch besser beschreiben können (BET-Isotherme, Freundlich-Isotherme, Frumkin-Isotherme). Wir verzichten hier auf eine Darstellung, da das Grundsätzliche durch Gl. (2.133) gut beschrieben wird, solange der Druck  $p_i$  deutlich kleiner als der Sättigungsdampfdruck  $p_i^{\text{sat}}$  ist. Die Oberfläche eines Adsorbens (adsorbierender Festkörper) kann sehr groß sein, wenn die Festkörperteilchen genügend klein sind.

Nehmen wir beispielsweise an, dass die Festkörperteilchen einen Durchmesser  $d$  von  $20 \mu\text{m}$  besitzen, die Dichte  $\varrho_{\text{Ad}}$  des Adsorbens  $2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  beträgt und die Teilchen ungefähr kugelförmig sind, ergibt sich für die Oberfläche  $A$  eines Materials von  $100 \text{ g}$ :

$$A = \frac{0,10 \cdot 6}{\varrho_{\text{Ad}} \cdot \pi \cdot d^3} \cdot \pi d^2 = 15 \text{ m}^2 \quad \text{pro } 100 \text{ g Material}$$

Adsorptionsisothermen bestimmt man durch die Gewichtszunahme  $m$  eines Festkörperpulvers als Funktion des Gasdruckes, z. B. mit Hilfe einer Sorptionsfederwaage. Man erhält bei  $273 \text{ K}$  im Fall von CO an Aktivkohle folgende Messwerte:

$p/\text{kPa}$	13,3	26,7	40,0	53,3	66,7	80,0	93,3
$m/\text{kg}$	0,1258	0,2294	0,3145	0,3886	0,4550	0,5132	0,5687

Die maximale Masse, die das Adsorbens aufnehmen kann, bezeichnen wir mit  $m_{\max}$ . Dann lässt sich schreiben:

$$\vartheta_i = \frac{m}{m_{\max}}$$

und eingesetzt in Gl. (2.133) erhält man:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\max}} + \frac{1}{K_{\text{ad},i} \cdot m_{\max}} \cdot \frac{1}{p_i}$$

Das ist eine Gerade für  $m^{-1}$  gegen  $p^{-1}$ . Man erhält aus dem Achsenabschnitt  $m_{\max}$  und aus der Steigung den Wert von  $K_{\text{ad},i}$ . Abb. 2.39 zeigt das Ergebnis. Der Plot ist linear, Gl. (2.133) ist also gültig. Es ergibt sich in SI-Einheiten:  $m_{\max} = 131,5 \text{ kg}$  und  $K_{\text{ad}} = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ kPa}^{-1}$ .

Die molare Adsorptionenthalpie  $\Delta \bar{H}_{\text{ad},i} = \bar{H}_{\text{ad},i} - \bar{H}_{\text{Gas},i}$  lässt sich folgendermaßen ableiten. Wir gehen aus von Gl. (2.133), die umgeschrieben lautet:

$$K_{\text{ad},i} \cdot p_i = \frac{\vartheta_i}{1 - \vartheta_i}$$

Logarithmieren und Differenzieren bei  $\vartheta_i = \text{const}$  ergibt

$$\left( \frac{\partial \ln K_{\text{ad},i}}{\partial T} \right)_{\vartheta_i = \text{const}} = - \left( \frac{\partial \ln p_i}{\partial T} \right)_{\vartheta_i = \text{const}}$$

Mit  $\Delta \bar{G}_{\text{ad},i} = \mu_{i,\vartheta=0}^0 + \mu_{i,\text{G}}^0 - \mu_{i,\vartheta=1}^0$  folgt:

$$\left( \frac{\partial \ln K_{\text{ad},i}}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{ad},i}}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta \bar{G}_{\text{ad},i}}{\partial T} \right)_{\vartheta} = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{ad},i} + T \Delta \bar{S}_{\text{ad},i}}{RT^2} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ad},i}}{RT^2}$$

$\Delta \bar{H}_{\text{ad},i}$  heißt isostere ( $\vartheta_i = \text{const}$ ) Adsorptionenthalpie.

Folgende Daten wurden bei  $\vartheta = 0,091 = \text{const}$  von CO an Aktivkohle erhalten:

$T/\text{K}$	200	210	220	230	240	250
$p/\text{kPa}$	4,01	4,95	6,03	7,20	8,47	9,85

Unter der Annahme, dass in diesem Temperaturbereich  $\Delta \bar{H}_{\text{ad},i} = \text{const}$  ist, erhält man:

$$\frac{\partial \ln p}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} = + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ad},i}}{R}$$

Auftragen von  $\ln p$  gegen  $1/T$  ergibt eine Gerade, aus deren Steigung sich für  $\Delta \bar{H}_{\text{ad},i}$  ergibt:

$$\Delta \bar{H}_{\text{ad},i} = -7,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der Adsorptionsprozess ist also mit einer exothermen Enthalpieänderung verbunden, es wird Wärme frei. Für die molare Adsorptionsehtropie  $\Delta \bar{S}_{\text{ad}}$  erhält man

$$\Delta \bar{S}_{\text{ad},i} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ad},i} - \Delta \bar{G}_{\text{ad},i}}{T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ad},i}}{T} + R \cdot \ln K_{\text{ad},i} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{ad},i}}{T} + R \cdot \ln \left[ \frac{\vartheta_i}{1 - \vartheta_i} \cdot \frac{1}{p_i} \right]$$

Für  $\vartheta = 0,091$  ergibt sich für alle Drücke  $p(T)$  (in Pa) bei allen Temperaturen  $T$  (200 K - 250 K):

$$\Delta \bar{S}_{\text{ad},i} = -125,65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Auch  $\Delta \bar{S}_{\text{ad},i}$  ist also negativ. Das deutet an, dass der adsorbierte Zustand eine höhere molekulare Ordnung hat als der gasförmige.

Wir wollen noch die Adsorptionsisotherme nach Langmuir für Gasmischungen mit  $k$  Komponenten ableiten ( $i = 1, \dots, k$ ). Wir bezeichnen den Bruchteil der Oberfläche, die *nicht* von Molekülen besetzt ist mit  $\vartheta_0$ . Er ist proportional zur Zahl der freien Oberflächenplätze  $c_0$  pro Flächeneinheit. Für jede Komponente  $i$  gilt nun die Gleichgewichtsreaktion:



Das Gleichgewicht lässt sich also mit der charakteristischen Gleichgewichtskonstante  $K_i$  für jede Komponente  $i$  formulieren:

$$K_i = \frac{c_i}{c_0 \cdot p_i} = \frac{\vartheta_i}{\vartheta_0 \cdot p_i}$$

Da  $\vartheta_0 = 1 - \sum_{i=1}^k \vartheta_i$  ist, folgt:

$$K_i \cdot p_i = \frac{\vartheta_i}{\left(1 - \sum_{i=1}^k \vartheta_i\right)}$$

Summation über  $i = 1$  bis  $k$  ergibt:

$$\sum_{i=1}^k K_i \cdot p_i \left(1 - \sum_{i=1}^k \vartheta_i\right) = \sum_{i=1}^k \vartheta_i \quad \text{bzw.} \quad \sum_{i=1}^k K_i \cdot p_i = \sum_{i=1}^k \vartheta_i \left(1 + \sum_{i=1}^k K_i p_i\right)$$

Also gilt:

$$K_i \cdot p_i = \vartheta_i \left(1 + \sum_{i=1}^k K_i p_i\right)$$

Damit haben wir die Langmuir-Isotherme für die Komponente  $i$  in einer Gasmischung mit  $k$  Komponenten gefunden:

$$\vartheta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_{i=1}^k K_i p_i}$$

Wir wollen ein Beispiel betrachten. Eine ternäre Gasmischung mit dem Gesamtdruck 3 bar hat die Molenbrüche  $y_1 = 0,4$ ,  $y_2 = 0,5$ ,  $y_3 = 0,1$ . Die Werte für  $K_i$  mögen sein:  $K_1 = 0,5$ ,  $K_2 =$

1,  $K_3 = 4$ . Welche Werte haben  $\vartheta_0$ ,  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  und  $\vartheta_3$ ? Man erhält:

$$\vartheta_1 = \frac{0,5 \cdot (0,4 \cdot 3)}{1 + 0,5 \cdot (0,4 \cdot 3) + 1 \cdot (0,5 \cdot 3) + 4 \cdot (0,1 \cdot 3)} = \frac{0,6}{4,3} = 0,1395,$$

$$\vartheta_2 = \frac{0,5 \cdot 3}{4,3} = 0,3488, \quad \vartheta_3 = \frac{4 \cdot 0,1 \cdot 3}{4,3} = 0,2791,$$

$$\vartheta_0 = 1 - \sum_{i=1}^3 \vartheta_i = 1 - 0,7674 = \frac{1}{4,3} = 0,2326$$

77 % der Oberfläche sind besetzt, Komponente 3 ist im Vergleich zur Gasphase angereichert, die Komponenten 1 und 2 sind dagegen abgereichert.

### 2.9.19 Vergiftung durch Kohlenmonoxid

Der im Blut gelöste Sauerstoff ist weitgehend an Hämoglobin gebunden und wird in dieser Form durch den Blutkreislauf zu den Zellen transportiert, wo er umgesetzt wird und dadurch die lebenswichtigen Funktionen der Zellen aufrecht erhält. Ist zu wenig  $O_2$  im Blut gelöst, bedingt durch eine zu niedrige  $O_2$ -Konzentration in der Atemluft, kann das rasch zur Bewusstlosigkeit und zum Erstickungstod führen. Eine Kohlenmonoxid-Vergiftung beruht darauf, dass eingeatmetes CO ebenfalls an Hämoglobin gebunden wird. Dadurch werden auch schon bei niedrigerer CO-Konzentration der Atemluft die  $O_2$ -Moleküle am Hämoglobin weitgehend verdrängt, da CO besser als  $O_2$  an Hämoglobin bindet. Da die Zellen dadurch kaum noch mit  $O_2$  versorgt werden, kommt es zu denselben Symptomen wie bei extremem Sauerstoffmangel in der Atemluft.

Wir wollen vereinfachend annehmen, dass die Bindung von  $O_2$  bzw. CO an Hämoglobin der Langmuir-Gleichung (Gl. (2.77)) für Gasgemische gehorcht (s. Beispiel 2.9.18).

Wir nehmen an, dass man das Henry'sche Gesetz anwenden kann:

$$p_i = K_{H,i} \cdot x_i \approx K_{H,i} \cdot [L_i] \cdot \bar{V}_W \quad \text{mit} \quad [L_i] \cdot K_i = p_i \cdot K_i$$

mit dem Molvolumen  $\bar{V}_W$  von Wasser. Damit ergeben sich die Endformeln:

$$\vartheta_{O_2} = \frac{(K_{O_2}/K_{H,O_2}) \cdot p_{O_2}}{(K_{O_2}/K_{H,O_2}) \cdot p_{O_2} + (K_{CO}/K_{H,CO}) \cdot p_{CO} + 1}$$

$$\vartheta_{CO} = \frac{(K_{CO}/K_{H,CO}) \cdot p_{CO}}{(K_{O_2}/K_{H,O_2}) \cdot p_{O_2} + (K_{CO}/K_{H,CO}) \cdot p_{CO} + 1}$$

Nehmen wir als Rechenbeispiel an, dass  $K_{H,CO} \approx K_{H,O_2}$  ist und  $K_{CO} = 10 K_{O_2}$ . Der Partialdruck von  $O_2$  sei 0,2 bar, der von CO sei 0,01 bar. Wie viel der insgesamt am Hämoglobin besetzten Bindungsstellen sind von CO-Molekülen besetzt? Es gilt:

$$\frac{\vartheta_{O_2}}{\vartheta_{CO}} = \frac{0,2}{10 \cdot 0,01} = 0,2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\vartheta_{CO} \cdot 100}{\vartheta_{CO} + 0,2 \cdot \vartheta_{CO}} = 83,3 \%$$

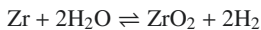
Der prozentuale Anteil von gebundenem CO beträgt also über 80 % trotz des Partialdruckverhältnisses  $p_{CO}/p_{O_2} = 0,05$ . Das Rechenbeispiel demonstriert eindringlich die Gefahr, die auch von geringen Mengen CO in der Luft ausgeht:  $O_2$  wird durch CO verdrängt, das kann zur Erstickung führen.



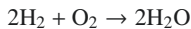
### 2.9.20 Die Wasserstoffexplosion im Kernreaktor von Fukushima

In Abb. 2.40 ist schematisch das Funktionsprinzip eines Siedewasserreaktors gezeigt, nach dem auch die Unglücksreaktoren in Fukushima in Japan arbeiteten. Im Speisewasserkreislauf wird kontinuierlich das Wasser im Reaktorkessel durch die Kernbrennstäbe erhitzt und verdampft. Die Energieabgabe der Brennstäbe kann durch die Moderatorstäbe gesteuert werden und damit auch die Leistung des Reaktors. Der heiße Dampf gelangt zur Turbine, die einen Stromgenerator antreibt. Der abgekühlte Dampf wird als flüssiges Wasser vom Kondensator über die Speisewasserpumpe in den Reaktorbehälter zurückgeführt und erneut erhitzt. Die Kühlung im Kondensator wird durch den Kühlwasserkreislauf aufrechterhalten, der nur thermisch, aber nicht materiell in Kontakt mit dem Speisewasserkreislauf steht, so dass keinerlei radioaktive Belastung des Kühlwassers bzw. des Flusswassers möglich ist - vorausgesetzt, alles funktioniert wie vorgesehen. Der Störfall in Fukushima, der sich zu einer Katastrophe ausweitete, wurde durch die 13 - 15 m hohen Tsunamiwellen des Seebebens am 11. März 2011 verursacht. Dabei kam es zum Ausfall der elektrischen Stromversorgung der Pumpen für den Speisewasser- und Kühlwasserkreislauf mit der Folge einer erheblichen Überhitzung des Wassers im Reaktorkessel.

Die Kernbrennstäbe besitzen eine Ummantelung, die aus dem Metall Zirkonium besteht (s. Abb. 2.40). Durch die Temperaturerhöhung kam es zu einer Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2$ -Gas gemäß der Reaktion:



Oberhalb von ca. 1250 K werden merkliche Mengen an  $\text{H}_2$  durch die Gleichgewichtseinstellung dieser Reaktion produziert. Da gleichzeitig der Druck im Reaktorkessel mit der Temperatur erheblich ansteigt, öffnete sich das Sicherheitsventil des Reaktionskessels und entließ den mit  $\text{H}_2$  angereicherten  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf in den äußeren Reaktorbehälter (nicht gezeigt in Abb. 2.40), der Luft und somit auch  $\text{O}_2$  enthält. Durch weiter steigende Temperaturen (bis 1800 K) wurde ständig mehr Dampf mit noch größeren Anteilen von  $\text{H}_2$ -Gas in den äußeren Behälter gedrückt. Dadurch entstand dort ein  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ -Gemisch, das letztlich zur Explosion führte:



Die Folge dieser Knallgasexplosion in den Reaktorblöcken in Fukushima war die spektakuläre Aufsprengung der äußeren Reaktorbehälter und die damit verbundene Kontaminierung der Umgebung mit hoch radioaktiv verseuchtem Wasser. Der entscheidende chemische Prozess war also die Bildung von  $\text{H}_2$  aus  $\text{H}_2\text{O}$  und Zirkonium im überhitzten Reaktorkessel. Wir wollen hier quantitativ berechnen, welche Anteile von  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf als Funktion der Temperatur in  $\text{H}_2$ -Gas umgewandelt werden. Für die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}(T)$  der Reaktion  $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$  gilt nach Gl. (2.25):

$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G}(T) &= \Delta_R \bar{H}(298) + \Delta_R C_p (T - 298) - T \Delta_R \bar{C}_p \cdot \ln(T/298) \\ &\quad - \frac{T}{298} (\Delta_R \bar{H}(298) - \Delta_R \bar{G}(298)) \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist (näherungsweise) gültig unter der Annahme, dass die Reaktionsmolwärme

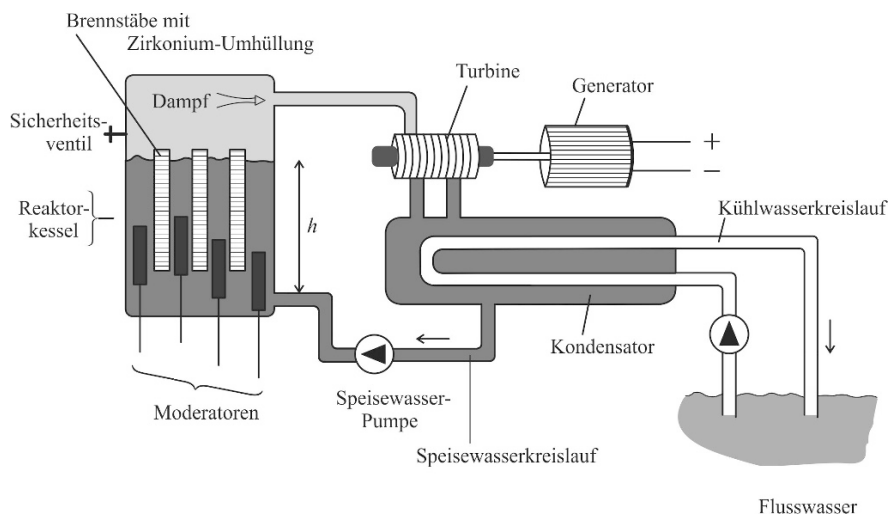


Abb. 2.40 Funktionsschema eines Siedewasserreaktors.

Tab. 2.16 Thermodynamische Daten für die  $\text{ZrO}_2$ -Bildung

	$\Delta^f \bar{G}(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta^f \bar{H}(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{C}_p(298)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Zr	0	0	3 R
$\text{ZrO}_2$	- 295,73	- 302,8	62
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	- 228,60	- 241,83	33,6
$\text{H}_2$	0	0	28,9

$\Delta_R \bar{C}_p$  temperaturunabhängig ist. Nun gilt ja (in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$\Delta_R \bar{G}(298) = \Delta^f \bar{G}_{\text{ZrO}_2}(298) + 2\Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2}(298) - \Delta^f \bar{G}_{\text{Zr}}(298) - 2\Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(298) = 161,47$$

$$\Delta_R \bar{H}(298) = \Delta^f \bar{H}_{\text{ZrO}_2}(298) + 2\Delta^f \bar{H}_{\text{H}_2}(298) - \Delta^f \bar{H}_{\text{Zr}}(298) - 2\Delta^f \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}(298) = 180,86$$

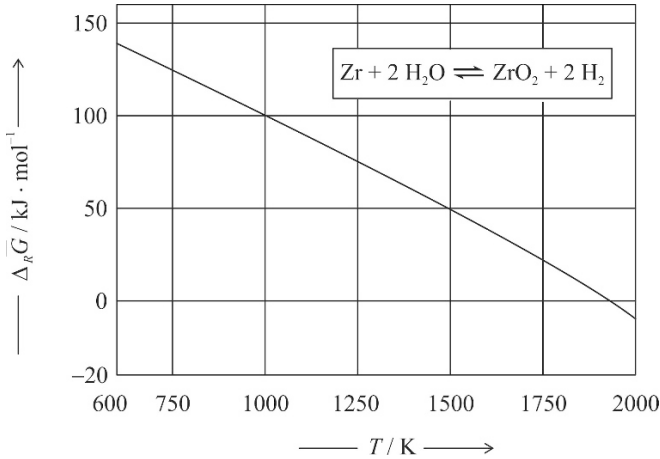
$$\Delta_R \bar{C}_p(298) = \bar{C}_{p,\text{ZrO}_2} + 2\bar{C}_{p,\text{H}_2} - \bar{C}_{p,\text{Zr}} - 2\bar{C}_{p,\text{H}_2\text{O}} = 27,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Molwärmen und Standardbildungsgrößen der Reaktanden sind in Tabelle 2.16 zusammengefasst.

Für  $\Delta_R \bar{G}(T)$  gilt damit nach Gl. (2.25) (in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$\Delta_R \bar{G}(T) = 180,86 + 27,6 \cdot 10^{-3} (T - 298) - T \cdot 27,6 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{T}{298} - \frac{T}{298} \cdot 19,39$$

Diese Funktion ist in Abb. 2.41 dargestellt.  $\Delta_R \bar{G}(T)$  ist bei 298 K positiv und wechselt erst bei 1920 K das Vorzeichen.



**Abb. 2.41**  $\Delta_R \bar{G}(T)$  für die Reaktion  $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$ .

Die Gleichgewichtskonstante  $K(T)$  dieser heterogenen Reaktion ist gegeben durch:

$$K(T) = \exp[-\Delta_R \bar{G}(T)/RT] = \frac{a_{\text{ZrO}_2}}{a_{\text{Zr}}} \cdot \left( \frac{y_{\text{H}_2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^2$$

Es gilt für die Aktivitäten  $a_{\text{ZrO}_2} = a_{\text{Zr}} = 1$  bei allen Temperaturen. Also erhält man mit  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - y_{\text{H}_2}$ :

$$y_{\text{H}_2} = \frac{\exp[-\Delta_R \bar{G}(T)/2RT]}{1 + \exp[-\Delta_R \bar{G}(T)/2RT]}$$

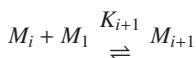
mit folgenden Ergebnissen:

$100 \cdot y_{\text{H}_2} / \%$	0,23	2,5	12,7	27,6	50,0
$T / \text{K}$	1000	1250	1500	1700	1920

Man sieht, dass oberhalb von 1000 K geringe, bei 1500 K bereits merkliche Anteile des aus dem Reaktorkessel entweichenden Gases aus  $\text{H}_2$  bestehen. Nimmt man an, dass die Reaktortemperatur auf 1700 K angestiegen sein könnte, dann besteht das Gas zu fast 30 % aus  $\text{H}_2$  und seine Durchmischung mit der Luft muss zu einem explosiven Gemisch mit hoher Sprengkraft führen.

### 2.9.21 Zwei Beispiele für kooperative und antikooperative molekulare Kettenassoziation

In Abschnitt 2.7.3 hatten wir das lineare Assoziationsmodell



mit  $K_i = K$  für alle Werte von  $i = 1$  bis  $\infty$  diskutiert. Dieser Fall ist jedoch selten realistisch. Wir wollen daher zwei erweiterte Modelle behandeln, die ein *kooperatives* Verhalten ( $K_{i+1} > K_i$  für alle  $i$ ) und ein *antikooperatives* ( $K_{i+1} < K_i$  für alle  $i$ ) zeigen.

Für das kooperative Modell soll gelten:

$$\frac{c_i}{c_1 \cdot c_{i-1}} = K_i = 2K \frac{i-1}{i} \quad (i \geq 2)$$

Man sieht, dass  $K_2 = K$  ist, während  $\lim_{i \rightarrow \infty} K_i = 2K$  ist. Um einen Zusammenhang zwischen der Gesamtkonzentration der assoziierenden Moleküle  $c_M$  und der Konzentration der in monomerer Form vorliegenden Moleküle  $c_1$  zu finden, muss die Summe

$$c_M = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_i$$

berechnet werden. Man erhält durch sukzessives Einsetzen:

$$\begin{aligned} c_M &= c_1 \left[ 1 + 2 \frac{(2K \cdot c_1)}{2} + \dots + i \frac{(2Kc_1)^{i-1}}{i} \dots \right] \\ &= c_1 \sum_{i=1}^{\infty} (2Kc_1)^{i-1} = c_1 \sum_{i=0}^{\infty} (2Kc_1)^i = \frac{c_1}{1 - (2Kc_1)} \end{aligned}$$

Also gilt:

$$\frac{c_1}{c_M} = 1 - (2Kc_1) \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_1}{c_M} = \frac{1}{1 + 2Kc_M} = \frac{1}{1 + 2z}$$

mit  $z = c_M \cdot K$ . Für die mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  gilt:

$$\langle i \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i} = \frac{c_M}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}$$

Wir berechnen:

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i = c_1 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(2Kc_1)^{i-1}}{i} = \frac{1}{2K} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(2Kc_1)^i}{i}$$

Das ist gerade die Reihenentwicklung von  $\ln[1/(1 - 2Kc_1)]$ . Also erhält man:

$$\sum_{i=1}^{\infty} c_i = \frac{1}{2K} \ln \frac{1}{1 - 2Kc_1} \quad (2Kc_1 < 1)$$

und somit

$$\begin{aligned} \langle i \rangle &= c_M \cdot 2K / \ln [1/(1 - 2Kc_1)] \\ &= 2 \cdot z / \ln [1 + 2z] \end{aligned}$$

Für das antikooperative Modell soll gelten:

$$\frac{c_i}{c_1 \cdot c_{i-1}} K_i = 2K \cdot \frac{1}{i} \quad (i \geq 2)$$

Wir haben wieder zu berechnen:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{\infty} c_i &= c_1 \left[ 1 + (2K) \cdot \frac{1}{2} c_1 + (2K) \frac{1}{2} (2K) \cdot \frac{1}{3} c_1^2 \cdots + (2K)^i \frac{c_1^i}{(i+1)!} \cdots \right] = c_1 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(2Kc_1)^{i-1}}{i!} \\ &= \frac{1}{2K} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(2Kc_1)^i}{i!} = \frac{1}{2K} (e^{2Kc_1} - 1) \end{aligned}$$

denn die Summe ist gerade die Reihenentwicklung von  $e^{2Kc_1} - 1$ .

Ferner benötigen wir noch:

$$c_M = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_i = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot \frac{(2Kc_1)^{i-1}}{i!} = c_1 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(2Kc_1)^{i-1}}{(i-1)!} = c_1 \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2Kc_1)^i}{i!} = c_1 \cdot e^{2Kc_1}$$

Daraus folgt:

$$\left( \frac{c_1}{c_M} \right) = e^{-2Kc_1}$$

Aus dieser Gleichung muss  $(c_1/c_M)$  numerisch ermittelt werden. Wir erhalten für  $\langle i \rangle$ :

$$\langle i \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i} = \frac{c_M \cdot 2K}{e^{2Kc_1} - 1}$$

Wir fassen diese Ergebnisse zusammen:

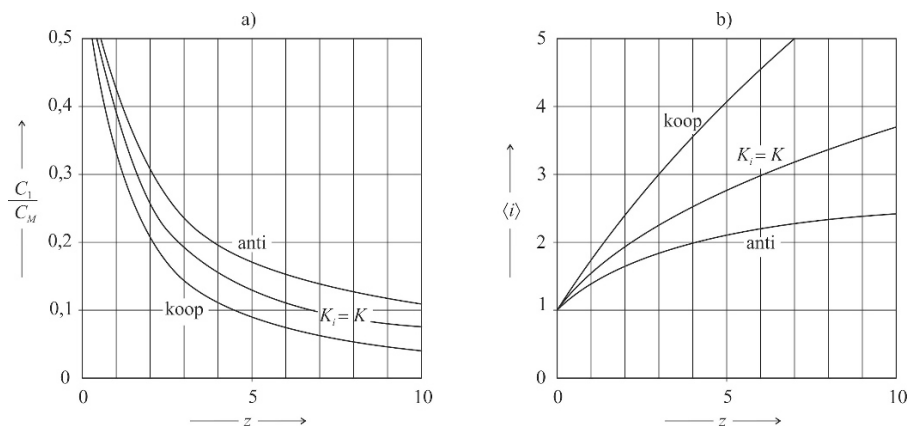
*Kooperatives Modell* ( $K_i = 2K \cdot (i-1)/i$ )

$$\left( \frac{c_1}{c_M} \right) = \frac{1}{1 + 2z} \quad \text{und} \quad \langle i \rangle = \frac{2z}{\ln(1 + 2z)} \quad (z = c_M \cdot K)$$

*Antikooperatives Modell* ( $K_i = 2K/i$ )

$$\left( \frac{c_1}{c_M} \right) = \exp \left[ -2z \left( \frac{c_1}{c_M} \right) \right] \quad \text{und} \quad \langle i \rangle = \frac{2z}{\exp \left[ 2z \left( \frac{c_1}{c_M} \right) \right] - 1} \quad (z = c_M \cdot K)$$

In Abb. 2.42 sind die Ergebnisse für  $(c_1/c_M)$  bzw.  $\langle i \rangle$  als Funktion von  $z$  aufgetragen. Auch der einfache Fall nach Gl. (2.86) bzw. (2.88) ist zum Vergleich nochmals gezeigt. Man sieht deutlich, dass  $c_1/c_M$  im kooperativen Fall rascher und im antikooperativen Fall langsamer als im einfachen Fall ( $K_i = K$ ) als Funktion von  $z = c_M K$  abfällt. Die mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  nimmt im kooperativen Fall rascher und im antikooperativen Fall langsamer als im einfachen Fall zu.



**Abb. 2.42** a)  $(c_1/c_M)$  und b) die mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  jeweils als Funktion von  $z = c_M \cdot K$  mit  $\langle i \rangle K_i = K$  (einfaches Modell),  $K_i = 2K(i-1)/i$  (kooperatives Modell),  $K_i = 2K/i$  (antikooperatives Modell).

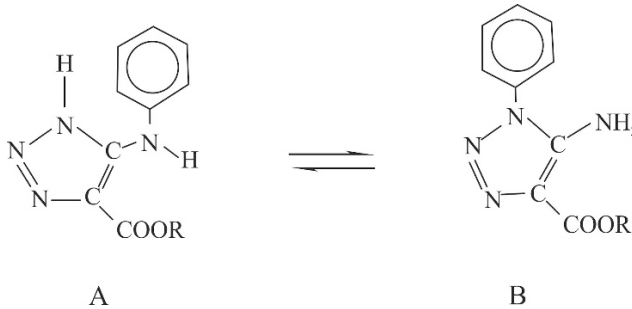
## 2.9.22 Isomeriegleichgewichte in verschiedenen Lösemitteln

Für die in Abb. 2.43 dargestellten Isomeriegleichgewichte wurden in verschiedenen Lösemitteln in hoher Verdünnung die Gleichgewichtswerte des Konzentrationsverhältnisses  $\tilde{m}_A/\tilde{m}_B$  gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.17 wiedergegeben.

**Tab. 2.17** Gemessene Gleichgewichtskonstanten  $K_c^\infty = \tilde{m}_B/\tilde{m}_A$  der Isomerisierung in verschiedenen Lösemitteln (21 °C) (nach: K. Dimroth, Annalen d. Chemie 373, 127 (1910))

Lösemittel	Methylester $K_c^\infty = \tilde{m}_B/\tilde{m}_A$	Ethylester $K_c^\infty = \tilde{m}_B/\tilde{m}_A$
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (Dimethylether)	21,7	20,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (Ethanol)	2,3	4,56
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (Toluol)	1,8	1,53
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (Nitrobenzol)	0,8	0,85
CHCl <sub>3</sub> (Chloroform)	0,32	0,36

Offensichtlich hängt die Gleichgewichtskonstante  $K_c^\infty$  ganz erheblich vom Lösemittel ab, d. h., die freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R \bar{G}^\infty = \mu_B^\infty - \mu_A^\infty$  unterscheiden sich deutlich voneinander. Das lässt sich mit den unterschiedlichen Löslichkeiten der Isomeren im jeweiligen



**Abb. 2.43** Isomeriegleichgewicht eines Methylesters ( $R = -\text{CH}_3$ ) bzw. eines Ethylesters ( $R = -\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ).

Lösemittel erklären. Für die Sättigungskonzentrationen der beiden Isomere  $\tilde{m}_B^{\text{sat}}$  und  $\tilde{m}_A^{\text{sat}}$  gilt:

$$\begin{aligned}\mu_A^0 &= \mu_A^\infty + RT \ln \tilde{m}_A^{\text{sat}} \cdot \tilde{\gamma}_A^{\text{sat}} \\ \mu_B^0 &= \mu_B^\infty + RT \ln \tilde{m}_B^{\text{sat}} \cdot \tilde{\gamma}_B^{\text{sat}}\end{aligned}$$

wobei  $\mu_A^0$  bzw.  $\mu_B^0$  jeweils die chemischen Potentiale im reinen festen Zustand bedeuten. Für das Isomeriegleichgewicht gilt:

$$\mu_A^\infty = RT \ln \tilde{m}_A \cdot \tilde{\gamma}_A = \mu_B^\infty + RT \ln \tilde{m}_B \cdot \tilde{\gamma}_B$$

Eliminierung von  $\mu_A^\infty$  und  $\mu_B^\infty$  mit Hilfe der beiden vorherigen Gleichungen ergibt:

$$\mu_A^0 + RT \cdot \ln \left( \tilde{m}_A^{\text{sat}} \cdot \tilde{\gamma}_A^{\text{sat}} / \tilde{m}_A \cdot \tilde{\gamma}_A \right) = \mu_B^0 + RT \cdot \ln \left( \tilde{m}_B^{\text{sat}} \cdot \tilde{\gamma}_B^{\text{sat}} / \tilde{m}_B \cdot \tilde{\gamma}_B \right)$$

Da die Löslichkeiten gering sind, kann  $\tilde{\gamma}_i \approx \tilde{\gamma}_i^{\text{sat}}$  gesetzt werden, und man erhält:

$$-\frac{\mu_B^0 - \mu_A^0}{RT} = \ln \left[ \frac{\tilde{m}_B}{\tilde{m}_B^{\text{sat}}} \cdot \frac{\tilde{m}_A^{\text{sat}}}{\tilde{m}_A} \right]$$

Da  $\mu_B^0$  und  $\mu_A^0$  bei gegebener Temperatur und Druck konstant sind, bedeutet das, dass die Größe

$$\frac{\tilde{m}_B}{\tilde{m}_A} \cdot \frac{\tilde{m}_A^{\text{sat}}}{\tilde{m}_B^{\text{sat}}} = K_c^\infty \cdot \frac{\tilde{m}_A^{\text{sat}}}{\tilde{m}_B^{\text{sat}}}$$

unabhängig vom Lösemittel für jeden der beiden Ester eine Konstante sein sollte. Es wurden unabhängig Werte von  $\tilde{m}_B^{\text{sat}}$  und  $\tilde{m}_A^{\text{sat}}$  gemessen. In Tabelle 2.18 sind diese Werte als  $\tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$  angegeben.

Die Ergebnisse zeigen, dass tatsächlich die Werte  $K_c^\infty \cdot \tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$  für jeden der beiden Ester in allen Lösemitteln ungefähr denselben Wert hat, für den Methyl ester im Mittel 0,35 und für den Ethylester 2,25.

**Tab. 2.18** Löslichkeitsverhältnisse  $\tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$  und die erhaltenen Werte für  $K_c^\infty$  aus Tabelle 2.17

Lösemittel	Methylester		Ethylester	
	$\tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$	$K_c^\infty \cdot \tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$	$\tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$	$K_c^\infty \cdot \tilde{m}_B^{\text{sat}}/\tilde{m}_A^{\text{sat}}$
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O (Dimethylether)	53,0	0,4	8,4	2,4
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (Ethanol)	7,0	0,33	2,1	2,3
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (Toluol)	4,3	0,33	0,74	2,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (Nitrobenzol)	2,2	0,36	0,33	2,6
CHCl <sub>3</sub> (Chloroform)	1,1	0,32	0,19	1,9

### 2.9.23 Chemische Verschiebung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals von OH-Protonen in Alkoholen. Das Alkohol-Thermometer in der NMR-Spektroskopie

Unter einem NMR-Alkohol-Thermometer (meist wird Methanol verwendet) versteht man eine mit Alkohol gefüllte und verschlossene Küvette, in der die Verschiebung des  $\delta$ -Wertes der <sup>1</sup>H-Resonanz für die OH-Gruppe des Alkohols in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wird. Nach geeigneter Kalibrierung steht somit ein Thermometer zur Verfügung, das ohne irgendwelche Eingriffe von außen die Temperatur in der NMR-Messzelle anzeigt. Die Grundlage dieser Temperaturmessung ist der Unterschied des  $\delta$ -Signals eines Protons, das nicht an einer H-Brücke beteiligt ist zu dem Signal der Protonen von OH-Gruppen, die in H-Brücken der Alkohol-Assoziante eingebunden sind.

Da der Austausch von Protonen in freien OH-Gruppen zu gebundenen OH-Gruppen sehr schnell erfolgt und zwar i. d. R. mit einer Frequenz, die um ein Vielfaches höher ist als die Frequenz des NMR-Signals selbst, beobachtet man keine zwei getrennten Signale, sondern ein Signal als arithmetischen Mittelwert zwischen dem Protonensignal  $\delta_F$  der freien OH-Gruppe und dem Signal  $\delta_B$  der gebundenen OH-Gruppe (OH $\cdots$ O). Das gemessene Signal  $\delta_0$  (die sog. chemische Verschiebung) ist also im reinen Alkohol (Index 0):

$$\delta_A^0 = \tilde{y}_F^0 \cdot \delta_F + \tilde{y}_B^0 \cdot \delta_B$$

wobei  $\tilde{y}_F^0$  der Bruchteil der Protonen in den freien (Index F) bzw.  $\tilde{y}_B^0 = 1 - \tilde{y}_F^0$  der in den gebundenen OH-Gruppen (Index B) bedeutet.

Mit Hilfe der in Abschnitt 2.7.3 dargestellten Methode zur Berechnung der Gleichgewichte der Kettenassoziationen von Alkohol-Molekülen lässt sich die Temperaturabhängigkeit von  $\delta_A^0$  berechnen. Dazu müssen allerdings neben der Assoziationskonstanten  $K$  die Werte von  $\delta_F$  und  $\delta_B$  bekannt sein.  $\delta_B$  ist experimentell nicht zu bestimmen, man misst daher  $\delta_0$ , also das Signal im reinen Alkohol, und löst zur Bestimmung von  $\delta_B$  auf:

$$\delta_B = \frac{\delta_A^0 - \delta_F \tilde{y}_F^0}{1 - \tilde{y}_F^0} \quad (2.134)$$

Um  $\delta_F$  zu ermitteln, betrachten wir eine Mischung des Alkohols mit einer unpolaren Flüssigkeit,



wie z. B. Hexan, die nicht assoziiert. Dann gilt in dieser Mischung nach Gl. (2.134):

$$\delta_A = \tilde{y}_F \cdot \delta_F + \tilde{y}_B \cdot \delta_B \quad (2.135)$$

Hier ist  $\delta_A$  jetzt die messbare chemische Verschiebung in der Mischung.  $\tilde{y}_F$  und  $\tilde{y}_B$  sind die entsprechenden Bruchteile. Misst man  $\delta_A$  als Funktion der Alkoholkonzentration  $c_A$ , erhält man durch Extrapolation:

$$\lim_{c_A \rightarrow 0} \delta_M = \delta_F$$

da bei  $c_A = 0$   $\tilde{y}_B = 0$  und  $\tilde{y}_F = 1$  sein müssen. Mit der in Abschnitt 2.7.3 dargestellten Theorie der Kettenassoziation von Alkoholen kann  $\tilde{y}_F = 1 - \tilde{y}_B$  nach Gl. (2.85) und Gl. (2.87) berechnet werden:

$$\tilde{y}_F = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}{c_A} = \frac{\frac{c_1}{1 - K \cdot c_1}}{\frac{c_1}{(1 - K \cdot c_1)^2}} = (1 - K c_1) \quad (2.136)$$

Die Summen in Zähler und Nenner lassen sich leicht verstehen. Jedes Assoziat der Konzentration  $c_i$  enthält genau *eine* freie OH-Gruppe. Die Gesamtzahl aller OH-Gruppen ist identisch mit  $c_A$ , der Konzentration des Alkohols in der Mischung. Das Verhältnis von Zähler zu Nenner in Gl. (2.136) ist also gerade der Bruchteil  $\tilde{y}_F$  der freien OH-Gruppen in der Mischung. Im reinen Alkohol wird  $\tilde{y}_F = \tilde{y}_F^0$ ,  $c_1 = c_1^0$  und  $c_A = c_A^0$ . Mit diesen Bezeichnungen erhält man nun durch Einsetzen von  $\delta_B$  aus Gl. (2.134) in Gl. (2.135) mit  $\tilde{y}_F$  bzw.  $\tilde{y}_F^0$  aus Gl. (2.136):

$$\delta_A = \delta_0 \frac{c_1}{c_1^0} + \delta_F \left( 1 - \frac{c_1}{c_1^0} \right) \quad (2.137)$$

Nach Gl. (2.86) gilt für  $c_1$ :

$$c_1 = \frac{2Kc_A + 1 - \sqrt{4K \cdot c_A + 1}}{2K^2 \cdot c_A} \quad (2.138)$$

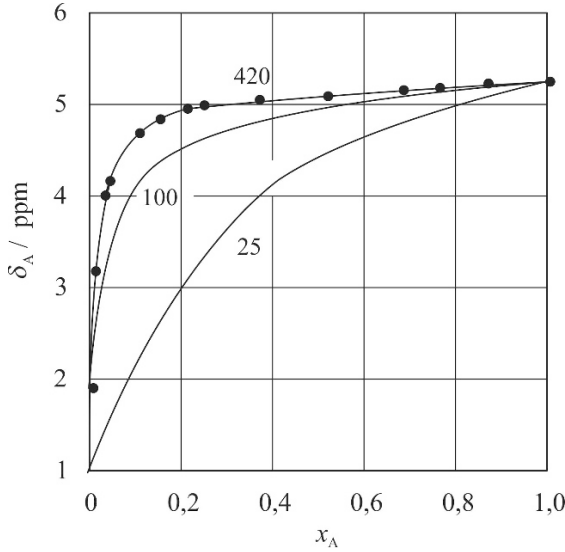
Entsprechendes gilt für  $c_1^0$ , wenn in Gl. (2.138) mit  $c_A^0$  statt  $c_A$  (Konzentration des reinen Alkohols) gerechnet wird.

Wir führen den Volumenbruch  $\Phi_A$  mit den Molvolumina  $\bar{V}_A$  für den Alkohol und  $\bar{V}_B$  für die inerte Komponente B ein:

$$\Phi_A = \frac{c_A}{c_A^0} = \frac{x_A \cdot \bar{V}_A}{x_A \cdot \bar{V}_A + (1 - x_A) \cdot \bar{V}_B} \quad \text{bzw.} \quad x_A = \frac{\Phi_A \cdot (\bar{V}_B / \bar{V}_A)}{\Phi_A \cdot (\bar{V}_B / \bar{V}_A) + (1 - \Phi_A)}$$

Nun lässt sich  $\delta_A$  als Funktion von  $\Phi_A$  bzw.  $x_A$  für  $\delta_A = \tilde{y}_F \cdot \delta_F + (1 - \tilde{y}_F) \cdot \delta_B$  berechnen, wenn man Gl. (2.134) für  $\delta_B$  einsetzt:

$$\delta_A = \tilde{y}_F \cdot \delta_F + \frac{(1 - \tilde{y}_F) \cdot (\delta_A^0 - \delta_F \cdot \tilde{y}_F^0)}{1 - \tilde{y}_F^0} \quad (2.139)$$



**Abb. 2.44**  $^1\text{H}$ -Protonensignalverschiebung  $\delta_M$  als Funktion des Molenbruches  $x_A$  für verschiedene Werte von  $(K \cdot c_A^0)$  und den Werten  $\delta_F = 1$  ppm und  $\delta_0 = 5, 25$  ppm. Beispiel: Ethanol + Cyclohexan bei 298 K. Die durchgezogenen Kurven wurden mit den angegebenen Werten für  $(K \cdot c_A^0)$  nach Gl. (2.137) mit  $c_{A1}/c_{A1}^0$  nach Gl. (2.139) berechnet. Die Experimente (●) werden mit  $(K \cdot c_A^0) = 420$  optimal beschrieben.

Gl. (2.136) entnimmt man  $\tilde{y}_F = 1 - K \cdot c_1$  bzw.  $\tilde{y}_F^0 = 1 - K \cdot c_1^0$ . Mit Hilfe von Gl. (2.138) erhält man die in Gl. (2.139) einzusetzenden Werte für  $\tilde{y}_F$  bzw.  $\tilde{y}_F^0$ :

$$\tilde{y}_F = \frac{\sqrt{4(K_A \cdot c_A^0) \cdot \Phi_A + 1} - 1}{2(K_A \cdot c_A^0) \cdot \Phi_A} \quad \text{bzw.} \quad \tilde{y}_F^0 = \frac{\sqrt{4(K_A \cdot c_A^0) + 1} - 1}{2(K_A \cdot c_A^0)} \quad (2.140)$$

Aus den experimentellen Daten (s. Abb. 2.44) erhält man für Ethanol als Beispiel  $\delta_A(x_A = 0) = \delta_F = 1,01$  und  $\delta_A(x_A = 1) = \delta_0^0 = 5,25$ . Gl. (2.139) lässt sich an die Experimente  $\delta_A(x_A)$  durch geeignete Wahl der Parameter  $(K_A \cdot c_A^0)$  anpassen. Der optimale Wert ist  $(K_A \cdot c_A^0) = 420$ . In Abb. 2.44 sind zum Vergleich auch andere Kurven mit  $(K_A \cdot c_A^0) = 100$  und  $(K_A \cdot c_A^0) = 25$  gezeigt, die alle deutlich flacher verlaufen.

Jetzt kommen wir zum Alkohol-NMR-Thermometer. Hier gilt im reinen Alkohol, wenn wir bedenken, dass  $\delta_B$  temperaturunabhängig ist und wir für Gl. (2.134)  $T = 298$  K wählen:

$$\delta_A^0(T) = \delta_F \cdot \tilde{y}_F^0(T) + \frac{(1 - \tilde{y}_F^0(T)) \cdot (\delta_A^0(298) - \delta_F \cdot \tilde{y}_F^0(298))}{1 - \tilde{y}_F^0(298)} \quad (2.141)$$

In Gl. (2.141) hängt  $\tilde{y}_F^0(T)$  über  $K$  von der Temperatur ab gemäß Gl. (2.140). Die Temperaturabhängigkeit von  $c_A^0 = V_A^{0-1} = \epsilon_A^0/M_A$  ist aus experimentellen Daten  $\varrho_A^0(T)$  bekannt. Es gilt nach der

van't Hoff'schen Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta h^*}{RT^2} \quad \text{bzw.} \quad K(T) = K(T_0) \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta h^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{mit} \quad T_0 = 298 \text{ K}$$

Hier ist  $\Delta h^*$  die Wasserstoffbrücken-Bindungsenthalpie. Wir setzen  $\Delta h^* = -27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

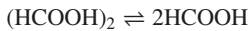
Tabelle 2.19 zeigt  $\delta_A^0$  als Funktion der Temperatur  $T$  für Ethanol berechnet nach Gl. (2.141) mit  $K(T_0) = K(298) = 420/c : A^0$ .

**Tab. 2.19** Berechnete chemische HNMR-Verschiebungen  $\delta$  für das Alkoholthermometer.

$T$	288	298	308	318	328	338	348	358	368	378	388
K	146	100	70,2	50,4	36,9	27,5	20,9	16,1	12,6	10,0	8,0
$\delta_0$	6,09	6,00	5,90	5,80	5,69	5,57	5,44	5,31	5,17	5,03	4,89

## 2.9.24 Dissoziation der Ameisensäure im gesättigten Dampf

Die Dampfdruckkurve der Ameisensäure wird wesentlich durch das temperaturabhängige Dissoziationsgleichgewicht



bestimmt. Das gilt für die flüssige wie die dampfförmige Phase. Wir wollen hier den Dissoziationsgrad der Ameisensäure in der Dampfphase als Funktion der Temperatur bzw. des Sättigungsdampfdruckes berechnen.

Die experimentellen Daten der Dampfdruckkurve lassen sich im Bereich von  $-5^\circ\text{C}$  bis  $110^\circ\text{C}$  sehr gut durch folgende Gleichung beschreiben (D. Ambrose and N. B. Ghiassee, J. Chem. Thermodyn. 19, 500 - 519 (1987)):

$$\ln(p_{\text{sat}}/\text{kPa}) = A + B/(T + C) \quad (2.142)$$

mit  $A = 15,4056$ ,  $B = -3894,764$ ,  $C = -13,0/\text{K}$ . Für die Gasphase entnimmt man Anhang A, Tabelle A.4 die thermodynamischen Standardbildungsgrößen für die monomere (Index m) bzw. dimere (Index d) Ameisensäure in der Gasphase:

$$\Delta^f \overline{H}_m^0(298) = -362,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta^f \overline{G}_m^0(298) = -335,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta^f \overline{H}_d^0(298) = -785,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta^f \overline{G}_d^0(298) = -685,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Damit lässt sich die Dissoziationskonstante  $K_p$  berechnen ( $x_m$  ist der Molenbruch des Monomeren in der Dampfphase):

$$K_p = \frac{p_m^2}{p_d} = p_{\text{sat}} \cdot \frac{x_m^2}{1 - x_m} = \exp \left[ -\frac{\Delta_R \overline{G}}{RT} \right] = \exp \left[ -\frac{2\Delta^f \overline{G}_m^0(T) - \Delta^f \overline{G}_d^0(T)}{RT} \cdot 10^3 \right] \quad (2.143)$$

**Tab. 2.20** Experimentelle Dampfdrücke  $p_{\text{sat}}$  von Ameisensäure und ihre dissoziativen Eigenschaften (s. Text)

$T/K$	273	298	313	333	353	373	383
$p_{\text{sat}}/\text{bar}$	0,0153	0,0570	0,113	0,254	0,520	0,982	1,315
$K_p(T) \cdot 10^3$	0,399	3,675	11,75	47,00	160,7	481,6	798,6
$x_m$	$4,17 \cdot 10^{-3}$	0,0364	0,0682	0,143	0,275	0,490	0,640
$\alpha_{\text{Diss}}$	$2,09 \cdot 10^{-3}$	0,0185	0,0353	0,0770	0,159	0,325	0,470

$p_{\text{sat}}$  ist dabei in bar einzusetzen.

Mit  $\Delta^f \bar{G}_i^0(T) \cong \Delta^f \bar{H}^0(298) - T \cdot \left( \Delta^f \bar{H}^0(298) - \Delta^f \bar{G}^0(298) \right)$  erhält man mit den angegebenen Daten:

$$\Delta^f \bar{G}_m^0(T) = -362,63 - T(-362,63 + 335,72)/298 = -362,63 + T \cdot 0,090302 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta^f \bar{G}_d^0(T) = -785,34 - T(-785,34 + 685,34)/298 = -785,34 + T \cdot 0,33557 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und somit für  $K_p$ :

$$K_p = \exp \left[ -\frac{60,08 - 0,1550 \cdot T}{RT} \cdot 10^3 \right] = \exp \left[ -\frac{7226}{T} + 18,642 \right]$$

Aus der quadratischen Gleichung nach Gl. (2.143)

$$x_m^2 + x_m \cdot \frac{K_p(T)}{p_{\text{sat}}(T)} - \frac{K_p(T)}{p_{\text{sat}}(T)} = 0$$

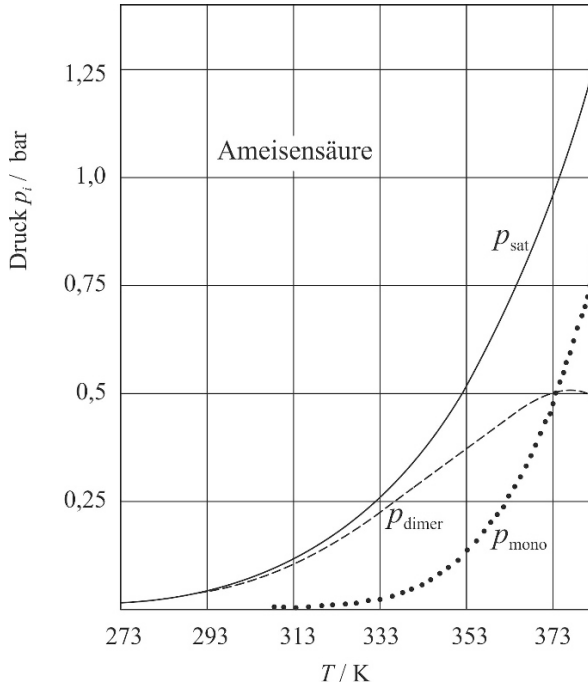
ergibt sich die Lösung für  $x_m(T)$ :

$$x_m(T) = -\frac{K_p(T)}{2p_{\text{sat}}(T)} + \sqrt{\left( \frac{K_p(T)}{2p_{\text{sat}}(T)} \right)^2 + \frac{K_p(T)}{p_{\text{sat}}(T)}}$$

$p_{\text{sat}}(T)$  wird nach Gl. (2.142) in bar berechnet. Damit erhalten wir die Ergebnisse in Tabelle 2.20, wo noch zusätzlich der Dissoziationsgrad  $\alpha_{\text{Diss}} = p_m/(p_m + 2p_d) = x_m/(2 - x_m)$  angegeben ist.

Man sieht, dass bei 273 K im Dampf ca. 0,2 % der Ameisensäure in dissoziierter Form, also monomerer, vorliegen, während es bei 383 K schon 47 % sind.

Abb. 2.45 zeigt die Dampfdruckkurve der Ameisensäure  $p_{\text{sat}}(T)$  sowie die Partialdrücke  $p_m$  und  $p_d = p_{\text{sat}} - p_m$ . Bis ca. 373 K ist  $p_d > p_m$ , ab 373 K ist  $p_m > p_d$ .  $p_d$  durchläuft bei ca. 376 K ein Maximum.



**Abb. 2.45** Dampfdruck der Ameisensäure  $p_{\text{sat}}$  und die Partialdrücke der monomeren Säure  $p_{\text{monomer}} = p_{\text{sat}} \cdot x_m$  und der dimeren Form  $p_{\text{dimer}} = p_{\text{sat}}(1 - x_m)$ .

## 2.10 Übungsaufgaben zu Kapitel 2

### 2.10.1 Die Reaktion $\text{SF}_6 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3 + 6 \text{HF}$

Die Hydrolyse von  $\text{SF}_6$  zu  $\text{SO}_3$  und  $\text{HF}$  ist noch nie beobachtet worden. Die Mischung  $\text{SF}_6 + \text{H}_2\text{O}$ -Dampf ist chemisch völlig stabil. Zeigen Sie, dass dies lediglich an der starken kinetischen Hemmung der Reaktion liegt, da thermodynamisch gesehen die Reaktion vollständig zu  $\text{SO}_3 + 6\text{HF}$  ablaufen müsste.

*Lösung:*

Wir haben die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}(298)$  der Reaktion aus den freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta^f \bar{G}(298)$  zu berechnen. Ist  $\Delta^f \bar{G}(298)$  deutlich negativ, läuft die Reaktion thermodynamisch betrachtet vollständig nach rechts ab. Die Werte von  $\Delta^f \bar{G}(298)$  entnehmen wir Tabelle A.3 in Anhang A.3.

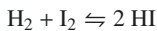
$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G}(298) &= \Delta^f \bar{G}_{\text{SO}_3}(298) + 6\Delta^f \bar{G}_{\text{HF}}(298) - \Delta^f \bar{G}_{\text{SF}_6}(298) - 3\Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(298) \\ &= -371,07 - 6 \cdot 274,64 + 1116,99 + 3 \cdot 228,6 = -216,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Wenn wir  $\text{H}_2\text{O}$  als flüssiges Wasser (bei 1 bar) behandeln mit  $\Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(298) = -237,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ergibt sich für  $\Delta_R \bar{G}(298) = -216,12 + 25,77 = -190,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta_R \bar{G}(298)$  ist also in jedem Fall stark negativ, das Reaktionsgleichgewicht liegt praktisch vollständig auf der Seite von  $\text{SO}_3 + 6\text{HF}$ .

### 2.10.2 Bestimmung von $K_p$ und $\Delta_R \bar{G}^0$ für $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ aus Messdaten

Benutzen Sie die in Tabelle 2.21 angegebenen Partialdruckdaten zweiter Messreihen bei 731 K, um die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  und die molare freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}^0$  bei dieser Temperatur für die Gasreaktion



zu berechnen.

**Tab. 2.21** Messdaten zur HI-Bildungsreaktion

	$p(\text{H}_2)/\text{bar}$	$p(\text{I}_2)/\text{bar}$	$p(\text{HI})/\text{bar}$
Reihe 1	0,27618	0,06438	0,9387
Reihe 2	0,10027	0,10306	0,7176

Rechnen Sie mit dem sich aus beiden Versuchsreihen ergebenden Mittelwert von  $K_p$ .

*Lösung:*

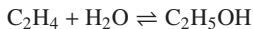
Mit  $K_p = p_{\text{HI}}^2 / (p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2})$  ergibt

Reihe 1 für  $K_p = 49,56$  und Reihe 2 für  $K_p = 49,83$ .

Also ist  $\bar{K}_p = 49,7$  und  $\Delta_R \bar{G}^0 = -R \cdot 731 \cdot \ln 49,7 = -23,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2.10.3 Reaktive Mischungszusammensetzung bei der Ethanol-Synthese aus Ethylen und Wasser

Ethanol kann man mit einem geeigneten heterogenen Katalysator aus Ethen und  $\text{H}_2\text{O}$  herstellen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein:



Die Reaktion läuft in der Gasphase ab.

Berechnen Sie unter der Annahme, dass man vor Einstellung des Gleichgewichtes von einer äquimolaren Mischung aus  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ausgeht, bei 298 K die Molenbrüche  $x_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $x_{\text{EtOH}}$  im Gleichgewicht bei

- a) 1 bar   b) 2,5 bar.

Nehmen Sie an, dass das ideale Gasgesetz gültig ist.

*Lösung:*

Wir berechnen  $\Delta_R \bar{G}(298)$  mit den Werten für  $\Delta_f \bar{G}^0(298)$  aus Anhang A.3:

$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = -168,62 + 228,6 - 68,12 = -8,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das ergibt mit  $T = 298 \text{ K}$ :

$$K_p = e^{-\Delta_R \bar{G}^0/RT} = 26,716 \text{ bar}^{-1}$$

$$K_p = \frac{1-2y}{y^2} \cdot \frac{1}{p}; \quad y = \text{Molenbruch Ethylen oder } \text{H}_2\text{O}$$

$$(K \cdot p) \cdot y^2 + 2y - 1 = 0$$

$$y = -\frac{1}{K_p \cdot p} + \sqrt{\left(\frac{1}{K_p \cdot p}\right)^2 + \frac{1}{K_p \cdot p}}$$

a)  $p = 1 \text{ bar}$ :

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,1596, \quad y_{\text{EtOH}} = 0,6808$$

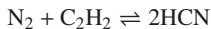
b)  $p = 2,5 \text{ bar}$ :

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,108, \quad y_{\text{EtOH}} = 0,784$$

Die Druckerhöhung verbessert die Ausbeute an Ethanol.

### 2.10.4 Synthesegleichgewicht von HCN aus $\text{N}_2$ und $\text{C}_2\text{H}_2$ unter idealen und realen Bedingungen

Wir wollen wissen, ob sich Blausäuregas aus Stickstoff und Azetylen bei höheren Temperaturen herstellen lässt entsprechend der Gleichung



vorausgesetzt, ein geeigneter Katalysator ist vorhanden.

- Berechnen Sie die freie Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R \bar{G}^0$  bei 1000 K und 400 bar nach Gl. (2.24) unter Nutzung der Tabellenwerte in Anhang A.2 und A.3. Welchen Wert hat  $K_p^{\text{id}}$  bei 1000 K?
- Berechnen Sie ausgehend von  $n_{\text{HCN}}^0 = 0$ ,  $n_{\text{N}_2}^0 = 1$  für  $\text{N}_2$  und  $n_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 = 1$  für  $\text{C}_2\text{H}_2$  die Molenbrüche  $y_{\text{N}_2}$ ,  $y_{\text{C}_2\text{H}_2}$  und  $y_{\text{HCN}}$  bei 1000 K im chemischen Gleichgewicht für den Fall, dass das ideale Gasgesetz gültig ist.

- c) Berechnen Sie auch  $y_{N_2}$ ,  $y_{C_2H_4}$  und  $y_{HCN}$  im chemischen Gleichgewicht bei 1000 K und  $p = 400$  bar mit den Ausgangswerten  $n_{N_2}^0 = n_{C_2H_2}^0 = 1$ ,  $n_{HCN}^0 = 0$  unter Berücksichtigung von Fugazitäten. Verwenden Sie Fugazitäten aus der Zustandsgleichung für reale Gase bis zum 2. Virialkoeffizienten nach der v. d. Waals-Gleichung. Beachten Sie dabei das Resultat der Aufgabe 1.20.7 und die Mischungsregel für  $a_M$  mit  $a_{ij} = \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}}$ . Die v. d. Waals-Parameter  $b_i$  und  $a_i$  sind nach der v. d. Waals-Theorie aus kritischen Größen zu berechnen mit Hilfe der Daten in Anhang A.1.

Lösung:

a)

$$\Delta_R \bar{G}^0(298) = 2\Delta_f \bar{G}_{HCN}^0(298) - \Delta_f \bar{G}_{N_2}^0(298) - \Delta_f \bar{G}_{C_2H_2}^0(298)$$

$$= 2 \cdot 124,71 - 0 - 209,2 = 40,22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{H}^0(298) = 2\Delta_f \bar{H}_{HCN}^0(298) - \Delta_f \bar{H}_{N_2}^0(298) - \Delta_f \bar{H}_{C_2H_2}^0(298)$$

$$= 2 \cdot 135,14 - 0 - 226,73 = 43,55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{G}^0(1000) = 43,55 \cdot 10^3 + \int_{298}^{1000} \left( 2\bar{C}_{p,HCN}^0 - \bar{C}_{p,N_2}^0 - \bar{C}_{p,C_2H_2}^0 \right) dT$$

$$- 1000 \int_{298}^{1000} \frac{2\bar{C}_{p,HCN}^0 - \bar{C}_{p,N_2}^0 - \bar{C}_{p,C_2H_2}^0}{T} dT$$

$$- \frac{1000}{298} (43,55 - 40,22) \cdot 10^3$$

Es gilt:

$$\bar{C}_{p0,HCN}(T) = 24,995 + 42,710 \cdot 10^{-3} \cdot T - 18,062 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\bar{C}_{p0,N_2}(T) = 27,296 + 7,230 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,004 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\bar{C}_{p0,C_2H_2}(T) = 34,643 + 43,936 \cdot 10^{-3} \cdot T - 11,062 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Einsetzen der Molwärmen und Integration ergibt:

$$\Delta_R \bar{G}^0(1000) = 26960 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, K_p^{\text{id}}(1000) = \exp \left[ -\Delta_R \bar{G}^0 / R \cdot 1000 \right] = 0,03906$$

- b) Es gilt  $K_p^{\text{id}}(1000\text{K}) = \exp[-\Delta_R \bar{G}^0 / RT] = 0,03906$ . Wir wenden die Methode der Reaktionslaufzahl an ( $\nu_{N_2} = -1$ ,  $\nu_{C_2H_2} = -1$ ,  $\nu_{HCN} = 2$ ):

$$n_{N_2} = 1 - \xi, n_{C_2H_2} = 1 - \xi, n_{HCN} = 2\xi$$

Damit ergibt sich für die Molenbrüche:

$$y_{C_2H_2} = y_{N_2} = \frac{1 - \xi_e}{2\xi_e + 2(1 - \xi_e)} = \frac{1}{2}(1 - \xi_e)$$

$$y_{HCN} = \frac{2\xi_e}{2\xi_e + 2(1 - \xi_e)} = \xi_e$$



Für  $K_p^{\text{id}}$  gilt:

$$K_p^{\text{id}} = \frac{y_{\text{HCN}}^2}{y_{\text{N}_2} \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_2}} = \frac{4\xi_e^2}{(1 - \xi_e)^2}$$

Aufgelöst nach  $\xi_e$ :

$$\xi_e = \frac{\sqrt{K_p^{\text{id}}/4}}{2 + \sqrt{K_p^{\text{id}}/4}} = 0,04708$$

Damit ergibt sich für die Molenbrüche im Gleichgewicht:

$$y_{\text{N}_2} = y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,47645, \quad y_{\text{HCN}} = 0,0471$$

Die Ausbeute an HCN ist also bescheiden. Die Zusammensetzung ist unabhängig vom Druck  $p$ .

c) Mit Hilfe der Lösung von Aufgabe 1.20.7 erhält man mit  $a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j}$ :

$$RT \ln \varphi_i = p \left[ b_i - \frac{2}{RT} \sqrt{a_i} \sum_{j=1}^{k=3} x_j \sqrt{a_j} + \frac{1}{RT} \left( \sum_{j=1}^{k=3} x_j \sqrt{a_j} \right)^2 \right]$$

wobei  $j = \text{N}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{HCN}$  gilt.

Für  $b_i$  und  $a_i$  ergibt sich (s. Tabelle A.1 und Abschnitt 1.6):

	$T_c/\text{K}$	$p_c/\text{bar}$	$b/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$a/\text{J} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$
$\text{N}_2$	126,2	33,90	$3,87 \cdot 10^{-5}$	0,1370
$\text{C}_2\text{H}_2$	308,6	62,15	$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,4469
$\text{HCN}$	456,8	53,90	$8,81 \cdot 10^{-5}$	1,1291

Berechnet man  $RT \ln \varphi_i$  nach der Formel für die angegebenen Parameter  $a$  und  $b$ , ergibt sich:

$$RT \ln \varphi_i = p \left[ B \cdot 10^{-5} - \frac{A}{T} (x_{\text{N}_2} \cdot 0,370 + x_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot 0,670 + x_{\text{HCN}} \cdot 1,063) + \frac{0,12027}{T} (x_{\text{N}_2} \cdot 0,370 + x_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot 0,670 + x_{\text{HCN}} \cdot 1,063)^2 \right]$$

Mit den Größen  $A$  und  $B$ :

	$A/\text{m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	$B/\text{m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2$	0,089	$3,87 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_2$	0,1608	$5,16 \cdot 10^{-5}$
$\text{HCN}$	0,2556	$8,81 \cdot 10^{-5}$

Hier ist die Zusammensetzung nicht mehr unabhängig vom Druck. Um das Problem zu lösen, wenden wir ein iteratives Verfahren an.

Mit  $p = 400 \cdot 10^5$  Pa und  $T = 1000$  K berechnet man (s. Gl. 2.30):

$$0,03906 \cdot \frac{\varphi_{\text{N}_2} \cdot \varphi_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\varphi_{\text{HCN}}^2} = K_p^{\text{id}} \cdot K_\varphi = K_p^{\text{real}}$$

und darum einen neuen Wert für  $\xi_e$ :

$$\xi_e = \frac{\sqrt{(K_p^{\text{id}} \cdot K_\varphi)/4}}{2 + \sqrt{(K_p^{\text{id}} \cdot K_\varphi)/4}}$$

und neue Molenbrüche  $y_{\text{N}_2}$ ,  $y_{\text{C}_2\text{H}_2}$  und  $y_{\text{HCN}}$ .

Mit den neuen Molenbrüchen berechnet man in zweiter Näherung  $\varphi_{\text{N}_2}$ ,  $\varphi_{\text{C}_2\text{H}_2}$  und  $\varphi_{\text{HCN}}$  und erneut  $\xi_e$ . Diese iterative Prozedur wird solange wiederholt, bis  $K_p^{\text{id}} \cdot K_\varphi$  und damit alle  $y_i$  und alle  $\varphi_i$  konstant bleiben (3 Iterationsschritte genügen in diesem Fall). Das Resultat ist:

$$K_p^{\text{id}} \cdot K_\varphi = 0,03906 \cdot \frac{1,133 \cdot 0,998}{(0,9270)^2} = 0,0514$$

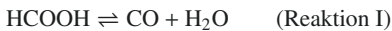
Daraus ergibt sich (Werte für ideale Gasmischung in Klammern):

$$\xi_e = 0,0541 \ (0,04708), \quad y_{\text{N}_2} = y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 0,4713 \ (0,47645), \quad y_{\text{HCN}} = 0,0541 \ (0,0479)$$

Die Ausbeute an HCN bei 1000 K und 400 bar erhöht sich bei Berücksichtigung der Realität der Gasmischung nur geringfügig von  $y_{\text{HCN}} = 0,0471$  nach 0,0541.

### 2.10.5 Chemischer Zerfall von Ameisensäure

Flüssige oder gelöste Ameisensäure  $\text{HCOOH}$  kann auf zwei Arten zerfallen:



Es handelt sich also um zwei konkurrierende Gleichgewichtsreaktionen, die bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren zu einer gasförmigen Gleichgewichtsmischung von  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  führen. Das System gilt als mögliche Quelle der  $\text{H}_2$ -Gewinnung aus nicht-fossilen, pflanzlichen Stoffen.

- Berechnen Sie bei 1 bar und 298 K die Zusammensetzung der gasförmigen Mischung ausgehend von reiner Ameisensäure.
- Überprüfen Sie, ob reine flüssige Ameisensäure in diesem Gleichgewicht vorliegen kann. *Angabe:* der Dampfdruck von  $\text{HCOOH}$  beträgt bei 298 K 0,057 bar. *Hinweis:* Gehen Sie aus von der Annahme, dass die Ameisensäure in der Gasmischung als monomere Spezies vorliegt und machen Sie von den Daten in Anhang A.3 Gebrauch. *Bemerkung:* Die Tatsache, dass auch dimere Ameisensäure in der Gasphase vorliegt, macht für die Berechnungen keinen Unterschied aus. Warum?

Lösung:

- a) Wir berechnen aus den Daten der nachfolgenden Tabellenwerte für  $\Delta^f \bar{G}^0(298)$  aus Anhang A.3 die freien Reaktionsenthalpien  $\Delta_R \bar{G}$  (I) und  $\Delta_R \bar{G}$  (II).

$\Delta^f \bar{G}(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 335,72	- 137,16	- 228,6	- 394,4	0
Moleküle	HCOOH	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>

$$\Delta_R \bar{G}_I = \Delta^f \bar{G}_{\text{CO}}(298) + \Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(298) - \Delta^f \bar{G}_{\text{HCOOH}}(298) = -30,04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \bar{G}_{II} = \Delta^f \bar{G}_{\text{CO}_2}(298) + \Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2}(298) - \Delta^f \bar{G}_{\text{HCOOH}}(298) = -58,68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstanten mit dem Druck  $p$  in bar:

$$K_I = e^{-\Delta_R \bar{G}_I / R \cdot 298} = 1,842 \cdot 10^5 \text{ bar} = \frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{HCOOH}}} \cdot p$$

$$K_{II} = e^{-\Delta_R \bar{G}_{II} / R \cdot 298} = 1,929 \cdot 10^{10} \text{ bar} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{HCOOH}}} \cdot p$$

Die Zusammensetzung der gasförmigen Mischung berechnet sich folgendermaßen. Es gelten zunächst folgende Beziehungen für die Molenbrüche:

$$x_{\text{CO}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{und} \quad x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2}$$

Aus den Gleichungen für  $K_I$  und  $K_{II}$  folgt:

$$\frac{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}} = \frac{K_I}{K_{II}} \quad \text{und somit} \quad \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} = \sqrt{\frac{K_I}{K_{II}}} = k = 3,09 \cdot 10^{-3}$$

Mit der Bilanz:

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{HCOOH}} = 1$$

ergibt sich nach Einsetzen in die obige Beziehung bei 1 bar:

$$2x_{\text{H}_2}(1 + k) = 1 - x_{\text{HCOOH}} = 1 - x_{\text{H}_2}^2 / K_{II} \approx 1,$$

da  $x_{\text{H}_2}^2 / K_{II} < 10^{-10}$ . Somit erhält man:

$$x_{\text{H}_2} \cong x_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + k} = 0,498 \quad \text{und} \quad x_{\text{CO}} \cong x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \frac{1}{1 + k} = 0,002$$

Es wird also im Gleichgewicht bevorzugt H<sub>2</sub> gebildet und fast kein CO. Das macht das System interessant für H<sub>2</sub>-Produktion, wenn es gelingt, HCOOH aus biogenom Material zu gewinnen. Kürzlich wurde ein Katalysator gefunden (ein Eisenkomplex in Propylencarbonat bzw. THF als Lösemittel), der die erhaltenen Ergebnisse bestätigt (s. A. Boddien et al., Science 333, 1733 (2011)). Der Katalysator bewirkt eine fast reine Entstehung von H<sub>2</sub>, der Anteil von CO beträgt 0,09 %. Wir schätzen noch den Wert von  $x_{\text{HCOOH}}$  ab:

$$x_{\text{HCOOH}} \approx x_{\text{H}_2}^2 / K_{II} = (0,498)^2 \cdot 10^{-10} / 1,929 = 1,28 \cdot 10^{-11}$$

Das ist völlig vernachlässigbar. Die Zerfallsreaktion der Ameisensäure liegt völlig auf der Produktseite der Reaktionen I und II.

- b) Der Dampfdruck von Ameisensäure beträgt bei 298 K 0,057 bar, das sind 9 Größenordnungen mehr als  $1,28 \cdot 10^{-11}$  bar. Flüssige Ameisensäure oder auch Ameisensäure in einem Lösemittel kann unter Gleichgewichtsbedingungen bei 298 K und 1 bar Gesamtdruck nicht vorliegen. Ob Ameisensäure als Dampf monomer oder dimer ist, spielt keine Rolle, da in  $K_I/K_{II}$  der Wert von  $\Delta^f \bar{G}$  für Ameisensäure gar nicht mehr auftaucht.

### 2.10.6 Druckabhängigkeit und Reaktionsvolumen des Assoziationsgleichgewichtes von Dinitrophenol und Triethylamin in Chlorbenzol als Lösemittel

Im Abschnitt 2.5 wurde bei 298,15 K das Gleichgewicht  $\text{DNP} + \text{TEA} \rightleftharpoons [\text{DNP} \cdot \text{TEA}]$  in Lösung von Chlorbenzol untersucht. Messungen von  $K_c(298 \text{ K})$  bei verschiedenen Drücken ergeben folgende Werte (extrapoliert auf unendliche Verdünnung):

$K_c(298)/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$1,445 \cdot 10^7$	$1,545 \cdot 10^7$	$1,77 \cdot 10^7$	$2,14 \cdot 10^7$
$p/\text{bar}$	1	200	600	1200

Ferner wurden bei 1 bar die molaren Exzessvolumina  $\bar{V}^E$  von DNP + Chlorbenzol und TEA + Chlorbenzol gemessen:

$$\bar{V}^E = a \cdot x_{\text{Chl}}(1 - x_{\text{Chl}})$$

mit  $a = 2,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  für DNP + Chlorbenzol und  $a = 3,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  für TEA + Chlorbenzol. Weitere Angaben: die Kompressibilität von Chlorbenzol beträgt  $\kappa_T = 7,12 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ . Die Dichte von DNP ist  $1,69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , die von TEA ist  $0,728 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

Berechnen Sie das partielle molare Volumen  $\bar{V}_{[\text{DNP} \cdot \text{TEA}]}^\infty$  des Komplexes  $[\text{DNP} \cdot \text{TEA}]$ .

*Lösung:*

Berechnung von  $\bar{V}_i^\infty$  von DNP und TEA:

$$\bar{V}_i = \bar{V}^E - \left( \frac{\partial \bar{V}^E}{\partial x_{\text{Chl}}} \right) \cdot x_{\text{Chl}} + \bar{V}_i^0 = a x_{\text{Chl}}^2 + \bar{V}_i^0 \quad \text{bzw.} \quad \bar{V}_i^\infty = \bar{V}_i^0 + a$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{\text{DNP}}^\infty &= a_{\text{DNP}} + \frac{M_{\text{DNP}}}{\varrho_{\text{DNP}}} = 139,23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,392 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \bar{V}_{\text{TEA}}^\infty &= a_{\text{TEA}} + \frac{M_{\text{TEA}}}{\varrho_{\text{DNP}}} = 141,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 1,411 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Aus den Daten der Tabelle ergibt sich als Mittelwert:

$$\left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial p} \right)_T = 3,32 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$$

und damit für das Reaktionsvolumen:

$$\Delta_R \bar{V}^\infty = RT \cdot \kappa_{T,a-\text{Benzol}} - RT \cdot \left( \frac{\partial \ln K_c}{\partial p} \right)_{298, x_{\text{Chl}}=1} = -6,46 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Damit ergibt sich:

$$\bar{V}_{\text{DNP,TEA}}^\infty = \Delta_R \bar{V}^\infty + \bar{V}_{\text{DNP}}^\infty + \bar{V}_{\text{TEA}}^\infty = (-6,46 + 139,23 + 141,1) \cdot 10^{-6} = 2,738 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\bar{V}_{\text{DNP,TEA}}^\infty$  ist geringfügig kleiner als die Summe von  $\bar{V}_{\text{DNP}}^\infty + \bar{V}_{\text{TEA}}^\infty$ .

### 2.10.7 Chemische Gleichgewichtszusammensetzung der 4 Isomere von $\text{C}_8\text{H}_{10}$ in der Dampfphase

Berechnen Sie die chemische Gleichgewichtszusammensetzung der 4 Isomere Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol und p-Xylol in der Dampfphase über der flüssigen Gleichgewichtsmischung bei 298,15 K. Geben Sie den Gesamtdruck  $p$  an. Gehen Sie von den in Abschnitt 2.7.1, Tabelle 2.3 erhaltenen Ergebnissen aus und nehmen Sie ideale Verhältnisse für die Dampfphase an.

*Lösung:*

Es gilt für die Dampfphase:

$$p = p_{\text{EB}}^{\text{sat}} \cdot x_{\text{EB}} + p_{\text{o-X}}^{\text{sat}} \cdot x_{\text{o-X}} + p_{\text{m-X}}^{\text{sat}} \cdot x_{\text{m-X}} + p_{\text{p-X}}^{\text{sat}} \cdot x_{\text{p-X}}$$

Ferner gilt für die Molenbrüche  $y_i$  in der Dampfphase:

$$y_i = x_i \cdot p_i^{\text{sat}} / p$$

Die Molenbrüche  $x_i$  sind bekannt, aber die Sättigungsdampfdrücke müssen noch berechnet werden. Dazu benötigen wir die freien Standardbildungsenthalpien aller 4 Isomere bei 298 K im flüssigen und im gasförmigen Zustand. Der Sättigungsdampfdruck ergibt sich aus der Gleichheit der freien Enthalpien, wenn Sättigungsgleichgewicht herrschen soll:

$$\Delta^f \bar{G}^0(298, 1 \text{ bar})(\text{flüssig}) = \Delta^f \bar{G}^0(298, 1 \text{ bar})(\text{gas}) + RT \ln p^{\text{sat}}$$

Die entsprechenden Daten entnimmt man der Tabelle A.4 im Anhang A (alle Zahlen in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Sie sind zusammen mit den daraus berechneten Dampfdrücken  $p_{\text{sat}}$  sowie den Gleichgewichtsmolenbrüchen  $x_i$  der flüssigen Phase aus Tabelle 2.3 in der folgenden Tabelle angegeben.

$\Delta^f \bar{G}^0(298)(\text{Flüssig})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	119,70	110,33	107,65	110,08
$\Delta^f \bar{G}^0(298)(\text{Gas})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	130,58	122,09	118,67	121,13
$p_{\text{sat}}/\text{bar}$	0,01241	0,00870	0,01173	0,01159
Molenbruch $x_i$ (Tab. 2.3)	$4,49 \cdot 10^{-3}$	0,19691	0,58079	0,21781
Substanz	Ethylbenzol	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol

Die Ergebnisse für den Dampfdruck  $p$  der Mischung folgen dann aus obiger Gleichung und der Gesamtdruck  $p$  ergibt sich zu

$$p = 0,01241 \cdot 4,49 \cdot 10^{-3} + 0,00870 \cdot 0,19691 \\ + 0,01173 \cdot 0,58079 + 0,01159 \cdot 0,21781 = 0,011106 \text{ bar}$$

Für die Molenbrüche  $y_i$  der Dampfphase erhält man damit:

$$y_{\text{EB}} = 5,02 \cdot 10^{-3}, \quad y_{\text{o-X}} = 0,1542, \quad y_{\text{m-X}} = 0,6134 \quad \text{und} \quad y_{\text{p-X}} = 0,2273$$

Die Molenbrüche  $y_i$  sind nicht wesentlich verschieden von denen in der flüssigen Phase.

### 2.10.8 Mittlere Kettenlänge von Benzylalkohol in Nitrobenzol aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung

Es wurden folgende Daten der Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_{S2}$  von Benzylalkohol (1) in Nitrobenzol (2) gemessen.

$g/100g$ Nitrobenzol	1,577	2,694	4,120	5,762	7,396
$\Delta T_{S2}/K$	0,46	0,75	1,08	1,40	1,68

Berechnen Sie daraus die mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  von Benzylalkohol und die Kettenassoziationskonstante  $K_C$ .

Angaben: Schmelztemperatur von Nitrobenzol  $T_{S2} = 278,85 \text{ K}$ . Molare Schmelzenthalpie  $\Delta \bar{H}_{S2} = 11,572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Molmasse:  $123,11 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Lösung:

Nach Gl. (1.136) gilt:

$$M_1 = \frac{m_1}{m_2} \cdot M_2 \cdot \frac{RT_{S2}^2}{\Delta \bar{H}_{S2}} \cdot \frac{1}{\Delta T_{S2}}$$

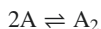
Einsetzen der Tabellenwerte ergibt mit  $m_2 = 100 \text{ g}$  und  $M_{\text{Benzylalkohol}} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ :

$M_1$	235	247	262	283	303
$\Delta T_{S2}$	0,46	0,75	1,08	1,40	1,68
$M_1/108 = \langle i \rangle$	2,16	2,27	2,43	2,62	2,80

Die mittlere Kettenlänge  $\langle i \rangle$  steigt mit der Konzentration an (s. Abb. 2.14).

### 2.10.9 Verteilungsgleichgewicht eines assoziierenden Stoffes zwischen 2 flüssigen Phasen

Eine schwache organische Säure A verteilt sich zwischen einer organischen Phase und Wasser. Beide Flüssigkeiten sind nicht mischbar. Die Säure assoziiert in der organischen Phase entsprechend



$c_{TA}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	0,0075	0,005
$10^3 \cdot c'_A/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2,604	2,174	1,667	1,030	0,5102	0,4028	0,2847

$c_{TA}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,0025	0,001
$10^3 \cdot c'_A/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0,1527	0,0642

In der wässrigen Phase findet keine Assoziation und nur vernachlässigbare Dissoziation statt. Durch spektroskopische Messungen von A in der organischen Phase konnte die Assoziationskonstante

$$K_c = \frac{c_A}{c_{A_2}^2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ermittelt werden. Bestimmen Sie den Nernst'schen Verteilungskoeffizienten der Säure

$$K_N = \frac{c_A}{c'_A}$$

mit der molaren Konzentration  $c_A$  in der organischen Phase und  $c'_A$  in der wässrigen Phase für die monomeren Säuremoleküle aus folgenden Messergebnissen der totalen Konzentration  $c_{TA}$  von A in der organischen Phase und  $c'_A$  in der wässrigen Phasen.

*Lösung:*

Es gilt in der organischen Phase die Bilanz:

$$c_{TA} = c_A + 2 \cdot c_{A_2}$$

Daraus folgt mit  $c_A = K_c \cdot c_{A_2}^2$  die quadratische Gleichung:

$$c_A^2 + \frac{K_c}{2} c_A - \frac{K_c}{2} \cdot c_{TA} = 0$$

mit der Lösung:

$$c_A = \frac{K_c}{4} \left( \sqrt{1 + \frac{8c_{TA}}{K_c}} - 1 \right) \quad (2.144)$$

Der scheinbare, d. h. messbare Verteilungskoeffizient  $D$  ist folgendermaßen definiert:

$$D = \frac{c_{TA}}{c'_A} = \frac{c_A + 2 \cdot c_{A_2}^2/K_c}{c'_A}$$

$D$  ist also verknüpft mit dem gesuchten, wahren Verteilungskoeffizienten  $K_N$ :

$$D = K_N + 2 \frac{K_N}{K_c} c_A$$

Daraus folgt:

$$K_N = \frac{D}{1 + 2c_A/K_c}$$

Für  $K_c \rightarrow \infty$  wird  $D = K_N$ , dann sind in beiden Phasen nur monomere Säuremoleküle vorhanden. Wir berechnen nun  $D$  aus den Werten der Messtabelle und  $c_A$  aus Gl. (2.144). Daraus ergeben sich Werte für  $K_N$  bei verschiedener Konzentration  $c_{TA}$  mit  $K_c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $c_{TA}$  und  $c_A$  in  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

$c_{TA}$	0,1	0,075	0,05	0,025	0,01	0,0075
$D$	38,4	34,5	30,0	24,27	19,60	18,62
$c_A$	0,0390	0,0326	0,025	0,0155	0,00766	0,00604
$K_N$	15,00	14,97	15,00	14,98	15,00	15,00

$c_{TA}$	0,005	0,0025	0,001
$D$	17,56	16,37	15,58
$c_A$	0,00427	0,00229	0,000963
$K_N$	15,00	15,00	15,00

Es ergibt sich für den wahren Verteilungskoeffizienten

$$K_N = \frac{c_A}{c'_A} = 15,$$

also ein Wert, der unabhängig vom messbaren Konzentrationsverhältnis  $D$  ist, wie es auch zu erwarten ist. Für  $c_{TA} \rightarrow 0$  bzw.  $c_A \rightarrow 0$  wird  $D$  gleich  $K_N$ .

### 2.10.10 Heterogenes chemisches Gleichgewicht mit Interhalogenverbindungen

150 g festes Jod ( $J_2$ ) befinden sich in einem Glaskolben von 15 Liter Inhalt. In dem Kolben wird gasförmiges  $Cl_2$  gegeben, bis der Druck 1 bar beträgt. Die Temperatur ist 298 K. Abb. 2.46 illustriert diesen Prozess.

- Welche Zusammensetzung hat das Gasgemisch, wenn man das Gasgleichgewicht  $J_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2JCl$  berücksichtigt?
- Wie groß ist der Gewichtsverlust von festem  $J_2$  nach Zugabe von  $Cl_2$ ?

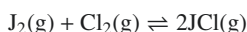
Hinweis: Machen Sie Gebrauch von den Daten der Standardgrößen in Anhang A.3.

*Lösung:*

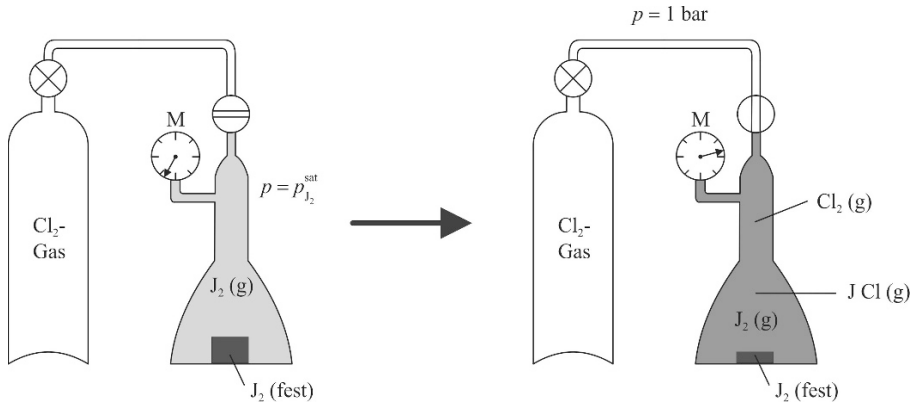
Die Standardgrößen  $\Delta^f \overline{G}^0$  (298) lauten:

	$J_2(\text{fest})$	$J_2(\text{g})$	$Cl_2(\text{g})$	$JCl(\text{g})$
$\Delta^f \overline{G}(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0	19,38	0	- 5,72

Wir berechnen zunächst  $K_p$  bei 298 K für die Reaktion:







**Abb. 2.46** Experimentelle Versuchsanordnung zu Aufgabe 2.10.10.

Man erhält:

$$R \cdot 298 \cdot \ln K_p = -\Delta_R \bar{G}^0 = -(-2 \cdot 5,72 - 19,38 - 0) = 30,82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und somit:

$$K_p = 2,524 \cdot 10^5$$

Wir berechnen den Dampfdruck von  $\text{J}_2$  bei 298 K:

$$p_{\text{J}_2}^{\text{sat}} = \exp \left[ -\frac{\Delta_f \bar{G}_{\text{J}_2}^0(\text{g}) - \Delta_f \bar{G}_{\text{J}_2}^0(\text{fest})}{R \cdot 298} \right] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ bar}$$

Es gilt die Bilanz:

$$p = p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{J}_2}^{\text{sat}} + p_{\text{JCl}} = 1 \text{ bar}$$

Dann ergibt sich:

$$K_p = \frac{p_{\text{JCl}}^2}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{J}_2}^{\text{sat}}} = \frac{p_{\text{JCl}}^2}{(1 - p_{\text{J}_2}^{\text{sat}} - p_{\text{JCl}}) \cdot p_{\text{J}_2}^{\text{sat}}}$$

bzw.:

$$p_{\text{JCl}}^2 + (K_p \cdot p_{\text{J}_2}^{\text{sat}}) \cdot p_{\text{JCl}} - K_p (1 - p_{\text{J}_2}^{\text{sat}}) \cdot p_{\text{J}_2}^{\text{sat}} = 0$$

$$p_{\text{JCl}}^2 + 100,96 \cdot p_{\text{JCl}} - 100,96 = 0$$

$$p_{\text{JCl}} = -\frac{100,96}{2} + \sqrt{\left(\frac{100,96}{2}\right)^2 + 100,96} = 0,990 \text{ bar}$$

- a) Zusammensetzung der Gasmischung (Molenbrüche):

$$y_{\text{JCl}} = 0,990, \quad y_{\text{Cl}_2} = 9,3 \cdot 10^{-3}, \quad y_{\text{J}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$$

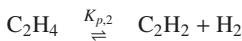
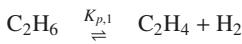
- b) Für den Verlust an festem
- $\text{J}_2$
- gilt dann nach dem idealen Gasgesetz (
- $p_{\text{JCl}}$
- in Pa):

$$\begin{aligned} n_{\text{J}_2} &= \frac{0,990 \cdot 10^5 \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{R \cdot 298 \text{ K}} \cdot \frac{1}{2} = 0,2997 \text{ mol} \\ &= 2 \cdot 126,9 \cdot 0,2997 = 76 \text{ g J}_2 \text{ Gewichtsverlust} \end{aligned}$$

Das sind ca. 50 % des ursprünglich vorhandenen festen Jods.

### 2.10.11 Gekoppeltes Gleichgewicht: Dehydrierungsreaktionen in Alkangemischen

Die stufenweise Abspaltung von Wasserstoff aus gesättigten Alkanen bei höheren Temperaturen gehört zu den wichtigen Prozessen der chemischen Verfahrenstechnik. Als Beispiel soll die gekoppelte Folgereaktion



untersucht werden. Es soll sich näherungsweise um ideale Gasgemische handeln. Berechnen Sie die reaktive Mischungszusammensetzung im Gleichgewicht als Funktion von  $T$  bei  $p = 1$  bar. Verwenden Sie die in Anhang A.3 angegebenen Standardgrößen der Reaktanden. Gehen Sie aus von reinem Ethan (Molzahl  $n_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ ) vor Beginn der Reaktion. Verwenden Sie die Methode der atomaren Bilanzen.

*Lösung:*

Nach dem MWG gilt zunächst:

$$\frac{K_1}{p} = \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot y_{\text{H}_2}}{y_{\text{C}_2\text{H}_6}} \quad \text{und} \quad \frac{K_2}{p} = \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot y_{\text{H}_2}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4}}$$

Für die atomaren Bilanzen von C bzw. H gilt:

$$2n_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 2n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_2} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (\text{Kohlenstoffbilanz})$$

$$6n_{\text{C}_2\text{H}_6}^0 = 4n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_2} + 6n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2n_{\text{H}_2} \quad (\text{Wasserstoffbilanz})$$

Die Kombination dieser beiden Gleichungen ergibt (Eliminierung von  $n_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$ ):

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad \text{bzw.} \quad y_{\text{H}_2} = y_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2y_{\text{C}_2\text{H}_2} \quad (\text{Atombilanz})$$

Dazu kommt die Molenbruchbilanz:

$$y_{\text{H}_2} + y_{\text{C}_2\text{H}_2} + y_{\text{C}_2\text{H}_4} + y_{\text{C}_2\text{H}_6} = 1 \quad (\text{Molenbruchbilanz})$$

**Tab. 2.22** Standardbildungsgrößen  $\Delta^f \bar{G}^0$  und  $\Delta^f \bar{H}^0$  in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\bar{C}_p$  in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

	$\Delta^f \bar{G}^0(298)$	$\Delta^f \bar{H}^0(298)$	$\bar{C}_p^0(298)$
$\text{H}_2$	0	0	28,824
$\text{C}_2\text{H}_6$	- 32,89	- 84,68	52,63
$\text{C}_2\text{H}_4$	68,12	52,30	45,56
$\text{C}_2\text{H}_2$	209,20	226,73	43,90

In die Molenbruchbilanz setzen wir  $y_{\text{C}_2\text{H}_2}$  aus der Atombilanz und  $y_{\text{C}_2\text{H}_6}$  aus dem MWG mit  $K_1$  ein ( $p = 1$  bar):

$$y_{\text{H}_2} + y_{\text{C}_2\text{H}_4} + \frac{y_{\text{H}_2} - y_{\text{C}_2\text{H}_4}}{2} + \frac{y_{\text{H}_2}^2 \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_4}}{K_1} = 1 \quad \text{oder:} \quad y_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{2 - 3y_{\text{H}_2}}{1 + 2y_{\text{H}_2}/K_1} \quad (2.145)$$

Wir bilden den Kehrwert und multiplizieren mit  $y_{\text{H}_2}$ :

$$\frac{y_{\text{H}_2}}{y_{\text{C}_2\text{H}_4}} = \frac{y_{\text{H}_2} (1 + 2y_{\text{H}_2}/K_1)}{2 - 3y_{\text{H}_2}}$$

Das setzen wir in das MWG mit  $K_2$  ein:

$$K_2 = y_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot \frac{y_{\text{H}_2} (1 + y_{\text{H}_2}/K_1)}{2 - 3y_{\text{H}_2}} \quad \text{oder:} \quad y_{\text{C}_2\text{H}_2} = K_2 \cdot \frac{2 - 3y_{\text{H}_2}}{y_{\text{H}_2} (1 + y_{\text{H}_2}/K_1)} \quad (2.146)$$

Wir setzen Gl. (2.145) und Gl. (2.146) gleich und erhalten eine kubische Gleichung zur Bestimmung von  $y_{\text{H}_2}$  ( $p = 1$  bar):

$$y_{\text{H}_2}^3 + 2K_1 \cdot y_{\text{H}_2}^2 + \frac{K_1}{2} (6K_2 - 2) \cdot y_{\text{H}_2} - 2K_1 \cdot K_2 = 0 \quad (2.147)$$

Mit der Lösung von Gl. (2.147) für  $y_{\text{H}_2}$  lassen sich sofort die Molenbrüche der anderen Komponenten bei  $p = 1$  bar angeben:

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{2 - 3y_{\text{H}_2}}{1 + 2y_{\text{H}_2}/K_1} \quad y_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{y_{\text{H}_2} - y_{\text{C}_2\text{H}_4}}{2} \quad y_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{y_{\text{H}_2} \cdot y_{\text{C}_2\text{H}_4}}{K_1}$$

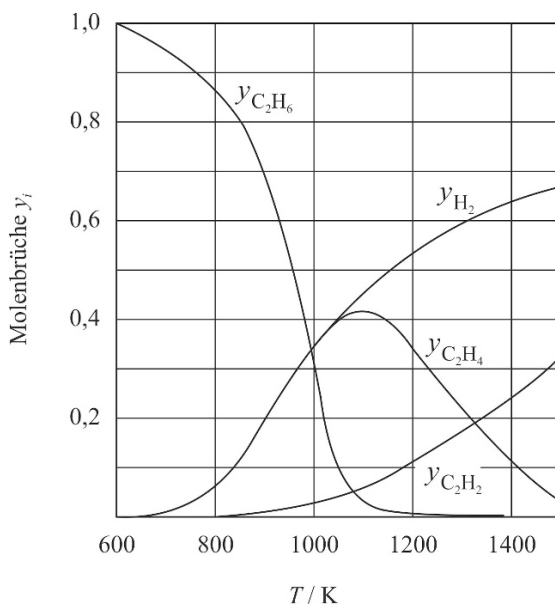
Zur Berechnung von  $K_1$  und  $K_2$  benötigen wir die Standardbildungswerte der Reaktionsteilnehmer (s. Anhang A.3), die in Tabelle 2.22 angegeben sind.

Daraus ergibt sich  $K_1(T)$  und  $K_2(T)$  bei  $p = 1$  bar:

$$K_1(T) = \exp \left[ - \left( \Delta^f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0(T) + \Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2}^0(T) - \Delta^f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_6}^0(T) \right) / RT \right] = \exp \left[ - \frac{\Delta_R \bar{G}_1(T)}{RT} \right]$$

sowie

$$K_2(T) = \exp \left[ - \left( \Delta^f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_2}^0(T) + \Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2}^0(T) - \Delta^f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0(T) \right) / RT \right] = \exp \left[ - \frac{\Delta_R \bar{G}_2(T)}{RT} \right]$$



**Abb. 2.47** Molenbrüche  $y_i$  ( $i = \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{H}_2$ ) der Gleichgewichtszusammensetzung für die gekoppelten Reaktionen  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$  als Funktion der Temperatur bei  $p = 1$  bar. Für  $T \rightarrow \infty$  wird (hypothetisch)  $y_{\text{H}_2} = 2/3$  und  $y_{\text{C}_2\text{H}_2} = 1/3$ .

wobei  $\Delta_f \bar{G}_i^0(T)$  nach Gl. (2.25) mit den Daten aus Tabelle 2.22 berechnet wurde:

$$\Delta_f \bar{G}_i^0(T) = \Delta_f \bar{H}_i^0(298) + \bar{C}_{p,i}(T - 298) - T \cdot \bar{C}_{p,i}(298) \ln(T/298) - \frac{T}{298} \left( \Delta_f \bar{H}_i^0(298) - \Delta_f \bar{G}_i^0(298) \right)$$

Man erhält die folgenden Resultate für  $\Delta_f \bar{G}_i^0(T)$  in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_1$  und  $K_2$  in  $\text{bar}^{-1}$ .

$T/\text{K}$	$\Delta_f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$	$\Delta_f \bar{G}_{\text{H}_2}^0$	$\Delta_f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$	$\Delta_f \bar{G}_{\text{C}_2\text{H}_2}^0$	$K_1$	$K_2$
600	79,01	- 3,40	13,61	186,26	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$9,10 \cdot 10^{-10}$
800	82,22	- 8,31	39,20	167,03	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$
1000	83,23	- 14,66	62,34	145,57	0,472	$3,23 \cdot 10^{-3}$
1200	82,48	- 22,18	83,37	122,35	10,10	0,170
1500	78,71	- 35,23	111,68	83,64	237,07	11,34

Mit den abgeleiteten Bestimmungsgleichungen (eingerahmte Gleichungen) für  $y_{\text{H}_2}$ ,  $y_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ,  $y_{\text{C}_2\text{H}_4}$ ,  $y_{\text{C}_2\text{H}_2}$  erhält man die folgenden Resultate.

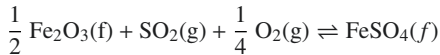
$T$	$y_{\text{H}_2}$	$y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$y_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$y_{\text{C}_2\text{H}_2}$
600	$2 \cdot 10^{-3}$	0,9960	$2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0$
800	0,0684	0,8632	0,0684	$\sim 0$
1000	0,3638	0,2752	0,3571	0,0039
1200	0,5433	0,0179	0,3342	0,1046
1500	0,6605	$\sim 0$	0,0184	0,3211

Die Ergebnisse für die temperaturabhängigen Molenbrüche sind nochmals in Abb. 2.47 graphisch dargestellt.

Bei Temperaturen unterhalb 700 K liegt fast nur  $\text{C}_2\text{H}_6$  vor, jedoch schon bei 1100 K ist der Anteil von  $\text{C}_2\text{H}_6$  gering. Der  $\text{H}_2$ -Anteil steigt von sehr kleinen Werten bei 600 K kontinuierlich an auf ca. 2/3 bei 1500 K, der Anstieg des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Anteils steigt deutlich langsamer an. Der Molenbruch von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ist unterhalb 800 K und oberhalb 1500 K sehr gering, er durchläuft ein Maximum bei etwa 1100, wo der Anteil von  $\text{C}_2\text{H}_4$  ca. 40 % beträgt.

### 2.10.12 Eine heterogenes chemisches Gleichgewichtssystem mit 4 Komponenten und 3 Phasen

Geben Sie für das Gleichgewicht:



die Zahl der Freiheitsgrade  $f$  an und berechnen sie die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}\overline{G}^0$  bei 298 K. Auf welcher Seite liegt das Gleichgewicht?

*Lösung:*

$$f = k - s + 2 - r = 4 - 3 + 2 - 1 = 2$$

Die beiden Freiheitsgrade sind: einer der beiden Molenbrüche  $y_{\text{SO}_2}$  oder  $y_{\text{O}_2}$  sowie  $T$  oder  $p$ . Es gilt bei  $T = 298 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}\overline{G}^0 &= \Delta^{\text{f}}\overline{G}_{\text{FeSO}_4}^0 - \Delta^{\text{f}}\overline{G}_{\text{SO}_2}^0 - \frac{1}{2}\Delta^{\text{f}}\overline{G}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 - \frac{1}{4}\Delta^{\text{f}}\overline{G}_{\text{O}_2}^0 \\ &= -820,8 + 300,16 + \frac{743,58}{2} = 148,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

das Gleichgewicht liegt ganz auf der linken Seite.

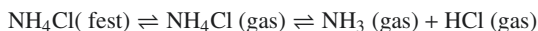
### 2.10.13 Dampfdruckkurve und Dissoziation von Ammoniumchlorid und Ammoniumjodid

In der folgenden Tabelle sind experimentelle Dampfdruckdaten von festem Ammoniumchlorid im Bereich von 523 - 623 K angegeben (S. J. E. Callanou and N. D. Smith, J. Chem. Thermodyn., 3, 531 (1971)).

**Tab. 2.23** Dampfdruckdaten von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (fest)

$T/\text{K}$	523,5	560,0	573,4	593,5	608,6	623,7
$p_{\text{sat}}/\text{bar}$	0,06515	0,19118	0,3538	0,6330	0,9486	1,4172

Folgende Gleichgewichte liegen vor:



Berechnen Sie den Partialdampfdruck von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Dampfphase und den Dissoziationsgrad  $\alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  als Funktion der Temperatur. Es gilt:

$$\alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}}}{2p_{\text{NH}_4\text{Cl}} + p_{\text{NH}_3} + p_{\text{HCl}}} \quad (2.148)$$

$\alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  ist also der Bruchteil der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Moleküle, die in Form von  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  vorliegen. Für die Berechnungen werden folgende, Tabelle A.3 im Anhang entnommene thermodynamische Standardgrößen benötigt:

**Tab. 2.24** Standardbildungsgrößen des  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Systems

Standardgröße	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_3(\text{gas})$	$\text{HCl}(\text{gas})$
$\Delta^f \overline{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-203,89	16,38	-95,30
$\Delta^f \overline{H}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-315,39	-45,90	-92,31
$\overline{C}_p(298)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	84	35	29

*Lösung:*

Das System hat 3 Komponenten, 2 Phasen und eine chemische Gleichgewichtsbedingung. Nach dem Phasengesetz Gl. (1.42) gilt für die Zahl  $f$  der Freiheitsgrade:

$$f = k + 2 - s - r = 3 + 2 - 2 - 1 = 2$$

Die Freiheitsgrade sind die Temperatur und einer der Partialdrücke  $p_{\text{NH}_3}$  oder  $p_{\text{HCl}}$ . Beim Dampfdruck von reinem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  muss  $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$  sein, die Zahl der effektiven Komponenten ist daher nur 2 und die Zahl der Freiheitsgrade ist  $f = 1$ , das ist die Temperatur. Die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen lauten:

$$\mu_{\text{NH}_4\text{Cl, fest}}^0 = \mu_{\text{NH}_4\text{Cl, gas}}^0 + RT \ln p_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \mu_{\text{NH}_3, \text{gas}}^0 + \mu_{\text{HCl, gas}}^0 + RT \ln (p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{HCl}})$$

Daraus lässt sich sofort der Partialdampfdruck  $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$  ableiten:

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}} = \exp \left[ -\frac{\mu_{\text{HCl}}^0 + \mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{NH}_4\text{Cl, fest}}^0}{2 \cdot RT} \right] = \exp \left[ -\frac{\Delta \mu^0}{2 \cdot RT} \right] \quad (2.149)$$

Es gilt die Identität:

$$\Delta\mu^0(T) = \mu_{\text{HCl}}^0 + \mu_{\text{NH}_3}^0 - \mu_{\text{NH}_4\text{Cl, fest}}^0 = \Delta^f\bar{G}_{\text{HCl}}(T) + \Delta^f\bar{G}_{\text{NH}_3}(T) - \Delta^f\bar{G}_{\text{NH}_4\text{Cl, fest}} = \Delta_R\bar{G}(T)$$

sodass nach Gl. (2.25) gilt:

$$\Delta_R\bar{G}(T) = \Delta_R\bar{H}(298) + \Delta_R C_p(T - 298) - T \left[ \frac{\Delta_R\bar{H}(298) - \Delta_R\bar{G}(298)}{298} + \Delta C_p \ln \frac{T}{298} \right]$$

wobei sich mit Hilfe der Standardbildungsgrößen aus Tabelle 2.24 ergibt:

$$\Delta_R\bar{G}(298) = 16,38 - 95,30 + 203,89 = 124,97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R\bar{H}(298) = -45,91 - 92,31 + 315,39 = 177,17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R C_p = 35 + 29 - 84 = -20 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Somit lautet die Endformel für  $\Delta\mu^0(T) = \Delta_R\bar{G}(T)$ :

$$\Delta_R\bar{G}(T) = 177,17 \cdot 10^3 - 20(T - 298) - T \cdot 10^3 \cdot \left[ 0,17517 - 20 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{T}{298} \right] \text{ in J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Berechnete Ergebnisse zeigt Tabelle 2.25.  $p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}$  werden aus Gl. (2.149) erhalten mit  $\Delta\mu^0(T) = \Delta_R\bar{G}(T)$  aus Tab. 2.25. Für  $p_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  gilt:  $p_{\text{NH}_4\text{Cl}} = p_{\text{sat}} - p_{\text{NH}_3} - p_{\text{HCl}}$ .  $\alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  wurde mit Gl. (2.148) berechnet.

**Tab. 2.25** Reaktionsgrößen in der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Dampfphase

$\Delta_R\bar{G}(T)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$86,86 \cdot 10^3$	$80,90 \cdot 10^3$	$78,72 \cdot 10^3$	$75,47 \cdot 10^3$
$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}/\text{bar}$	$4,64 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$
$p_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\text{bar}$	0,06505	0,1908	0,3533	0,6320
$100 \cdot \alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\%$	0,071	0,088	0,074	0,076
$T/\text{K}$	523,5	560,0	573,4	593,5

$\Delta_R\bar{G}(T)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$73,04 \cdot 10^3$	$70,61 \cdot 10^3$
$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{HCl}}/\text{bar}$	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$
$p_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\text{bar}$	0,9471	1,415
$100 \cdot \alpha_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\%$	0,077	0,078
$T/\text{K}$	608,6	623,7

Man sieht, dass im gesamten Temperaturbereich nur 0,07 bis 0,08 % der gasförmigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Moleküle im dissoziierten Zustand als  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  vorliegen. Das bedeutet, dass die mittlere Molmasse  $M$  des Dampfes praktisch identisch sein müsste mit  $M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,0536 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Aus der Literatur (H. Wagner, K. Z. Neumann, Z. Phys. Chem. 28, 51 (1961) sind Dampfdichtemessungen bekannt. Demnach ist die Dichte  $\rho$  des gesättigten Dampfes von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei einem Druck von

0,227 bar gleich  $0,0138 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Bei diesem Druck beträgt die aus den Dampfdruckdaten unserer Tabelle interpolierte Temperatur 566 K. Daraus lässt sich die (mittlere) Molmasse des Dampfes berechnen:

$$M = \frac{p^{\text{sat}} \cdot \varrho}{RT} = \frac{0,227 \cdot 10^5 \cdot 0,0138}{R \cdot 566} = 0,0665 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dieser Wert ist sogar größer als  $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ . Wenn wir die Unsicherheit solcher Messungen auf 10 - 20 % abschätzen, entspricht das der Molmasse von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und deutet darauf hin, dass  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in der Tat praktisch undissoziiert im Dampf zwischen 523 und 623 K vorliegt. Würde der Dampf ausschließlich aus  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  bestehen, müsste die mittlere Molmasse  $0,0535/2 = 0,02675 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  betragen.

Ganz analog wie bei  $\text{NH}_4\text{Cl}$  behandeln wir  $\text{NH}_4\text{I}$ . Dampfdruckdaten von  $\text{NH}_4\text{I}$  enthält Tabelle 2.26.

**Tab. 2.26** Dampfdruckdaten von  $\text{NH}_4\text{I}$

$T/\text{K}$	591	619	633	646	657	667	675	682
$p/\text{bar}$	0,0853	0,2066	0,3173	0,4474	0,6038	0,7686	0,9360	1,107

Mit Hilfe der Standardgrößen in Tabelle 2.27 erhält man für das  $\text{NH}_4\text{I}$ -System:

**Tab. 2.27** Standardbildungsgrößen des  $\text{NH}_4\text{I}$ -Systems

molare Standardgröße	$\text{NH}_4\text{I}$ (fest)	$\text{NH}_3$ (g)	$\text{HI}$ (g)
$\Delta^{\text{f}}\overline{G}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 112,5	16,38	1,57
$\Delta^{\text{f}}\overline{H}^0(298)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	- 201,4	- 45,9	26,36
$\overline{C}_p/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	84*)	35	29

\*) geschätzter Wert

$$\Delta_{\text{R}}\overline{G}(T) = \Delta\mu^0(T) = 181,35 \cdot 10^3 - 20(T-298) - T \cdot 10^3 \left[ 0,1724 - 20 \cdot 10^{-3} \cdot \ln \frac{T}{298} \right] \text{ in } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabelle 2.28 zeigt die Ergebnisse für  $\text{NH}_4\text{I}$ . Sie wurden in analoger Weise wie beim  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -System erhalten.



**Tab. 2.28** Reaktionsgrößen in der  $\text{NH}_4\text{I}$ -Dampfphase

$\Delta\mu^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$81,83 \cdot 10^3$	$75,01 \cdot 10^3$	$71,20 \cdot 10^3$	$68,42 \cdot 10^3$	$67,29 \cdot 10^3$
$p_{\text{NH}_3}/\text{bar}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$8,01 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$
$p_{\text{NH}_4\text{I}}/\text{bar}$	0,0848	0,3157	0,6008	0,9315	1,1017
$100 \cdot \alpha/\%$	0,289	0,252	0,246	0,242	0,240
$T/\text{K}$	591	633	657	675	682

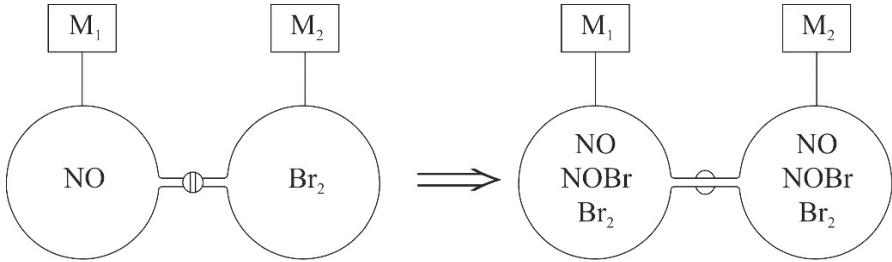
Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist 3 - 4 mal größer als im Fall von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aber immer noch sehr niedrig.  $\bar{C}_p$  von  $\text{NH}_4\text{I}$  ist nicht bekannt. Wenn man  $\bar{C}_{p_{\text{NH}_4\text{I, fest}}} = 94 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (also  $\Delta\bar{C}_p = -30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) oder  $\bar{C}_{p_{\text{NH}_4\text{I}}} = 64 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  (also  $\Delta\bar{C}_p = 0$ ) setzt, ändert sich nichts Wesentliches. Man erhält dann für den temperaturgemittelten Wert von  $\alpha_{\text{NH}_4\text{I}}$  0,21 % bzw. 0,37 %. Der Einfluss einer ungenauen Kenntnis von  $\Delta\bar{C}_p$  ist also nicht allzu groß. Auf jeden Fall liegt auch  $\text{NH}_4\text{I}$  im Dampf fast ausschließlich in undissoziierter Form vor.

Es fällt auf, dass  $\alpha$  sowohl für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wie auch für  $\text{NH}_4\text{I}$  über den gesamten Temperaturbereich praktisch unverändert bleibt. Das lässt sich anschaulich erklären: zwar steigt der Dissoziationsgrad mit der Temperatur bei konstantem Druck, da aber der Druck ebenfalls ansteigt, wird die Dissoziation dadurch wieder zurückgedrängt. Die beiden Effekte kompensieren sich gerade so, dass  $\alpha$  ungefähr konstant bleibt.

### 2.10.14 Bestimmung von $\Delta_R \bar{G}$ und $\Delta_R \bar{H}$ der Gasreaktion $\text{Br}_2 + 2 \text{NO} \rightleftharpoons 2 \text{NOBr}$ aus Druckmessungen

Die folgende Versuchsanordnung beschreibt ein Experiment, das es erlaubt, allein durch Messung des Gesamtdruckes des reaktiven Gasgemisches  $\text{Br}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$  vor dem Zusammenmischen der Ausgangskomponenten  $\text{Br}_2$  und  $\text{NO}$  und nach Vermischen und Einstellung des Gleichgewichtes die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{G}$  bei 298 K zu bestimmen. Durch Wiederholung derselben Prozedur bei 320 K lässt sich auch die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{H}$  bestimmen. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 2.48 gezeigt.

Wir schildern einen Messvorgang: Zunächst werden bei 298 K die beiden Gase  $\text{NO}$  und  $\text{Br}_2$  getrennt in die beiden gleichgroßen Kolben eingefüllt und die beiden Gasdrücke gemessen ( $M_1$  bzw.  $M_2$ ) mit den Resultaten  $p_{\text{Br}_2}^{\text{rechts}} = 0,038736 \text{ bar}$  und  $p_{\text{NO}}^{\text{links}} = 0,077472 \text{ bar}$ , also  $p_{\text{NO}}^{\text{links}} = 2p_{\text{NO}}^{\text{rechts}}$ . Das erlaubt uns, die virtuellen Partialdrücke der beiden Gase anzugeben, wie sie nach dem Durchmischen wären, wenn keine Reaktion einsetzt:  $p_{\text{Br}_2}^0 = 0,038736/2 = 0,019368 \text{ bar}$  und  $p_{\text{M}}^0 = 0,077472/2 = 0,038736 \text{ bar}$ . Der virtuelle Gesamtdruck  $p = p_{\text{Br}_2} + p_{\text{NO}}$  ist also 0,0581 bar. Öffnet man das Ventil der getrennten Gase nun wirklich, kommt es zur Durchmischung, und es stellt sich gleichzeitig das chemische Gleichgewicht ein (Abb. 2.48, rechts). Der Druck im Gleichgewicht beträgt durch Messung mit  $M_1$  und/oder  $M_2$   $p_{\text{M}} = 0,04842 \text{ bar}$ , das ist weniger als 0,0581 bar und zeigt, dass die Reaktion teilweise nach rechts abgelaufen sein muss und bei 0,04842 bar den Gleichgewichtsdruck erreicht hat. Wiederholt man genau dieselbe Prozedur bei 320 K, erhält man



**Abb. 2.48** Versuchsanordnung (schematisch) zur Messung von Reaktionsstandardgrößen der Gasreaktion  $\text{Br}_2 + 2\text{NO} \rightleftharpoons 2\text{NOBr}$ . Links: vor dem Mischen, rechts: nach dem Mischen;  $M_1, M_2$ : digitale Manometer.

folgende Messergebnisse:

$$p_{\text{Br}_2}^{\text{rechts}}(320) = p_{\text{Br}_2}^{\text{rechts}}(298) \cdot \frac{320}{298} = 0,04159 \text{ bar}$$

$$p_{\text{NO}}^{\text{links}}(320) = p_{\text{NO}}^{\text{links}}(298) \cdot \frac{320}{298} = 0,08319 \text{ bar}$$

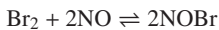
Der Gesamtdruck nach Durchmischen, aber ohne Reaktion (virtueller Druck), beträgt dann:

$$p_{\text{M}}^0(320) = p_{\text{Br}_2}^0(320) + p_{\text{NO}}^0(320) = \frac{0,04159}{2} + \frac{0,08319}{2} = 0,0624 \text{ bar}$$

Die Druckmessung der gemischten Gase im chemischen Gleichgewicht beträgt nach Messung  $p_{\text{M}} = 0,05518 \text{ bar}$ . Dieser Druck ist wiederum kleiner als  $p_{\text{M}}^0(320) = 0,0624 \text{ bar}$ , was auch hier anzeigt, dass die Reaktion nach rechts bis ins Gleichgewicht unter Bildung von NOBr abgelaufen sein muss. Damit lassen sich folgende Fragen beantworten: a) wie groß ist  $\Delta_{\text{R}}\overline{G}$  bzw.  $K_p$  bei 298 K? b) Wie groß ist  $\Delta_{\text{R}}\overline{H}$  unter der Annahme, dass  $\Delta_{\text{R}}\overline{H}$  im Bereich zwischen 298 K und 320 K konstant, also temperaturunabhängig ist? Man benötigt dazu keine Angaben von Standardbildungsgrößen  $\Delta^{\text{f}}\overline{G}$  und  $\Delta^{\text{f}}\overline{H}$  der Reaktionspartner.

*Lösung:*

a) Wir wenden Gl. (2.12) auf die Reaktion



an, setzen  $n_{\text{NO}}^0 = 1 \text{ mol} = 2n_{\text{Br}_2}^0$ ,  $n_{\text{NOBr}}^0 = 0$  und erhalten mit Gl. (2.12):

$$p_{\text{M}} \cdot K_p(298) = \frac{2\xi_{\text{e}}^2(3 - \xi_{\text{e}})}{(1 - \xi_{\text{e}})^2} \quad (2.150)$$

wobei  $\xi_{\text{e}}$  die Reaktionslaufzahl der Reaktion im chemischen Gleichgewicht bedeutet und  $p_{\text{M}}$  der Druck im Gleichgewicht. Wir benötigen noch eine weitere Beziehung zwischen dem virtuellen Gesamtdruck  $p_{\text{M}}^0$  und dem tatsächlichen Druck  $p_{\text{M}}$ :

$$p_{\text{M}} = p_{\text{M}}^0 \left( 1 - \frac{1}{3} \xi_{\text{e}} \right) \quad (2.151)$$

Gl. (2.151) besagt, dass bei  $\xi = 1$  nur noch  $2/3$  aus Ausgangsdruck  $p_M^0$  vorhanden wäre, wie es auch sein muss. Da  $p_M^0 = 0,04842$  bar und  $p_M = 0,0581$  bar bekannt sind, lässt sich aus Gl. (2.151) der Gleichgewichtswert  $\xi_e$  und dann aus Gl. (2.150)  $K_p$  berechnen. Für  $\xi_e$  ergibt sich:

$$\xi_e = 3 \left( 1 - \frac{p_M}{p_M^0} \right) = 3 \left( 1 - \frac{0,04842}{0,0581} \right) = 0,50$$

Jetzt setzt man  $\xi_e = 0,5$  in Gl. (2.150) rechts sowie  $p_M = 0,04842$  bar links ein und löst nach  $K_p(298)$  auf:

$$K_p = \frac{1}{0,04842} \cdot \frac{2 \cdot 0,5^2(3 - 0,5)}{(1 - 0,5)^2} = 103,26 \text{ bar}^{-1}$$

Daraus lässt sich sofort  $\Delta_R \bar{G}(298)$  berechnen:

$$\Delta_R \bar{G}(298) = -R \cdot 298 \cdot \ln K_p(298) = -11490 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -11,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Wir überprüfen dieses Ergebnis, indem wir ganz unabhängig  $\Delta_R \bar{G}$  aus den Standardgrößen  $\Delta^f \bar{G}^0$  der Reaktanden mit den in Anhang A.3 angegebenen Werten berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta_R \bar{G} &= 2\Delta^f \bar{G}_{\text{NOBr}}^0 - 2\Delta^f \bar{G}_{\text{NO}}^0 - \Delta^f \bar{G}_{\text{Br}_2}^0 \\ &= 2 \cdot 82,42 - 2 \cdot 86,6 - 3,13 = -11,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Das ist eine perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

- b) Wir berechnen in derselben Weise wie in a) den Wert von  $K_p(320)$ . Hier ergibt sich aus Gl. (2.151) mit  $p_M^0(320) = 0,0624$  bar und  $p_M = 0,05518$  bar:

$$\xi_e = 3 \left( 1 - \frac{0,05518}{0,0624} \right) = 0,347$$

Einsetzen in Gl. (2.150) ergibt:

$$K_p(320) = \frac{1}{0,05518} \cdot \frac{2 \cdot (0,347)^2(3 - 0,347)}{(1 - 0,347)^2} = 27,15 \text{ bar}^{-1}$$

Damit lässt sich die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_R \bar{H}$  durch Integration von Gl. (2.20) zwischen 298 K und 320 K berechnen:

$$\ln \frac{K_p(320)}{K_p(298)} = -\frac{\Delta_R \bar{H}}{R} \left( \frac{1}{320} - \frac{1}{298} \right)$$

Mit  $K_p(320) = 27,15$  und  $K_p(298) = 103,26$  folgt für den Wert von  $\Delta_R \bar{H}$ :

$$-R \ln \left( \frac{27,15}{103,26} \right) \cdot \left( \frac{1}{320} - \frac{1}{298} \right)^{-1} = \Delta_R \bar{H} = -48144 \text{ J} \cdot \text{mol} = -48,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

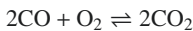
Auch hier überprüfen wir das Ergebnis durch die Berechnung von  $\Delta_R \overline{H}$  aus den Standardgrößen  $\Delta_f \overline{H}^0$  der Reaktanden. Mit den Daten aus Anhang A.3 erhält man:

$$\Delta_R \overline{H} = 2 \cdot 82,13 - 2 \cdot 90,29 - 30,91 = -47,23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Übereinstimmung ist nicht perfekt, aber gut. Die Abweichung beträgt  $0,91 \text{ kJ} \cdot \text{mol} \cong 1,9 \text{ } \%$ .

### 2.10.15 Thermodynamik der katalytischen Reinigung von Fahrzeugabgasen

Das Abgas, das den Motor eines Fahrzeuges verlässt, enthält bekanntlich gewisse Mengen an Schadstoffen, wie z. B. CO, die vor dem Austritt in die Luft katalytisch beseitigt, z. B. verbrannt werden. Ein Katalysator kann dafür sorgen, dass sich das chemische Reaktionsgleichgewicht der Schadstoffverbrennung einstellt, mit einem Katalysator ist aber grundsätzlich keine völlige Entfernung eines Schadstoffes möglich. Ein Abgas enthält z. B. bei 1200 K und 1 bar 0,3 % CO, 18 % CO<sub>2</sub> und 2 % O<sub>2</sub>, der Rest ist N<sub>2</sub> und gasförmiges Wasser. Folgende wichtige Frage kann die Thermodynamik beantworten: wie viel CO enthält das Abgas nach der Behandlung durch den Katalysator, der im Abgas die chemische Reaktion



ins Gleichgewicht bringt?

*Lösung:*

Es muss zunächst die Gleichgewichtskonstante  $K_p$

$$K_p = p^{-1} \cdot \frac{y_{\text{CO}_2}^2}{y_{\text{O}_2} \cdot y_{\text{CO}}^2} = \exp \left[ -\Delta_R \overline{G}(1200)/R \cdot 1200 \right]$$

berechnet werden. Mit den Standardbildungsgrößen  $\Delta_f \overline{G}^0$  und  $\Delta_f \overline{H}^0$  von CO, O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> aus Tabelle A.3 im Anhang ergibt sich bei 298 K:

$$\Delta_R \overline{G}(298) = -2 \cdot 394,40 + 2 \cdot 137,16 - 0 = -514,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R \overline{H}(298) = -2 \cdot 393,53 + 2 \cdot 110,53 + 0 = -566,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p(298) = p^{-1} \cdot \exp[-514480/R \cdot 298] = p^{-1} \cdot 1,506 \cdot 10^{90} \text{ bar}^{-1}$$

Wegen der hohen Temperaturdifferenz (1200–298 K) müssen bei der Berechnung von  $\Delta_R \overline{G}(1200)$  nach Gl. (2.24) die temperaturabhängigen Molwärmen  $\overline{C}_p$  der Reaktionspartner berücksichtigt werden mit Hilfe der Daten in Tabelle A.2. Für die Reaktionsmolwärme  $\Delta_R \overline{C}_p(T)$  gilt danach:

$$\Delta_R \overline{C}_p = \Delta a_R + \Delta b_R \cdot T + \Delta c_R \cdot T^2 + \Delta d_R \cdot T^3$$

wobei

$$\Delta a_R = 2a_{\text{CO}_2} - a_{\text{CO}} - a_{\text{O}_2}$$

bedeutet und Entsprechendes für  $\Delta b_R$ ,  $\Delta c_R$  und  $\Delta d_R$  gilt. Setzen wir diese Zahlenwerte ein und führen wir die Integrationen in Gl. (2.24) durch, erhält man:

$$\begin{aligned} -\Delta_R \bar{G}(T) &= 565,98 + 36,23 \cdot 10^{-3}(T - 298) - \frac{1}{2} 100,98 \cdot 10^{-6}(T^2 - 298^2) \\ &+ \frac{1}{3} \cdot 75,45 \cdot 10^{-9}(T^3 - 298^3) - \frac{1}{4} 19,356 \cdot 10^{-12}(T^4 - 298^4) \\ &- T \left[ 36,23 \ln \frac{T}{298} - 100,98 \cdot 10^{-3}(T - 298) + \frac{1}{2} 75,45 \cdot 10^{-6} \right. \\ &\quad \cdot (T^2 - 298^2) - \frac{1}{3} 19,356 \cdot 10^{-9}(T^3 - 298^3) \left. \right] \cdot 10^{-3} \\ &- \frac{T}{298} (565,98 - 514,48) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Einsetzen von  $T = 1200 \text{ K}$  ergibt:

$$\Delta_R \bar{G}(1200) = -364,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

und bei  $p = 1 \text{ bar}$

$$K_p = \exp \left[ 364,5 \cdot 10^3 / R \cdot 1200 \right] = 7,35 \cdot 10^{15} \text{ bar}^{-1}$$

Damit ergibt sich für den Molenbruch  $y'_{\text{CO}}$  im gereinigten Abgas:

$$y'_{\text{CO}} = K_p^{-1/2} \cdot \frac{(y_{\text{CO}_2} + \Delta y_{\text{CO}})}{\sqrt{y_{\text{O}_2} - \frac{\Delta y_{\text{CO}}}{2}}}$$

wobei  $\Delta y_{\text{CO}}$  die Molenbruchdifferenz  $y_{\text{CO}} - y'_{\text{CO}}$  von CO nach Reinigung durch den Katalysator bedeutet mit den Molenbrüchen  $y_{\text{CO}_2}$  und  $y_{\text{O}_2}$  vor dem katalytischen Umsatz. Wir lösen die Gleichung iterativ startend mit  $\Delta y_{\text{CO}} = 0$ . Mit  $y_{\text{CO}_2} = 0,18$ ,  $y_{\text{O}_2} = 0,02$  ergibt sich bereits nach einem Iterationsschritt mit ausreichender Genauigkeit:

$$y'_{\text{CO}} = 1,17 \cdot 10^{-8} = 1,17 \cdot 10^{-6} \%$$

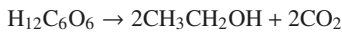
Das bedeutet eine praktisch vollständige Entfernung von CO im Abgas.

## 2.10.16 Biothermodynamik anaerober bakterieller Prozesse

In der Natur laufen viele biochemische Prozesse unter Sauerstoffausschluss ab, durch die Mikroorganismen wie Bakterien freie Enthalpie speichern und zum Aufbau wie auch zur Vermehrung ihrer Spezies einsetzen. Es handelt sich dabei im thermodynamischen Sinn um gekoppelte biochemische Reaktionen, bei denen der freie „Enthalpiespeicher“ ATP eine Schlüsselrolle spielt (s. Abschnitt 2.6). Die Reaktionswege werden stets durch eine spezifische enzymatische Katalyse gesteuert. Wir wollen nur drei Beispiele näher behandeln.

## 1. Die alkoholische Gärung:

Hier wird Glucose ( $\text{H}_{12}\text{C}_6\text{O}_6$ ) zu Ethanol und  $\text{CO}_2$  umgesetzt:



Der Gewinn an freier Enthalpie ( $\Delta_R \overline{G}$ ) wird zu 28 % zum „Laden“ des Energiespeichers ATP verwendet. Es gilt:



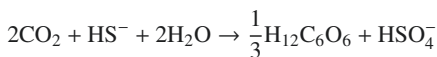
## 2. Die biogene Produktion von Methan (Essigsäure-Methan-Gärung) wird heute zur Erzeugung von „Biogas“ genutzt:



Als Zwischenstufe tritt hier Essigsäure auf, die Endprodukte sind Methan und Kohlendioxid. Auch hier dient ein Teil des Gewinns der freien Energie zum Aufbau von ATP (ca. 43 %).

3. Eine Reaktion, die nicht von Kohlenhydraten bzw. von Glucose ausgeht, sondern von  $\text{CH}_4$  und Sulfat, lautet:

Sie läuft ab in Bakterien, die im Meer mit sulfathaltigem Wasser in unmittelbarer Nähe von sog. „Methan-Gashydraten“ leben. Nach einer Zwischenspeicherung von ca. 50 % der gewonnenen freien Enthalpie in Form von ATP läuft dann folgende Reaktion zur Bildung von Glucose, allgemein zum Aufbau der Bakterienmasse in Form von Kohlenhydraten, ab:



Diese Reaktion ist nur möglich, wenn sie an den Umsatz von ATP zu ADP gekoppelt ist. ATP stellt 60 % seiner freien Enthalpie dafür zur Verfügung.

Berechnen Sie für die Beispiele 1 bis 3, wie viel freie Enthalpie pro 1 mol Umsatz von Glucose (bzw.  $\text{CH}_4$ ), welche Menge an Glucose (in g) pro mol  $\text{CH}_4$  in Form von Massenzunahme der Bakterien erzeugt wird.

Angaben:  $\Delta^f \overline{G}(298)$  für Glucose:  $-910,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Alle weiteren notwendigen Daten entnehmen Sie Tabelle A.3 bzw. A.4.

Lösung:

1. Wir berechnen zunächst  $\Delta_R \overline{G}(298)$  für die alkoholische Gärung

$$\Delta_R \overline{G} = -2 \cdot 392,46 - 2 \cdot 394,4 + 910,1 = -663,62 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Davon nutzt die Bakterienzelle nur ca. 28 % zum Aufbau von ATP aus ADP, also

$$663,62 \cdot 0,28 = 185,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Das reicht zum Aufbau von 6 mol ATP, denn  $\Delta_R G$  für  $\text{ADP} + \text{P}_i \rightarrow \text{ATP} + \text{H}_2\text{O}$  beträgt  $30,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Hinweis:* die alkoholische Gärung ist auf eine Ausbeute von ca. 18 Vol % Ethanol beschränkt. Das reicht für die Produktion von Bier und Wein. Bei höheren Anteilen von Ethanol werden die Bakterienzellen zerstört. Alkoholische Getränke mit höheren Prozentzahlen müssen durch Destillation gewonnen werden.

2.  $\Delta_R \overline{G}$  bis zur Stufe von Essigsäure beträgt:

$$\Delta_R \overline{G}_1 = -3 \cdot 392,46 + 910,1 = -267,28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Für den Umsatz von Essigsäure zu  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  ergibt sich:

$$\Delta_R G_2 = -3 \cdot 394,4 - 3 \cdot 50,81 + 3 \cdot 392,46 = -158,25 \text{ kJmol}^{-1}$$

43 % von  $276,28 + 158,25$ , also  $0,43 \cdot 434,53 = 186,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  werden zum Aufbau von ATP eingesetzt, das sind 6 mol ATP, also  $6 \cdot 30,6 = 183,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

3.  $\Delta_R \overline{G}$  für den Umsatz von Methan beträgt:

$$\begin{aligned} \Delta_R \overline{G} &= -394,4 + 12,59 - 2 \cdot 228,6 + 50,81 + 752,87 \\ &= -35,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

43 % von diesem Betrag werden zum Aufbau von ATP genutzt, das sind gerade 0,5 mol.

Für die Aufbaureaktion an Glucose gilt:

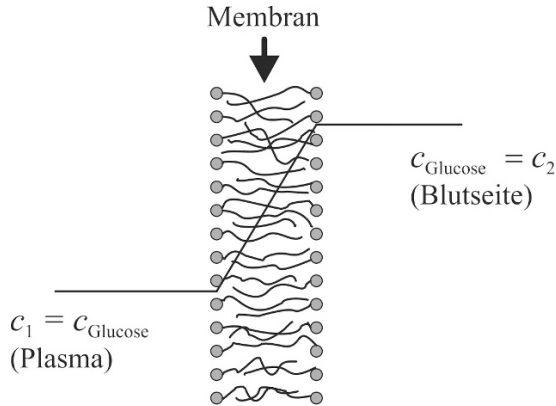
$$\Delta_R \overline{G} = -\frac{1}{3} \cdot 910,1 - 752,87 + 2 \cdot 228,6 - 12,59 + 2 \cdot 394,4 = 177,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dafür werden mindestens 6 mol ATP benötigt. In Wirklichkeit sind es 10 mol. Da aber pro mol  $\text{CH}_4$  nur 1/2 ATP gebildet wird, benötigt die Zelle für die Produktion von 1/3 mol Glucose  $10 \cdot 2 = 20 \text{ molCH}_4 + 20 \text{ molHSO}_4^-$ . Es werden also pro mol  $\text{CH}_4$  bzw.  $\text{HSO}_4^-$  1/60 mol Glucose ca.  $180/60 = 3 \text{ g}$  für die Massenzunahme der Bakterien produziert.

### 2.10.17 Aktiver Stofftransport von Glucose in der Niere durch chemische ATP-Spaltung

Die Niere dient der Blutreinigung des Körpers. Sie stellt ein Filtrationssystem dar, das zunächst eine wässrige Lösung mit niedermolekularen Stoffen aus dem Blutplasma entfernt, um im weiteren Durchlaufprozess aus diesem Filtrat wieder Wasser, NaCl und eine Reihe anderer niedermolekularer Stoffe zu resorbieren, d. h. in den Blutkreislauf zurückzuführen. Ausgeschieden, d. h. nicht wieder resorbiert, wird vor allem Harnstoff, das Endprodukt des Abbaus stickstoffhaltiger Stoffe im Körper. Zu den wieder resorbierten Stoffen gehört auch die D-Glucose. Der Resorptionsprozess ist ein aktiver Stofftransportprozess gegen das Konzentrationsgefälle von Glucose (s. Abb. 2.49).

Für diesen Prozess muss Arbeit aufgewendet werden, der durch die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R \overline{G}$  von ATP zu ADP erbracht wird. Auf Einzelheiten des Mechanismus gehen wir hier nicht



**Abb. 2.49** Konzentrationsverlauf von D-Glucose von der Filtration zur Blutseite über eine biologische Lipidmembran (stark vereinfacht).

ein. Berechnen Sie den Arbeitsaufwand, um aus einem Liter des Filtrats mit der Konzentration  $c_1 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Glucose durch die Lipidmembran auf das konstante Konzentrationsniveau  $c_2 = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  in der Blutseite zu pumpen. Berechnen Sie auch die Mindestmolzahl von ATP, die dazu benötigt wird. Es gilt:



*Lösung:*

Wir können die aufzuwendende reversible Arbeit  $W$  als osmotische Arbeit auffassen, die zu leisten ist, um mit einer semipermeablen, nur für Wasser durchlässigen Modell-Membran,  $n = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 10^{-5} \text{ mol}$  vom Volumen  $V_1 = n/c_1$  auf das Volumen  $n/c_2$  zu komprimieren ( $\pi = nRT/V$  ist nach Gl. (1.142) der osmotische Druck):

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} \pi dV = -n \cdot RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -n \cdot RT \ln \frac{V_2}{V_1} = n \cdot RT \ln \frac{c_2}{c_1} \\ &= R \cdot 298 \cdot 1 \cdot 10^{-5} \ln 10^2 = 0,114 \text{ J} \end{aligned}$$

Der Mindestwert an freier Enthalpie, der aus der Umwandlung von ATP zu ADP bereitgestellt werden muss, beträgt also 0,114 J. Das entspricht  $0,114 \text{ J} / \Delta_{\text{R}}G = 3,6 \cdot 10^{-3}$ , also  $3,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol ATP}$ .

### 2.10.18 Deuterium-Verteilung im Gleichgewicht einer Mischung von $\text{H}_2\text{O} + \text{HDO} + \text{D}_2\text{O}$

Wir nehmen an, dass in einer künstlich hergestellten Wasserprobe 1/6 der Wasserstoffatome des flüssigen Wassers aus Deuterium besteht. Wie lautet die Gleichgewichtszusammensetzung in Molenbrüchen  $x_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $x_{\text{HDO}}$ ,  $x_{\text{D}_2\text{O}}$ ? Nehmen Sie an, die Mischung ist ideal. Alle notwendigen Daten



finden Sie in Tabelle A.3 im Anhang. Machen Sie Gebrauch von der Methode der atomaren Bilanzen.

*Lösung:*

Die freien Bildungsenthalpien  $\Delta^f \bar{G}(298)$  betragen:  $\Delta^f \bar{G}_{\text{H}_2\text{O}}(298) = -237,19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta^f \bar{G}_{\text{D}_2\text{O}}(298) = -243,53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta^f \bar{G}_{\text{HDO}}(298) = -242,36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Für die Gleichgewichtskonstante  $K$  gilt demnach:

$$K = \frac{[\text{HDO}]^2}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{D}_2\text{O}]} = \exp \left[ -\frac{-242,36 \cdot 2 + 237,19 + 243,53}{R \cdot 298} \cdot 1000 \right] \\ = 5,02 = x_{\text{HDO}}^2 / (x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{D}_2\text{O}})$$

Es gelten ferner die atomaren Bilanzen:

$$n_{\text{H}} = ([\text{HDO}] + 2[\text{H}_2\text{O}]) \cdot V_{\text{Wasser}}$$

$$n_{\text{D}} = ([\text{HDO}] + 2[\text{D}_2\text{O}]) \cdot V_{\text{Wasser}}$$

Ferner gilt laut Vorgabe mit  $n_{\text{D}} / (n_{\text{D}} + n_{\text{H}}) = 1/6$ :

$$n_{\text{D}}/n_{\text{H}} = 0,2 \quad \text{sowie} \quad x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{HDO}} + x_{\text{D}_2\text{O}} = 1$$

Damit folgt zunächst:

$$\frac{x_{\text{HDO}} + 2x_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{HDO}} + 2x_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,2 \quad \text{bzw.} \quad 2x_{\text{HDO}} + 5x_{\text{D}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}}$$

Einsetzen von  $x_{\text{HDO}} = 1 - x_{\text{D}_2\text{O}} - x_{\text{H}_2\text{O}}$  ergibt dann:

$$2 + 3x_{\text{D}_2\text{O}} = 3x_{\text{H}_2\text{O}}$$

und somit:

$$K = 5,02 = \frac{(1 - x_{\text{H}_2\text{O}} - x_{\text{D}_2\text{O}})^2}{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (x_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2}{3})} = \frac{(\frac{5}{3} - 2x_{\text{H}_2\text{O}})^2}{x_{\text{H}_2\text{O}} (x_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2}{3})}$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung lautet:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{3,2549}{2} + \sqrt{\left(\frac{3,2549}{2}\right)^2 + 2,723} = 0,6903$$

Daraus folgt:

$$x_{\text{D}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{2}{3} = 0,02363 \quad \text{sowie} \quad x_{\text{HDO}} = 1 - 0,6903 - 0,02363 = 0,28607$$

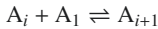
wir überprüfen das Ergebnis: Bruchteil der D-Atome =  $x_{\text{HDO}} + 2x_{\text{D}_2\text{O}} / (2x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{D}_2\text{O}} + 2x_{\text{HDO}}) = 0,1666 \dots = 1/6$ .

### 2.10.19 Exzessenthalpie der Mischung einer kettenassoziiierenden mit einer nicht assoziierenden Flüssigkeit

Berechnen Sie die molare Exzessenthalpie der beiden Flüssigkeiten A und B:

$$\bar{H}^E = \bar{H}_M - x_A \bar{H}_A^0 - (1 - x_A) \bar{H}_B^0$$

A sei die assoziierende Flüssigkeit mit  $K_i = K$  (s. Abschnitt 2.7.3). Die molare Reaktionsenthalpie für einen Assoziationsschritt (z. B. Wasserstoffbrückenbindung)



wird mit  $\Delta h^*$  bezeichnet. Ermitteln Sie  $\bar{H}_M$ ,  $\bar{H}_A^0$  und  $\bar{H}^E$  aus der jeweiligen Zahl der Wasserstoffbrücken multipliziert mit  $\Delta h^*$ . Da B nicht assoziiert, gilt  $\bar{H}_B^0 = 0$ .

*Lösung:*

Man berechnet zunächst den Enthalpieinhalt  $(n_A + n_B) \bar{H}_M$  der Mischung mit den Molzahlen  $n_A$  und  $n_B$ . Er muss gleich der Zahl der Wasserstoffbrücken multipliziert mit  $\Delta h^*$  sein. Mit  $n_i$  bezeichnen wir die Molzahl des Assoziates  $A_i$ . Jedes Assoziat der Kettenlänge  $i$  in der Mischung enthält  $(i - 1)$  H-Brücken. Es gilt also:

$$(n_A + n_B) \bar{H}_M = \Delta h^* \cdot \sum_{i=1}^{\infty} (i - 1) \cdot n_i$$

Es gilt ja:

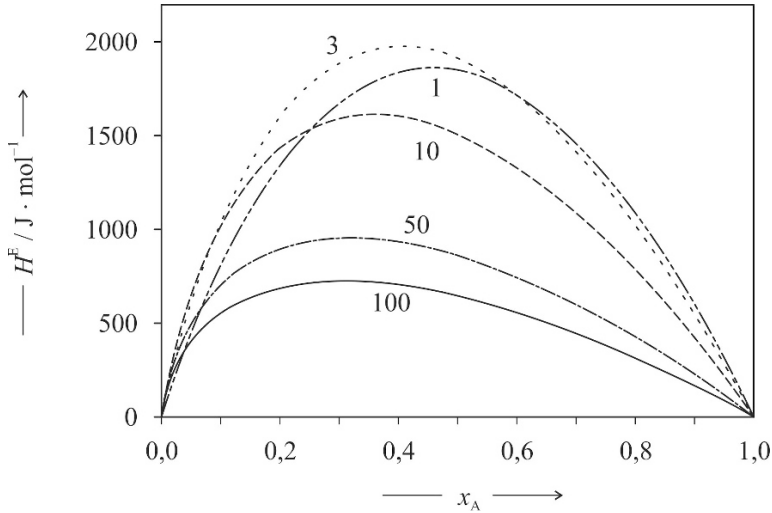
$$n_A = \sum i \cdot n_i$$

Ferner sind die Ableitungen Gl. (2.84) bzw. Gl. (2.85) zu beachten:

$$\begin{aligned} \bar{H}_M &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_i - \sum_{i=1}^{\infty} n_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_i + n_B} \cdot \Delta h^* \\ &= \Delta h^* \cdot \frac{\sum i \cdot n_i}{\sum i \cdot n_i + n_B} \left( 1 - \frac{\sum n_i}{\sum i \cdot n_i} \right) = \Delta h^* \cdot x_A \left( - \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot c_i} \right) \\ &= \Delta h^* \cdot x_A \cdot \left( 1 - \frac{(1 - K \cdot x_1)^{-1}}{(1 - K \cdot c_1)^{-2}} \right) = \Delta h^* \cdot x_A \cdot K \cdot c_1 \end{aligned}$$

$x_A$  ist der Molenbruch der assoziierenden Komponente. Für reine assoziierende Flüssigkeit A erhält man daraus ( $x_A = 1$ ):

$$\bar{H}_A^0 = \Delta h^* \cdot K \cdot c_1^0$$



**Abb. 2.50**  $\bar{H}^E$  einer Alkohol + Alkan-Mischung nach Gl. (2.153) als Funktion von  $x_A$  mit  $\bar{V}_A = 58,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{V}_B = 107,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta h^* = -25,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Zahlenwerte  $K, a = 0$ .

Damit ergibt sich unter Beachtung von  $\bar{H}_B^0 = 0$ :

$$\bar{H}^E = x_A \Delta h^* \cdot K (c_1 - c_1^0) = x_A \cdot \Delta h^* \cdot \left( \frac{K}{\bar{V}_A} \right) (c_1 \bar{V}_A - c_1^0 \cdot \bar{V}_A)$$

Um  $c_1$  und  $c_1^0$  als Funktion des Molenbruches  $x_A$  auszudrücken, schreiben wir Gl. (2.86) um, wobei wir berücksichtigen, dass  $c_M/c_M^0 = \Phi_A = x_A \bar{V}_A / (x_A \bar{V}_A + (1 - x_A) \cdot \bar{V}_B)$  gilt.  $\Phi_A$  ist der Volumenbruch des Alkohols,  $\bar{V}_A = 1/c_M^0$  ist sein Molvolumen und  $\bar{V}_B$  das von B. Man erhält also:

$$c_1 \cdot \bar{V}_A = \frac{2 \cdot (K/\bar{V}_A) \cdot \Phi_A - \sqrt{4(K/\bar{V}_A) \cdot \Phi_A + 1}}{2(K/\bar{V}_A)^2 \cdot \Phi_A} \quad (2.152)$$

Entsprechendes gilt für  $c_1^0 \cdot \bar{V}_A$ , hier ist  $\Phi_A = 1$ .

$\bar{H}^E$  ist positiv (endotherm), da gilt:  $\Delta h^* < 0$  und  $c_1^0 > c_1$ . Beim Mischprozess werden H-Brücken aufgebrochen, daher muss Energie zugeführt werden. Bemerkenswert ist, dass  $\bar{H}^E$  mit abnehmenden Werten von  $K$  bzw.  $K/\bar{V}_A$  zunächst zunimmt, aber unterhalb von Werten  $K/\bar{V}_A \approx 3$  wieder abnimmt. Ein Rechenbeispiel zeigt Abb. 2.50. Die Temperaturabhängigkeit von  $\bar{H}^E$  durchläuft also nach der Assoziationstheorie ein Maximum, das ist typisch für Alkohol + Alkan-Mischungen und wird bei diesen Mischungen auch häufig beobachtet. Es sei noch angemerkt, dass zu dem durch Assoziation bedingten Ausdruck für  $\bar{H}^E$  in der Regel noch ein weiterer Term  $\bar{H}_{\text{vdW}}^E$  hinzu zu addieren ist, der die unspezifischen v. d. Waals-Kräfte berücksichtigt, so dass zur Beschreibung

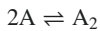
von  $\overline{H}^E$  folgende Form gut geeignet ist:

$$\overline{H}^E = x_A \Delta h^* \cdot K (c_1 - c_1^0) + a \Phi_A (1 - \Phi_A) \quad (2.153)$$

mit  $c_1 \cdot \overline{V}_A$  bzw.  $c_1^0 \cdot \overline{V}_A$  nach Gl. (2.152) und dem Volumenbruch  $\Phi = x_A \cdot \overline{V}_A / (x_A \cdot \overline{V}_A + (1 - x_B) \overline{V}_B)$ .  $a$  ist ein für die Wechselwirkungen der v. d. Waals-Kräfte charakteristischer Parameter, der spezifisch für die jeweilige Mischung ist.

### 2.10.20 Darstellung chemischer Gleichgewichte im Gibbs'schen Dreieck

Wir betrachten als Beispiel das chemische Assoziationsgleichgewicht:



in einem Lösemittel L. Alle Gleichgewichtszusammensetzungen lassen sich als Kurve in einem Gibbs'schen Dreieck darstellen. Es gelten die Gleichungen:

$$K = \frac{x_{A_2}}{x_A^2} \quad \text{und} \quad x_A + x_{A_2} + x_L = 1$$

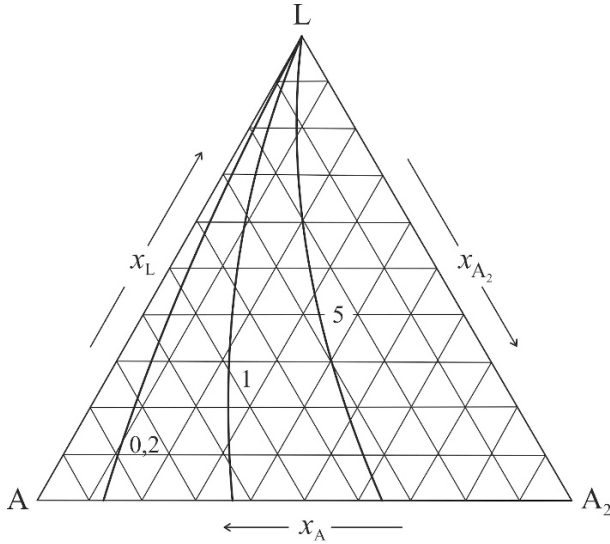
Wir eliminieren  $x_{A_2}$  aus diesen beiden Gleichungen und erhalten folgende quadratische Gleichung zur Lösung von  $x_A$  als Funktion von  $x_L$ :

$$x_A^2 + \frac{1}{K} \cdot x_A - (1 - x_L) / K = 0$$

bzw.

$$x_A = -\frac{1}{2K} + \sqrt{\left(\frac{1}{2K}\right)^2 + \frac{1 - x_L}{K}}$$

Als Beispiel wählen wir  $K = 0,2$  sowie  $K = 1$  und  $K = 5$  unter der vereinfachenden Annahme, dass  $K$  unabhängig von der Zusammensetzung des ternären Gemisches  $A + A_2 + L$  ist. Die berechneten Kurvenverläufe der Gleichgewichtszusammensetzungen sind in Abb. 2.51 dargestellt.



**Abb. 2.51** Kurven der Gleichgewichtszusammensetzung für die Reaktion  $2A \rightleftharpoons A_2$  in einem Lösemittel L mit den angegebenen Zahlenwerten für die Gleichgewichtskonstante  $K$ .

Thermodynamik der Mischungen  
Mischphasen, Grenzflächen, Reaktionen,  
Elektrochemie, äußere Kraftfelder

Heintz, A.

2017, XXI, 770 S. 313 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-49923-8