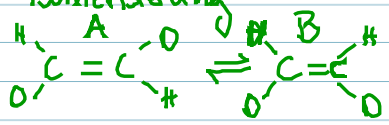


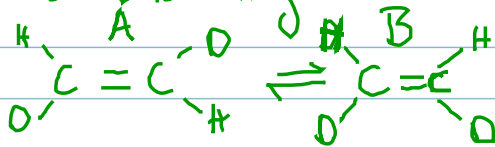
<p>05 Jul. 17</p>	<p><u>12. Chem. Gleichgew.</u></p>
	<p><u>11 Allg.</u></p>
	<p>Bsp. Isomerisierung</p> 
	<p>mögl. Fragen:</p>
	<ul style="list-style-type: none"> • Richtung! (Spontan) • vollständig? • GG: Temp., Druck, Konz.?
	<p>Ausgangspunkt: spont. Prozess? $\Delta S_{ges} > 0$ chem. Pot \rightarrow Min $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ $\leftarrow (\Delta G)_{p,T} < 0$ Entropieänderung System Entropieänderung Umgebung</p>
	<p>$A \rightleftharpoons B$ $p, T = \text{const.}$</p>
	<p>$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$</p>
	<p>mit $dn_A = -\nu_A d\xi$ $\nu_A = -1$ $\nu_B = 1$</p>
	<p>$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$</p>
	<p>$= d\xi (\mu_B - \mu_A)$</p>
	<p>$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A = \Delta_R G$</p>
	<p>GG? $\Delta_R G = 0 \rightarrow \mu_A = \mu_B$</p>

05 Juli 17

12. Chem. Gleichgew.

12.1 Allyl.

Bsp: Isomerisierung



mögl. Fragen:

- Richtung? (Spontan)
- vollständig?
- GG: Temp, Druck, Konz.?

Ausgangspunkt. Spont. Prozess? $\Delta S_{\text{ges}} > 0$
chem Pot \rightarrow Min

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T \Delta S} \quad \leftarrow (\Delta G)_{p, T} < 0$$

↑ Entropieänderung System

↑ Entropieänderung Umgebung



$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

$$\text{mit } dn_A = -1 d\xi \quad \nu_A = -1 \quad \nu_B = 1$$

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi$$

$$= d\xi (\mu_B - \mu_A)$$

$$\left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{p, T} = \mu_B - \mu_A = \Delta_R G$$

$$\text{GG? } \Delta_R G = 0 \rightarrow \mu_A = \mu_B$$

Reaktionsablauf $\Delta_R G < 0$

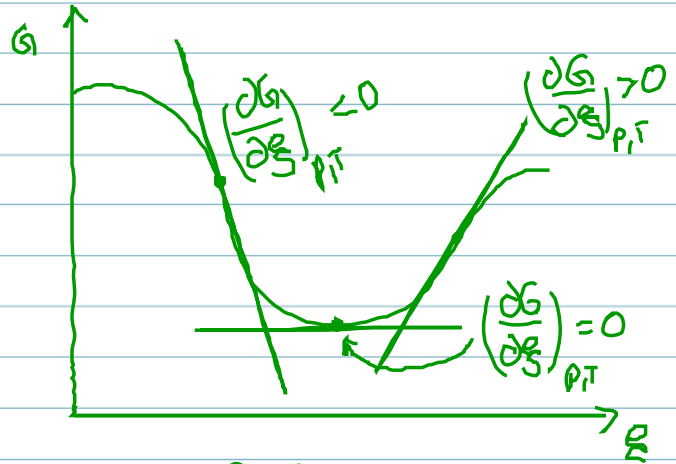
$A \rightarrow B$ falls $\mu_A > \mu_B$

$B \rightarrow A$ falls $\mu_B > \mu_A$

Kont. abh.?

μ_A, μ_B

↳ id. Gase im GG



$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) = \mu_B^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) = \mu_B$$

$$- \underbrace{(\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus)}_{\Delta_R G^\ominus} = RT \ln \underbrace{\left(\frac{p_B}{p_A} \right)}_{K_p} \rightarrow \text{GG-Konstante}$$

freie Standardreaktionsenthalpie (z.B.: 25°C, Standarddruck 1 bar)

$$- \frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = \ln K_p = \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{gl}}$$

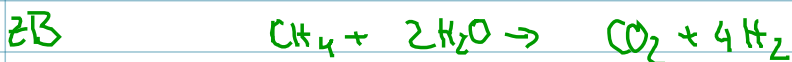
↓
Gleichgewichts drücke

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln (K_p)$$

$\Delta_R G^\ominus < 0 \rightarrow k > 1$ GG bei B

$\Delta_R G^\ominus > 0 \rightarrow k < 1$ GG bei A

Verallg. $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_C C + \nu_D D$



$$\Delta_R G = \left(\frac{\partial G}{\partial R} \right)_{P,T} = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D + \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B \stackrel{!}{=} 0$$

id. Gase: $\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)$

$$- \frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = \nu_C \ln \left(\frac{p_C}{p^\ominus} \right) + \nu_D \ln \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)$$

$$-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = \ln \left(\frac{p_C}{p^\ominus} \right)^{\nu_C} + \ln \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)^{\nu_D} \dots$$

$$-\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT} = \ln \left(\frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus} \right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}} \right) = \ln(K_p)$$

Massenwirkungsgesetz

$$K_p = \frac{\left(\frac{p_C}{p^\ominus} \right)^{\nu_C} \left(\frac{p_D}{p^\ominus} \right)^{\nu_D}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right)^{\nu_A} \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right)^{\nu_B}} = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$$

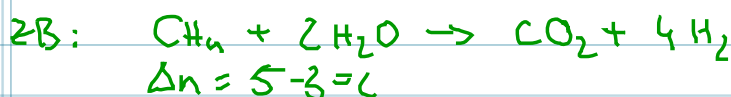
$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln(K_p)$$

Umrechnung auf Konz.

$$p_i = c_i RT$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{c_C}{c^\ominus} \right)^{\nu_C} \left(\frac{c_D}{c^\ominus} \right)^{\nu_D}}{\left(\frac{c_A}{c^\ominus} \right)^{\nu_A} \left(\frac{c_B}{c^\ominus} \right)^{\nu_B}} \left(\frac{c^\ominus}{p^\ominus RT} \right)^{\Delta n}$$

K_c $\Delta n = \sum_i \nu_i$



↳ wenn $\Delta n = 0 \Rightarrow K_c = K_p$

Realflüssig

Reale Systeme Flüss, Gase

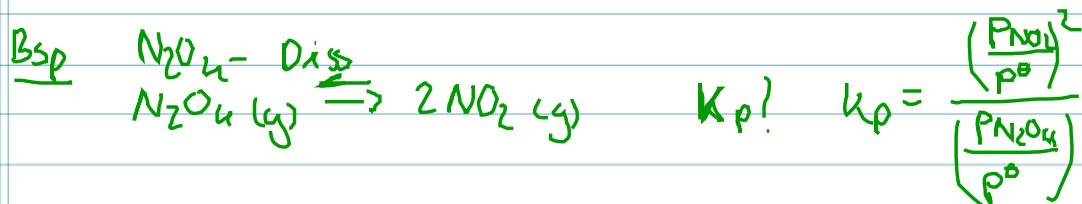
$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(a_i) \quad \text{mit} \quad a_i = \gamma_i x_i$$

$$K = \left(\frac{a_C \text{ (l)} \quad a_D \text{ (l)}}{a_A \text{ (l)} \quad a_B \text{ (l)}} \right)_{\text{Gl}} = \left(\frac{x_C \text{ (l)} \quad x_D \text{ (l)}}{x_A \text{ (l)} \quad x_B \text{ (l)}} \right)_{\text{Gl}} = \prod_i (\gamma_i)^{\nu_i}$$

K_x

$$K_f = \left(\frac{f_C \text{ (l)} \quad f_D \text{ (l)}}{f_A \text{ (l)} \quad f_B \text{ (l)}} \right)_{\text{Gl}}$$

mit $f_i = p_i \phi_i$
 \uparrow Fugazität $\quad \uparrow$ Fugazitätskoeff.



$$\Delta_R G^\ominus = (2 \cdot 51,31 - 97,89) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 4,73 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R H^\ominus = 57,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \Delta_R S^\ominus = \cancel{175,83} 175,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (T = 298\text{K})$$

$$\Rightarrow \Delta_R G^\ominus = 4,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$K_p = \exp[-\Delta_R G^\ominus / RT] = 0,15$$

Temp?

05. Juli

12.2 Temp. abh der K_p -Konst

$p = \text{konst}$

$$-\Delta_R G^\ominus = RT \ln K_p$$

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$$

$$R \ln(K_p) = - \frac{\Delta_R G^\ominus}{T}$$

$$R \left(\frac{\partial \ln(K_p)}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_R G^\ominus}{T} \right) \right)_p$$

$$= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_R H^\ominus}{T} - \Delta_R S^\ominus \right) \right)_p$$

$$R \left(\frac{\partial \ln(K_p)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H^\ominus}{T^2}$$

\Leftrightarrow

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln(K_p)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H^\ominus}{T^2 R}}$$

van't Hoffsche
Reaktionsisotherme

entsp für $V = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \ln(K_c)}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta_R U^\ominus}{RT^2}$$

van't Hoffsche
Reaktionsisotherme

Exp. Best von $\Delta_R H^\ominus$

1) Kalorimeter 2) T abh von $K_p \rightarrow \approx \text{const}$ (nicht T abh)

$$d(\ln(K_p)) = \frac{\Delta_R H^\ominus}{R T^2} dT = - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$



hier: endotherm $\rightarrow \Delta_R H^\ominus > 0$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} > 0 \quad \text{GK nach rechts}$$