

Chemische Thermodynamik

Kapitel 12: Chemisches Gleichgewicht

22. November 2019

Gliederung

- 1 Reaktionslaufzahl
- 2 Chemisches Gleichgewicht
 - Diskussion
 - Gasreaktionen
 - Lösungen
 - Was bedeutet das?
- 3 p- und T-Abhängigkeit von K
 - Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten
 - Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten
- 4 Beispiel: Das Haber-Bosch Verfahren

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Ausgleich: Werte der Molzahle

Chemische Reaktionen sind ein typisches Beispiel für Ausgleichsprozesse:

- Bei konstantem p , T und n führt die Reaktion zu einem Ausgleich der Molzahlen.
- Das Gleichgewicht ist durch das Minimum von G gegeben.

$$G(p, T, n, \xi) \quad n = \sum_i n_i$$

- Im GG stellen sich die Molzahlen ein, beschrieben durch den **inneren Freiheitsgrad** ξ ,
- Die sogenannte **Reaktionslaufzahl** ξ ist durch das Minimum von G eindeutig bestimmt.

Zustandsgleichungen: Verschiebung des GG

Die Lage des Gleichgewichts hängt dann aber dennoch von p und T ab. Dies kann in technischen Prozessen genutzt werden, um die Reaktionsausbeute zu optimieren.

Wir verwenden nun die Gibbs'sche Fundamentalgleichung (Gl. ??) um das thermodynamische Gleichgewicht von Reaktionen zu finden.



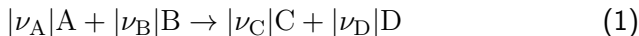
$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i.$$

- Für p , $T = \text{konst.}$ erhalten wir

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0$$

- Wir haben nun k Parameter n_i , die wir bestimmen wollen, wir werden diese auf einen reduzieren.

Wir betrachten die Reaktion



mit den **stöchiometrischen Koeffizienten** der einzelnen Komponenten ν_i ($i = A, B, C, D$), deren Stoffmenge durch die **Molzahlen** n_i gegeben ist.

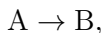
- Die **Konzentration** der Komponenten sei durch $[i]$ bezeichnet.
- Für die mathematische Beschreibung erlauben wir auch negative ν_i , daher werden in Gl. 1 Beträge verwendet.

Um eine eindeutige Beschreibung des Reaktionsverlaufs zu erhalten, wird die sogenannte **Reaktionslaufzahl** ξ eingeführt:

$$\xi = \frac{n_i}{|\nu_i|}. \quad (2)$$

n_i gibt die Stoffmenge der chemischen Spezies in ‚mol‘ an.

Die Änderungen der Molzahlen der Reaktanten ist negativ, da deren Stoffmenge abnimmt. Betrachten wir die Reaktion



so ist $-dn_A = dn_B$ und

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_A}{\nu_A}$$

gilt nur wenn ν_A negativ ist.

Um zu einer einheitlichen Schreibweise zu kommen, werden daher die ν_i **der Reaktanten mit einem Minuszeichen** versehen. Die Änderung der Reaktionslaufzahl während einer Reaktion ist dann:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} = \dots \quad (3)$$

Die Reaktionslaufzahl ist 0 am Anfang der Reaktion und 1 am Ende, alle Werte dazwischen zeigen den Verlauf der Reaktion an.

Beispiel

Wir betrachten die Reaktion



für die wir die Reaktionslaufzahl wie folgt erhalten:

$$d\xi = \frac{dn_C}{4} = \frac{dn_D}{1} = \frac{dn_A}{-1} = \frac{dn_B}{-2}.$$

dn_A und dn_B sind negativ (nehmen ab), aber durch die Vorzeichenkonvention sind alle Größen positiv. Damit sieht man sofort den Sinn der Reaktionslaufzahl: sie charakterisiert die Reaktion als solche, sie ist also unabhängig davon, welche Reaktanten oder Produkte man betrachtet!

Für $p, T = \text{konst.}$ erhalten wir

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0$$

Mit der Reaktionslaufzahl $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ auch schreiben

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi. \quad (5)$$

- G ändert sich mit ξ , G ist also eine Funktion von ξ .
- alle anderen Größen sind nun Konstanten, damit wird sich das Gleichgewicht bei einem Wert von ξ einstellen, für den G ein Minimum hat, wie in Abb. 1 skizziert.

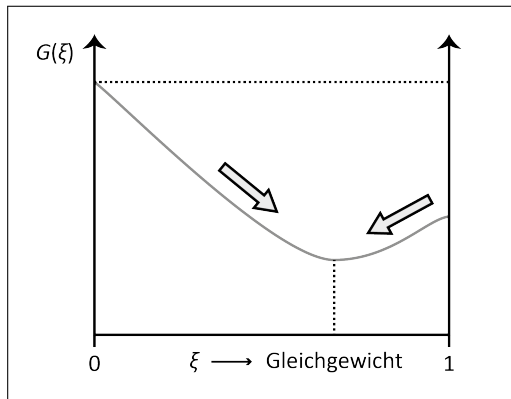


Abbildung: Schematische Darstellung von $G(\xi)$. Das Gleichgewicht erhält man durch das Minimum von G , der Wert von ξ an dieser Stelle gibt das Verhältnis der Reaktanden und Produkte an.

Um dieses zu finden, suchen wir die Stelle ξ , bei der die erste Ableitung $dG/d\xi = 0$ ist,

$$0 = \frac{dG}{d\xi} = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = \Delta_r G. \quad (6)$$

Beispiel: Die μ_i sind die molaren freien Enthalpien, d. h. am Beispiel obiger Reaktion Gl. 4 ist die Summe

$$\sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i = 4G_{mC} + G_{mD} - G_{mA} - 2G_{mB} = \Delta_r G$$

gleich der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$.

Wichtig

- An dieser Stelle sieht man, dass hier effektiv der Formalismus der Hemmungen, in Kap. 7 mit z_i eingeführt, verwendet wird.
- Der Anfangszustand ist für den Wert der Hemmung $\xi = 0$ gegeben, diese wird dann gelöst und die Reaktion nimmt ihren Verlauf.
- Das Gleichgewicht stellt sich für den Wert der Hemmung ξ_0 ein, für den $G(\xi)$ ein Minimum einnimmt.

Mit

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (7)$$

wird dies zu:

$$\begin{aligned} 0 = \Delta_r G &= \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_{i=1}^k \nu_i \ln a_i \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln \left(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \right) = \Delta_r G^0 + RT \ln K. \quad (8) \end{aligned}$$

K wird Gleichgewichtskonstante genannt.

Beispiel

Anhand der Reaktion Gl. 4:

$$\Delta_r G = 4G_{mC}^0 + G_{mD}^0 - G_{mA}^0 - 2G_{mB}^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^4 a_D}{a_A a_B^2} \right). \quad (9)$$

Somit gilt im Gleichgewicht:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \quad (10)$$

mit (p : Produkte, r : Reaktanten)

$$K = \frac{\prod_p a_i^{\nu_i}}{\prod_r a_i^{|\nu_i|}}. \quad (11)$$

Das Gleichgewicht in Gl. 10 wird durch zwei Teile bestimmt, zum einen durch die freien Enthalpien (bzw. deren chemischen Potenziale) der Reinstoffe μ_i^0 , und zum anderen durch die Mischungsterme, die in K eingehen.

Nehmen wir an, es gäbe keine Mischungsterme und die Reaktion ist exotherm.

- Dann wäre die Reaktion vollständig durch $\Delta_r G^0$ bestimmt, Gl. 7 wird damit zu

$$\mu_i = \mu_i^0.$$

- Damit ist $K = 0$ und da $\Delta_r G^0 < 0$ würden die Reaktanten komplett reagieren, am Ende der Reaktion würden nur die Produkte vorliegen.
- In Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate ξ ist dies in Abb. 3(a) durch die Gerade gegeben.

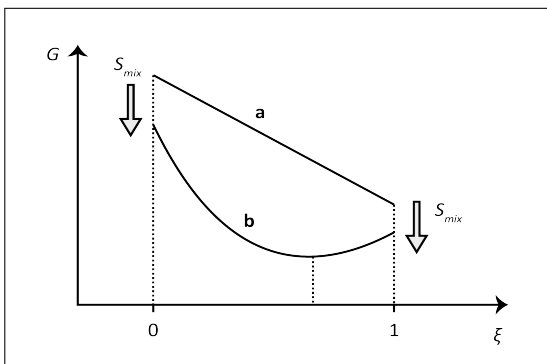


Abbildung: Verlauf einer Reaktion, dargestellt durch die Freie Enthalpie vs. Reaktionskoordinate. (a) Die Mischungsbeiträge sind nicht berücksichtigt, man erhält man eine Gerade.

Nun betrachten wir den Mischungsterm, nehmen aber an, dass es sich um eine ideale Mischung handelt,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i.$$

- Damit ist die Mischung nur durch entropische Beiträge bestimmt, für $\xi = 0$ gibt es eine Mischung von A und B, für $\xi = 1$ eine Mischung von C und D,
- daher haben Reaktanten und Produkte einen weiteren freien Enthalpiebeitrag (Kap. 11)

$$TS_{\text{mix}} = -nRT \sum_i x_i \ln x_i.$$

Die freie Enthalpie der Reaktanten und Produkte ist also um diesen Beitrag durch die Mischung abgesenkt, wie in Abb. 3(b) gezeigt.

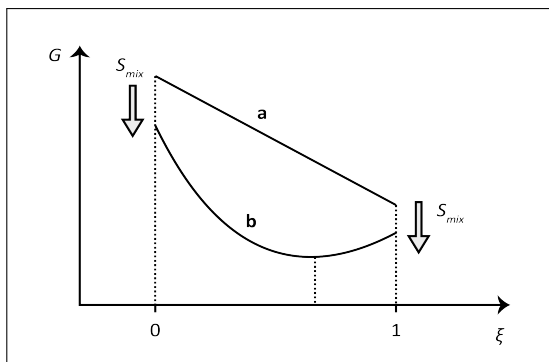


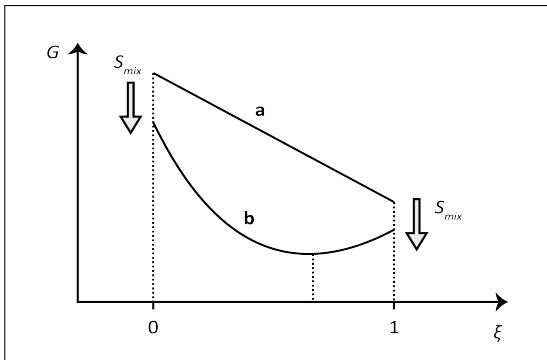
Abbildung: (b) Mischungsbeiträge sind für eine ideale Mischung berücksichtigt. Hier wird die freie Enthalpie der Reaktanten und Produkte durch den Mischterm abgesenkt. Zudem erhält man durch die Mischung weitere Entropiebeiträge, wodurch die untere Kurve resultiert.

- Dieser Entropiebeitrag steigt mit der Anzahl der Komponenten und ist für alle Werte $0 < \xi < 1$ größer als für die Anfangszustände oder Endzustände, da nun Reaktanten und Produkte gleichzeitig vorliegen.
- Damit hat man also mehr Komponenten im Gemisch, was zu einem Ansteigen der Mischungsentropie führt.
- Man erwartet also, dass die Mischungsentropiekurve in (Abbildung in Kap. 11) die nun abgesenkte Gerade überlagert, und es ergibt sich qualitativ ein Verlauf wie in der Kurve in Abb. 3(b) gezeigt.
- Dadurch erhält man ein Minimum, und selbst bei positivem $\Delta_r G^0$ wird man aufgrund der Mischungsentropie eine Restkonzentration der Reaktanten erhalten.

Wenn man nun zu einer realen Mischung übergeht,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

spielen die Wechselwirkungsbeiträge in den a_i eine Rolle. Je nach deren relativer Stärke kann das Minimum noch verschoben werden, vertikal wie horizontal.



Die bisherige Herleitung hat sich auf einen beliebigen Referenzzustand, ausgedrückt durch μ_i^0 und $\Delta_r G^0$ bezogen. Im Folgenden werden wir die Gleichungen auf den Standardzustand ($p^\ominus = 1 \text{ bar}$, $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$) beziehen, $\Delta_r G^\ominus$ ist dann analog zu $\Delta_r H^\ominus$ die freie Standardreaktionsenthalpie.

Wir betrachten eine Reaktion, bei der alle Komponenten in der Gasphase vorliegen.

- Die Referenz sind die Reinstoffe bei $p^\ominus = 1\text{bar}$ mit den chemischen Potenzialen μ_i^\ominus .
- Die Mischung steht unter einem beliebigen Druck p , der von dem Referenzdruck verschieden sein kann, und
- die einzelnen Komponenten stehen unter den Partialdrücken p_i mit

$$p = \sum_i p_i.$$

Wir betrachten eine ideale Mischung, $a_i = x_i = \frac{p_i}{p}$, d.h., wir müssen zuerst das chemische Potenzial in der Mischung berechnen. Dies machen wir in zwei Schritten.

Das chemische Potenzial des Reinstoffs bei Druck p erhalten wir durch

$$\mu_i^*(p) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus}. \quad (12)$$

In der Mischung liegt nur der Partialdruck p_i vor, das chemische Potenzial ist also

$$\mu_i(p) = \mu_i^*(p) + RT \ln \frac{p_i}{p}. \quad (13)$$

Wir setzen Gl. 12 in Gl. 13 ein und erhalten

$$\mu_i(p) = \mu_i^\ominus + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} + RT \ln \frac{p_i}{p} = \mu_i^\ominus + RT \ln p_i \quad (14)$$

da für den Standardzustand der Druck $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ gilt.

Nun berechnen wir wie oben die Gleichgewichtskonstante wie folgt

$$0 = \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta_r G^\ominus - RT \ln K_p \quad (15)$$

Diese kann man auf zwei Weisen darstellen:

Partialdrücke: K_p

$$K_p = \left(\frac{\prod_p p_i^{\nu_i}}{\prod_r p_i^{|\nu_i|}} \right), \quad (16)$$

Molenbruch: K_x

Mit

$$x_i = \frac{p_i}{p}$$

wird Gl. 14 zu

$$\mu_i(p) = \mu_i^\ominus + RT \ln px_i = \mu_i^\ominus + RT \ln p + RT \ln x_i. \quad (17)$$

Für Gl. 15 ergibt sich dann

$$0 = \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i(p) = \Delta_r G^\ominus - RT \ln \left[\left(\frac{\prod_p x_i^{\nu_i}}{\prod_r x_i^{|\nu_i|}} \right) \left(\frac{\prod_p p^{\nu_i}}{\prod_r p^{|\nu_i|}} \right) \right], \quad (18)$$

oder

$$\Delta_r G^\ominus = RT \ln \left[K_x p^{\Delta \nu} \right]. \quad (19)$$

mit $\Delta\nu = \sum \nu_i$ und

$$K_x = \frac{\prod_p x_i^{\nu_i}}{\prod_r x_i^{|\nu_i|}}$$

Vergleich mit oben ergibt

$$K_x p^{\Delta\nu} = K_p. \quad (20)$$

Beispiel

Für das Beispiel der Reaktion $A + 2B \rightarrow 4C + D$ erhält man

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{|\nu_A|} p_B^{|\nu_B|}} = \frac{p_C^4 p_D}{p_A p_B^2}$$

und

$$K_x = \frac{x_C^4 x_D}{x_A x_B^2},$$

und mit $\Delta\nu = \sum \nu_i = 4 + 1 - 1 - 2 = 2$ ergibt sich

$$K_x p^2 = K_p.$$

Für reale Gase müssen die obigen Ausdrücke entsprechend mit den f_i formuliert werden, d.h., die p_i für die idealen Mischungen werden durch die Fugazitäten f_i in der realen Mischung ersetzt.

Für Lösungen haben wir in Kap. 11 die Aktivitäten auf eine Standardkonzentration c_{\ominus} bezogen,

$$x_i = \frac{c_i}{c_{\ominus}}, \quad (21)$$

man erhält für den Standarddruck p^{\ominus} und die Standardkonzentration c_0 ,

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \ln \frac{c_i}{c_{\ominus}}.$$

Damit kann man für ideale Lösungen ein K_c definieren:

$$K = K_c = \left(\frac{c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D}}{c_A^{|\nu_A|} c_B^{|\nu_B|}} \right), \quad (22)$$

das für nicht-ideale Flüssigkeiten durch die γ_i korrigiert werden muss, analog zu den realen Gasen.

Die Stoffe einer einfachen Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ seien in einer idealen Lösung, wir verwenden K_c :

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_c$$

oder

$$K_c = e^{-\Delta_r G^\ominus / RT}.$$

Die G^\ominus der Stoffe sind bekannt. Als Beispiel nehmen wir an, $\Delta_r G^\ominus = -4,2 \text{ kJ/mol}$ und $RT \approx 2,5 \text{ kJ/mol}$ (bei $T = 300 \text{ K}$), d. h.

$$e^{1,66} = K_c = \frac{c_C c_D}{c_A c_B}.$$

Damit erhält man als Gleichgewicht ein Verhältnis von
Produkten/Reaktanten = 5,3/1.

- $\Delta_r G^0 = -4,2 \text{ kJ/mol}$ $T = 300$: Produkte/Reaktanten = 5,3/1.
- $\Delta_r G^0 = -4,2 \text{ kJ/mol}$ $T = 400$: Produkte/Reaktanten = 3,5/1.
- $\Delta_r G^0 = -8,4 \text{ kJ/mol}$ $T = 300$: Produkte/Reaktanten = 28/1.
- $\Delta_r G^0 = -42 \text{ kJ/mol}$ $T = 300$: Produkte/Reaktanten = $17 \cdot 10^6/1$.

Das gibt uns schon ein gutes Gefühl für thermodynamische Gleichgewichte: Wenn sich verschiedene Zustände um nur einige wenige kJ/mol unterscheiden, werden wir alle diese Zustände im System finden.

Beispiele hierfür insbesondere sind verschiedene Rotamere oder Molekülkonformationen, die sich oft nur in diesem Energiebereich unterscheiden (Reaktion $A \rightarrow B$, A und B sind die Rotamere). Komplexe Moleküle haben daher oft nicht mehr nur eine Konformation, sondern liegen in vielen unterschiedlichen Konformeren in Lösung vor (z. B. Proteine, Polymere etc.).

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

G^\ominus ist die Enthalpie bei p^\ominus , T^\ominus , daher eine Konstante und nicht von p und T abhängig. Daher gilt ebenso:

$$\frac{\partial K}{\partial p} = 0.$$

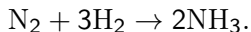
Damit ist $K = K_p$ unabhängig vom Druck.

Betrachten wir Gl. 20

$$K_p = K_x p^{\Delta\nu},$$

so sieht man, dass bei einer Änderung des Drucks p die Änderung von $p^{\Delta\nu}$ durch eine Änderung K_x kompensiert werden muss, da K_p gleich bleibt. Wenn man den Außendruck p verändert, wird sich K_x verändern und damit wird sich das Gleichgewicht verschieben.

Beispiel



Bei einem bestimmten Druck p_1 sollen jeweils 50% Reaktanten und Produkte vorliegen, d. h. wir haben 50% NH_3 , 37,5% H_2 und 12,5% N_2 ,

$$K_x = \frac{0,5^2}{0,375^3 \cdot 0,125} = 37,9,$$

und $\Delta\nu = 2 - 1 - 3 = -2$.

Nun verdoppeln wir den Druck, d. h., $p_2 = 2 p_1$. Da K_p konstant ist, muss gelten:

$$K_x^1 p_1^{\Delta\nu_i} = K_x^2 p_2^{\Delta\nu_i}$$

Die Molenbrüche verschieben sich also,

$$K_x^2 = K_x^1 \frac{p_1^{-2}}{p_2^{-2}} = K_x^1 \left(\frac{1}{2}\right)^{-2} = 4K_x^1$$

Bei erhöhtem Druck wird das System auf die Seite der Produkte (Zähler wird größer) verschoben. Auf der Produktseite haben wir nur die Hälfte der Gasmoleküle wie auf der Seite der Reaktanten. Eine Verschiebung des Gleichgewichts bedeutet eine Reduktion des Volumens. Wird der Druck erhöht reagiert das System also so, dass das Volumen verkleinert wird, die Druckerhöhung wird dadurch zu kompensieren versucht.

Einschlägig ist hier das Prinzip von **Le Chatelier**:
Wenn das Gleichgewichtssystem einer äußeren Störung ausgesetzt wird, reagiert es derart, dass diese Störung reduziert wird.

Wenn der Druck erhöht wird, reagiert das System so, dass die Teilchenzahl vermindert wird (und umgekehrt). In dem obigen Beispiel wird das Gleichgewicht zu den Produkten verschoben, da hier die Teilchenzahl kleiner ist.

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

Mit der Gibbs-Helmholz-Beziehung (Kap. 9)

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{1}{R} \frac{\partial (\Delta_r G^0 / T)}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

erhält man die van't-Hoff-Gleichung

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}. \quad (23)$$

Integrieren:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} dT. \quad (24)$$

Wenn $\Delta_r H^0$ nicht von T abhängig ist, erhält man:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right). \quad (25)$$

Durch Messung von $\ln K$ bei verschiedenen Temperaturen kann man also auch $\Delta_r H^0$ bestimmen, eine Alternative zur Kalorimetrie.

Wie ändert sich nun das Gleichgewicht mit T ?

- **exotherm**, $\Delta_r H^0 < 0$:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} < 0,$$

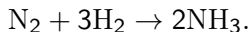
Reaktion verlagert sich in Richtung der Reaktanten, d. h., die Wärmeerzeugung wird reduziert.

- **endotherm** $\Delta_r H^0 > 0$:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} > 0,$$

Reaktion verlagert sich in Richtung der Produkte. D. h., hier gilt das Prinzip von Le Chatelier. Bei Erhöhung der Temperatur wird die Wärmeentwicklung reduziert, und umgekehrt.

Die obige Reaktion



wird im industriellen Maßstab zur Ammoniaksynthese eingesetzt.
Das Problem besteht darin, das wenig reaktive N_2 -Molekül mit H_2 zur Reaktion zu bringen.

Die Reaktion ist zwar bei Standardbedingungen stark exotherm, allerdings bedingt das Brechen der N-Dreifachbindung eine hohe Reaktionsbarriere. Diese kann zwar durch einen Katalysator abgesenkt werden, aber die Reaktion ist bei Zimmertemperatur immer noch zu ineffizient.

Daher muss bei hohen Temperaturen (ca. 800°C) gearbeitet werden. Die Temperaturabhängigkeit von K verschiebt das Gleichgewicht dann aber so stark auf die Seite der Reaktanden, dass die Ausbeute nahezu verschwindet.

Nun haben wir oben gesehen, dass eine Druckerhöhung das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Daher wird der Prozess großtechnisch bei etwa 300 bar und 500°C gefahren, was sehr energieintensiv ist, aber zufriedenstellende Ausbeuten ermöglicht.