

Inhalt von Abschnitt 3.4

3.4 Chemische Reaktionen und Reaktionsgleichgewichte

3.4.1 Diskussion der chemischen Reaktionsbereitschaft einer Mischung

3.4.2 Die Änderung der Freien Enthalpie und die Reaktionslaufzahl ξ

3.4.3 Gleichgewichtsbedingungen und Massenwirkungsgesetz

3.4.4 Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung mittels der Reaktionslaufzahl ξ

3.4.5 Gibbssche Phasenregel in Systemen mit chemischen Reaktionen

3.4.6 Approximation der Gleichgewichtskonstanten

3.4 Chemische Reaktionen und Reaktionsgleichgewichte ¹⁾

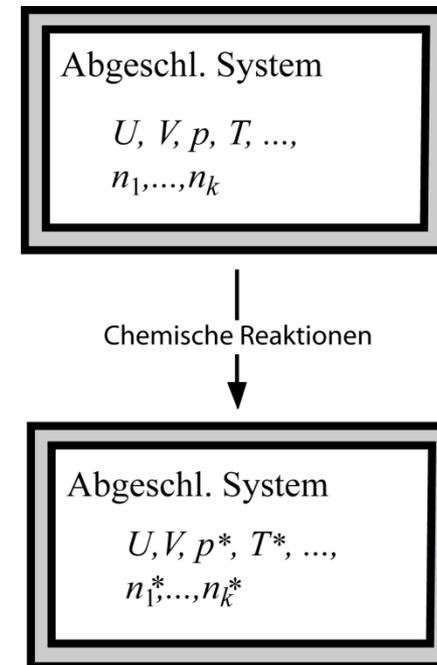
Die Teilchenzahlen in einem System können sich durch Stoffumwandlungen verbunden mit chemischen Reaktionen ändern.

Abgeschlossenes System ($U = const$) mit festen Wänden ($V = const$) und chemischen Reaktionen

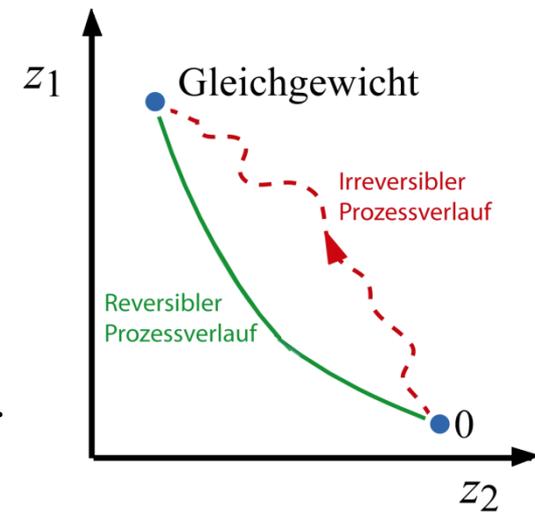
$$dU \stackrel{!}{=} 0, \quad dV \stackrel{!}{=} 0, \quad dn_i \stackrel{!}{\neq} 0$$

Forderung für Gleichgewicht $S \rightarrow S_{\max}$:

$$dS \stackrel{GG}{=} 0$$



Die irreversible Zustandsänderung vom Beginn „0“ zum Gleichgewicht „GG“ denken wir uns durch einen reversiblen Prozess ersetzt.



Für diesen können wir die Fundamentalgleichung der Entropie anschreiben:

$$T dS = dU + p dV - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad \text{mit} \quad \mu_i = - \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U, V, n_j, j \neq i}$$

Mit $dU = 0$, $dV = 0$ folgt dann für die Chemischen Potentiale des abgeschlossenen Systems:

$$T dS = - \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

Dies lässt sich auf Grund der Bruttoreaktionsgleichung

$$\sum_{i=1}^k \nu_i C_i = 0 \quad \text{mit} \quad \nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$$

für die chemische Reaktion zwischen chemischen Komponenten C_i vereinfachen.

Die Bruttoreaktionsgleichung liefert den Zusammenhang

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_j}{\nu_j} \stackrel{!}{=} dn,$$

so dass

$$T \frac{dS}{dn} = - \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i.$$

Gleichgewicht

Für Gleichgewicht gilt, dass die Entropie ein Maximum annimmt:

$$\frac{dS}{dn} \stackrel{\text{GG}}{=} 0$$

Wegen

$$T \frac{dS}{dn} = - \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \stackrel{\text{GG}}{=} 0.$$

folgt für **chemisches Gleichgewicht** die Bedingung

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \stackrel{\text{GG}}{=} 0 \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U, V, n_j, j \neq i}$$

Dies führt auf das **Massenwirkungsgesetz** (siehe Abschnitte 3.4.3 und 3.4.4. weiter unten).

In vielen Fällen wird kein abgeschlossenes System vorliegen.

Statt der Entropie können dann zweckmäßig andere thermodynamische Potentiale zur Formulierung von Gleichgewichtsbedingungen herangezogen werden.

Chemische Stoffumwandlungen werden bevorzugt unter Vorgabe von Druck und Temperatur ausgeführt¹⁾.

Das passende thermodynamische Potential ist in diesem Fall die Freie Enthalpie G , da ihr p und T als natürlichen Variablen zugeordnet sind.

Für Gleichgewicht gilt dann analog, da $G \rightarrow G_{\min}$

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \stackrel{\text{GG}}{=} 0 \quad \text{mit} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p,n_j, j \neq i}$$

Übung

Leiten Sie die Gleichgewichtsbedingungen für chemisches Gleichgewicht

$$\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \stackrel{\text{GG}}{=} 0$$

für ein System ab, bei dem Druck p und Temperatur T konstant gehalten werden.

Bis ins 19. Jahrhundert dachte man, dass die eigentliche Triebkraft einer Reaktion bei konstantem Druck die Enthalpie sei.

⇒ Bevorzugt exotherme Vorgänge also mit $\Delta H < 0$ sollten freiwillig ablaufen.

Spontane endotherme Reaktionen beobachtet man jedoch insbesondere bei höheren Temperaturen¹⁾.

Aber: Unter Umständen auch erst, wenn die Temperatur tief genug ist.

Diese Vielfalt verwirrt zunächst.

¹⁾ Prinzip von Le Chatelier : das System versucht den höheren Temperaturen durch Abkühlung entgegen zu wirken.

Diskussion der chemischen Reaktionsbereitschaft einer Mischung (Forts.)

Erfahrung bei chemischen Reaktionen bei vorgegebenem Druck und Temperatur:

$\Delta H < 0$: Die Reaktion läuft ab; je höher die Temperatur, desto besser.

$\Delta H < 0$: Die Reaktion läuft nur ab, wenn die Temperatur tief genug ist.

$\Delta H > 0$: Die Reaktion läuft nur ab, wenn die Temperatur hoch genug ist.

Diskussion der chemischen Reaktionsbereitschaft einer Mischung (Forts.)

Irreversible Prozesse:

Bei Vorgabe von Druck und Temperatur, nimmt die Freie Enthalpie $G = H - T S$ im Gleichgewicht ein Minimum an.

Dies bringt mit $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ Ordnung in die vorstehende Tabelle:

$\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$: Die Reaktion läuft ab; je höher die Temperatur, desto besser.

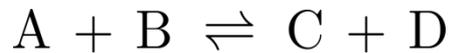
$\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$: Die Reaktion läuft nur ab, wenn die Temperatur tief genug ist.

$\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$: Die Reaktion läuft nur ab, wenn die Temperatur hoch genug ist.

Zusätzliche Erkenntnis:

$\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$: Die Reaktion läuft gar nicht ab, $\Delta G > 0$ (endergonisch)

Modellreaktion und grafische Interpretation

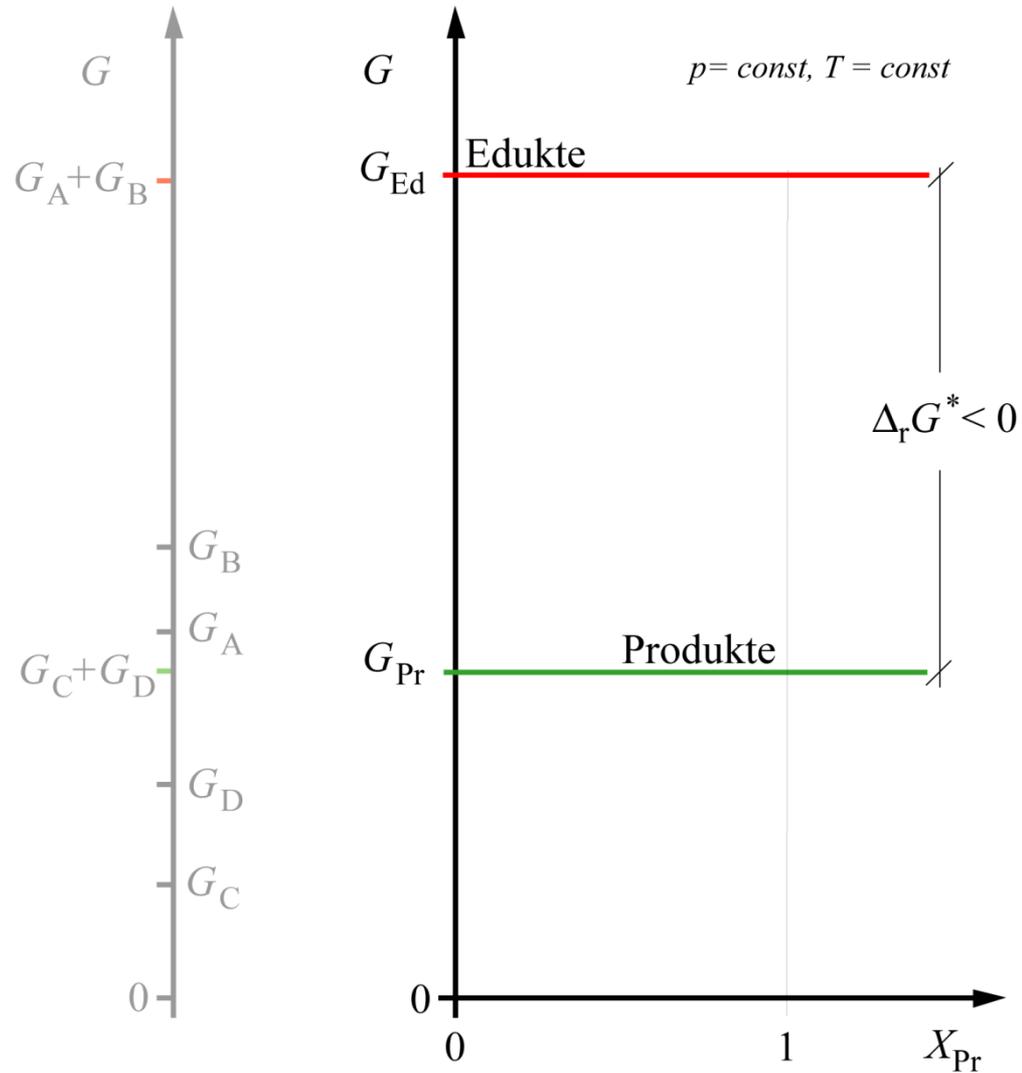


Freie Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_r G^*$$

Das grafische Beispiel ist für den Fall, dass

$$\Delta_r G^* < 0$$



Die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G_r^*$$

zwischen den reinen Komponenten steht jedoch nicht für den Antrieb der Reaktion vollständig zur Verfügung.

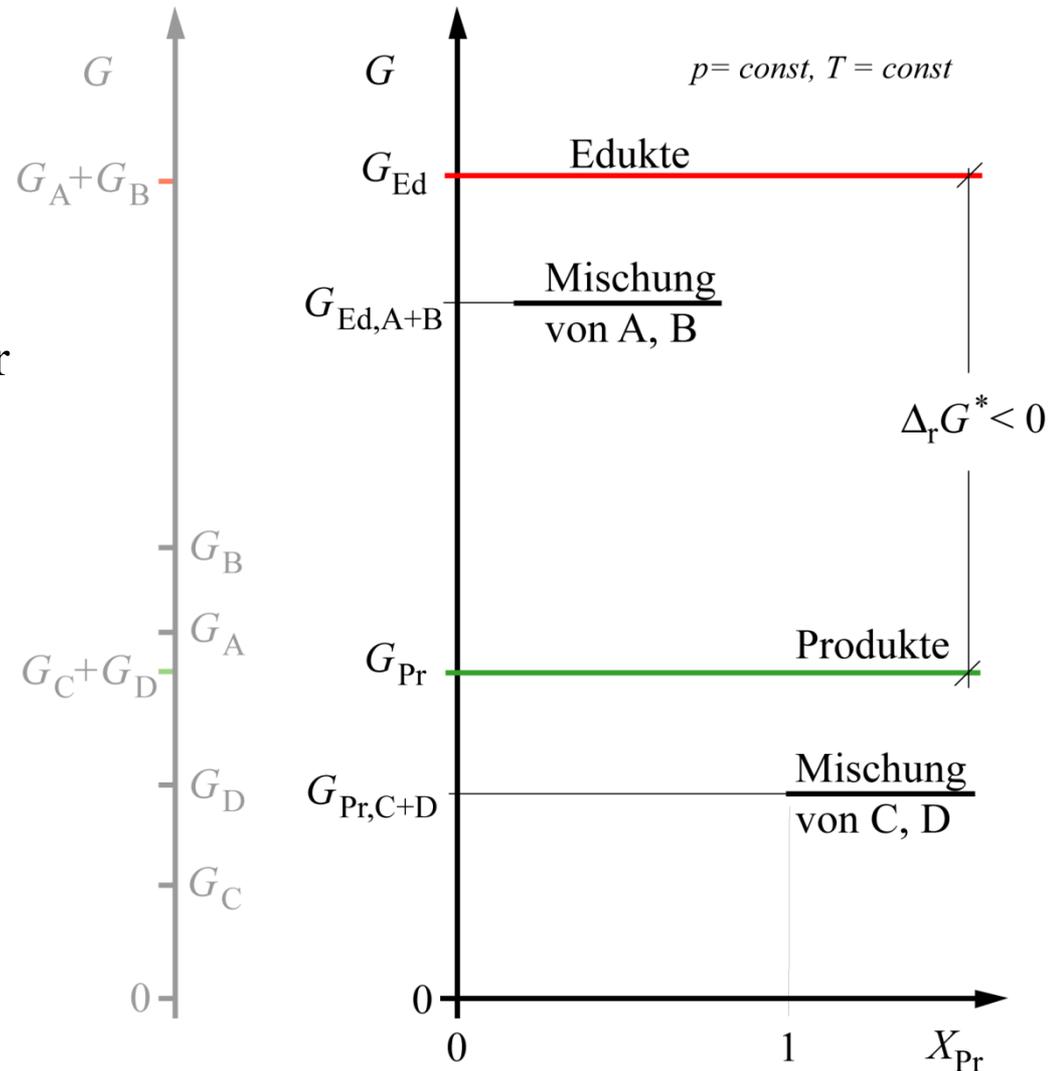
Ursache:

Einfluss der Mischungsentropie auf die verfügbare Freie Enthalpie:¹⁾

$$G_{\text{Ed, A+B}} < G_{\text{Ed}} = G_A + G_B$$

¹⁾ Hierbei ist angenommen, dass die

Freie Exzessenthalpie nicht positiv ist, d.h. $T S_{\text{ex}} \geq H_{\text{ex}}$. Dies ist z. B. bei idealen Gasen stets der Fall.



Das chemische Gleichgewicht stellt sich am Minimum ein.

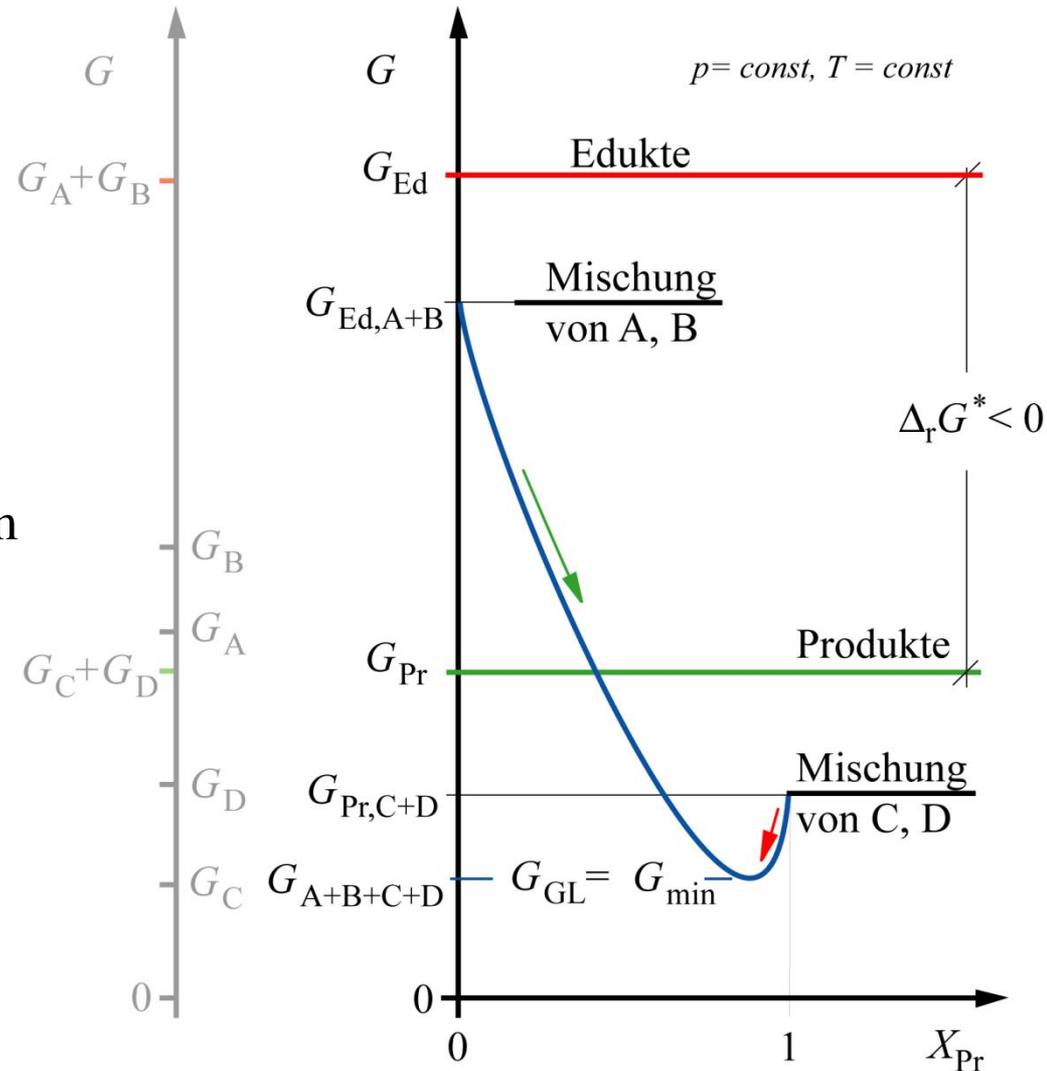
Das vollständige Ablaufen einer Reaktion ist hypothetisch!

Wegen der Mischungsentropie liegt am Minimum stets eine Mischung aus **allen** beteiligten Reaktanten vor, hier A, B, C und D:

$$G_{A+B+C+D} < G_{\text{Ed}, A+B}$$

und

$$G_{A+B+C+D} < G_{\text{Pr}, C+D}$$



Es sind auch Reaktionen mit einer freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta G_r^* > 0$$

möglich.

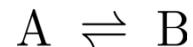
Dies ist nicht im Widerspruch zu

$\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$: Die Reaktion läuft gar nicht ab, $\Delta G > 0$ (endergonisch)

Da obige Aussage sich auf die Daten der **reinen** Komponenten bezieht und die Mischungsentropie nicht berücksichtigt ist.

3.4.2 Die Änderung der Freien Enthalpie und die Reaktionslaufzahl ξ

Der einfachste Fall einer Reaktion ist das Gleichgewicht zwischen zwei Komponenten A und B:



Zum Beispiel die Isomerisierungsreaktion von n-Pentan zu iso-Pentan.¹⁾

Dies bedeutet, dass $\nu_A' = 1$ mol der Komponente A zugunsten von $\nu_B'' = \nu_A' = 1$ Mol der Komponente B umgewandelt wird.

Eine infinitesimale Menge dn der Komponente A gehe in B über, dann gilt (vergl. Abschnitt 2.1):

$$dn_A = -dn \quad \text{und} \quad dn_B = +dn$$

Der so definierte Mengenumsatz dn wird auch als Änderung der **Reaktionslaufzahl $d\xi$** bezeichnet.

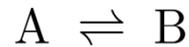
$$dn_A = -dn \quad \text{und} \quad dn_B = +dn \quad dn \stackrel{!}{\rightarrow} d\xi$$

Die Reaktionslaufzahl ξ ist ein Maß für den Fortschritt einer Reaktion.

Für die reine Komponente A wird definiert: $\xi = 0$

Für $\xi = 1$ ist genau $\nu_A' = 1$ mol der Komponente A in $\nu_B'' = 1$ Mol der Komponente B überführt worden.

Bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck ist für die Reaktion



die Änderung der Freien Enthalpie durch

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (-\mu_A + \mu_B) d\xi$$

oder

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

bestimmt.

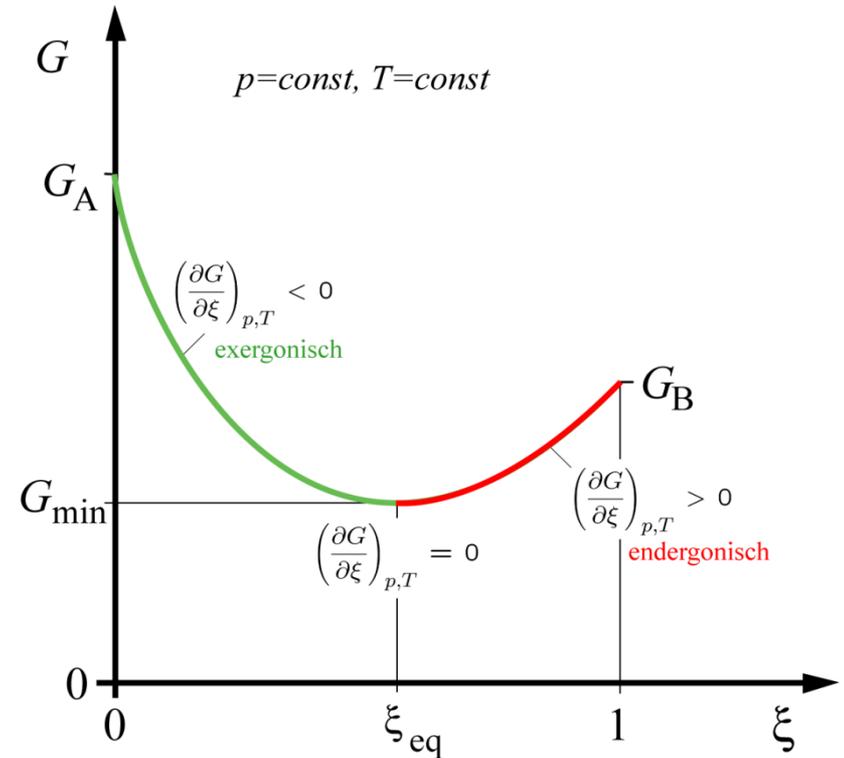
Dies ist zu interpretieren als die Änderung der Freien Enthalpie pro mol Formelumsatz:

$$\Delta_r g_m = \mu_B - \mu_A$$

Da in $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \mu_B - \mu_A$ die Chemischen Potentiale von der Zusammensetzung der Mischung abhängen, ändert sich auch die Steigung der Kurve $G(\xi)$ mit dem Reaktionsfortschritt.

Für $\mu_A > \mu_B$ ist die Steigung negativ, es läuft die Reaktion $A \rightarrow B$ ab (spontan ablaufend, exergonisch).

Im anderen Fall ist die Steigung positiv, so dass $B \rightarrow A$ abläuft (spontan in Gegenrichtung laufend, endergonisch).

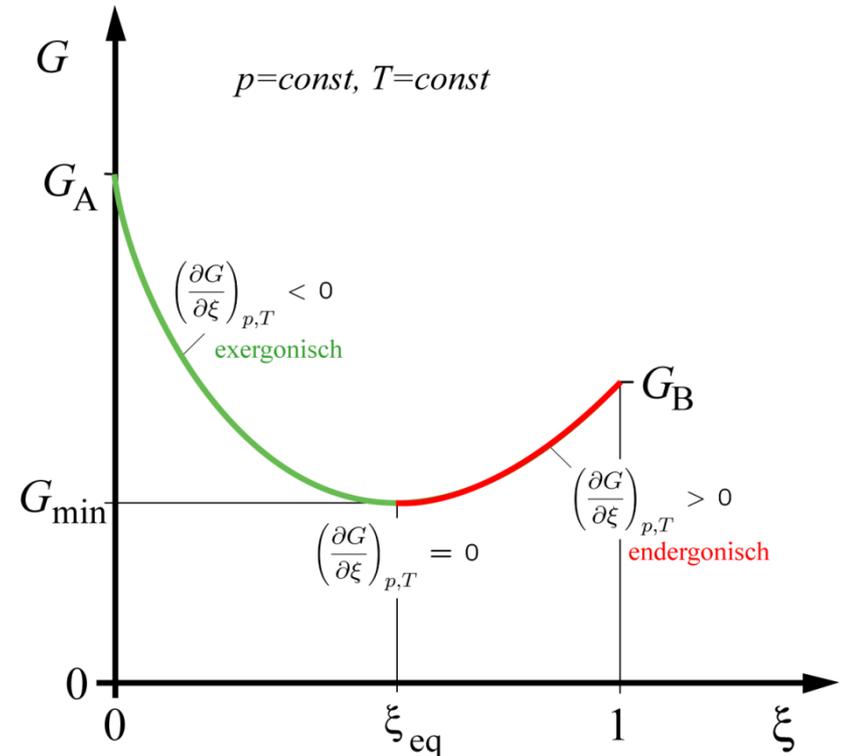


Der spezielle Fall des **Gleichgewichts** ist gegeben, wenn $\mu_A = \mu_B$ ist.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet also:

$$\Delta_r g_m = \mu_B - \mu_A \stackrel{!}{=} 0$$

Pro mol Formelumsatz ist die Änderung der Freien Enthalpie Null, wenn die Reaktion bei der Gleichgewichtszusammensetzung abläuft.



3.4.3 Gleichgewichtsbedingungen und Massenwirkungsgesetz

Wir wollen nun aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\Delta_r g_m = \mu_B - \mu_A \stackrel{!}{=} 0$$

die Gleichgewichtszusammensetzung einer reagierenden Mischung berechnen.

Die Chemischen Potentiale μ_A und μ_B in der Mischung sind ganz allgemein von Druck p und Temperatur T sowie von der Zusammensetzung der Mischung abhängig.

Wir formulieren die Chemischen Potentiale in Bezug auf den Standarddruck p° :

$$\mu_A(p, T, n_1, \dots, n_k) = \mu_A^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_A = \mu_A^{*\circ} + \Delta\mu_A$$

$$\mu_B(p, T, n_1, \dots, n_k) = \mu_B^*(p^\circ, T) + \Delta\mu_B = \mu_B^{*\circ} + \Delta\mu_B$$

Wir erhalten damit für die Freie Reaktionsenthalpie pro Mol Formelumsatz

$$\Delta_r g_m = \mu_B - \mu_A = \mu_B^{*\circ} - \mu_A^{*\circ} + \Delta\mu_B - \Delta\mu_A$$

und für das Gleichgewicht

$$-(\mu_B^{*\circ} - \mu_A^{*\circ}) = (\Delta\mu_B - \Delta\mu_A)_{\text{eq}}$$

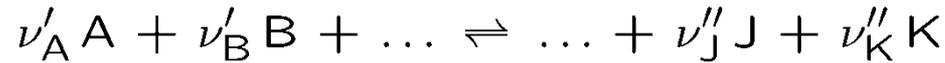
Die beiden Terme auf der linken Seite

$$-(\mu_B^{*\circ} - \mu_A^{*\circ}) = -\Delta_r g_m^{*\circ}(T)$$

sind unabhängig von der Gemischzusammensetzung und vom Druck p unter dem die Reaktion abläuft.

Sie sind alleine durch die Stoffdaten der reinen Komponenten beim Standarddruck p° festgelegt! Dieser Zahlenwert liefert die Grundlage zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung, die im Term der rechten Seite eingeht.

Erweitert auf allgemeinere Reaktionen mit k Komponenten wie



$$dG = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \right) dn \quad \text{mit} \quad \nu_i = \nu''_i - \nu'_i$$

gilt für Gleichgewicht

$$\Delta_r g_m = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \stackrel{!}{=} 0$$

und damit

$$-\Delta_r g_m^{*\circ}(T) = \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \Delta \mu_i(p, T, n_1, \dots, n_k) \right)_{\text{eq}}$$

Definition der Gleichgewichtskonstanten

Der Zahlenwert

$$-\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{*\circ} = -\Delta_r g_m^{*\circ}(T)$$

legt die Gleichgewichtskonstante $K_p(T)$ fest.

$$\ln K_p(T) = \frac{-\Delta_r g_m^{*\circ}}{\mathcal{R}T} \quad \text{bzw.} \quad K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g_m^{*\circ}}{\mathcal{R}T}\right)$$

Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung

Aus der Gleichgewichtsbedingung

$$-\Delta_r g_m^{*\circ} = \sum_{i=1}^k \Delta \mu_i$$

folgt mit der Definition der Gleichgewichtskonstanten:

$$-\frac{\Delta_r g_m^{*\circ}}{\mathcal{R} T} = \ln K_p(T) = \frac{\left(\sum_{i=1}^k \nu_i \Delta \mu_i(p, T, n_1, \dots, n_k) \right)_{\text{eq}}}{\mathcal{R} T}$$

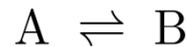
Um die Gleichgewichtszusammensetzung ausrechnung zu können, benötigen wir die Funktionen $\Delta \mu_i$, $i=1, \dots, k$.

Für ideale Gase können die $\Delta\mu_i$ aus der Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials unmittelbar berechnet werden.

Mit dem jeweiligen Partialdrucken p_i der Komponenten I können wir schreiben¹⁾:

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^{*\circ} = \mathcal{R}T \ln \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right) = \mathcal{R}T \ln \left(\frac{p_i}{p} \frac{p}{p^\circ} \right) = \mathcal{R}T \ln \left(X_i \frac{p}{p^\circ} \right)$$

Für unsere einfache Reaktion



ergibt sich dann das sogenannte Massenwirkungsgesetz

$$\ln K_p(T) = \left(\ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right) - \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \right)_{\text{eq}} = \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right)_{\text{eq}} = \ln \left(\frac{X_B}{X_A} \right)_{\text{eq}} \quad \text{bzw.} \quad K_p(T) = \frac{p_B}{p_A} = \frac{X_B}{X_A}$$

Mit dem Systemdruck $p=p_A+p_B$ errechnen sich die Partialdrucke der Gleichgewichtsmischung zu:

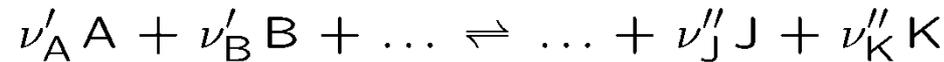
$$p_A = p X_{A,\text{eq}} = p \frac{1}{1 + K_p(T)} \quad \text{und} \quad p_B = p X_{B,\text{eq}} = p \frac{K_p(T)}{1 + K_p(T)}$$

Für die Molenbrüche ergibt sich:

$$X_{A,\text{eq}} = \frac{1}{1 + K_p(T)} \quad \text{und} \quad X_{B,\text{eq}} = \frac{K_p(T)}{1 + K_p(T)}$$

Die Molenbrüche erweisen sich für diese Reaktion als unabhängig vom Druck p unter dem die Reaktion abläuft. Diese Druckunabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts stellt sich im vorliegenden Spezialfall einer äquimolaren Reaktion immer ein.

Erweitert auf allgemeinere Reaktionen wie



ergibt sich in der idealen Gasphase dann mit

$$\nu_i = \nu''_i - \nu'_i$$

folgendes Massenwirkungsgesetz in allgemeiner Form für die Gleichgewichtszusammensetzung

$$K_p(T) = \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)_{\text{eq}}^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \prod_{i=1}^k \left(\frac{p_i}{p} \right)_{\text{eq}}^{\nu_i}$$

oder

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i} \prod_{i=1}^k X_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$$

Für nicht-äquimolare Reaktionen mit $\sum \nu_i \neq 0$ hängt die Gleichgewichtszusammensetzung vom Druck p ab.

Die Molenbrüche im Gleichgewicht errechnen sich aus:

$$\tilde{K}_p(T) = \prod_{i=1}^k X_{i,\text{eq}}^{\nu_i} \quad \text{mit} \quad \tilde{K}_p(T) = K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{-\sum \nu_i}$$

Ist die Molzahl der Produkte in einer Reaktion beispielsweise größer als die Molzahl der Edukte, so gilt

$$\sum \nu_i > 0 \quad \text{und} \quad \tilde{K}_P(T) < K_p(T)$$

Das Gleichgewicht verschiebt sich demnach in Richtung der Edukte.

Zusammenfassung

- Definitionen der Gleichgewichtskonstanten $K_p(T)$

$$K_p(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r g_m^{*\circ}}{\mathcal{R}T}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta_r g_m^{*\circ} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{*\circ}$$

Der Zahlenwert folgt aus den Stoffdaten der reinen Komponenten bei Standarddruck.

- Massenwirkungsgesetz

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum \nu_i} \prod_{i=1}^k X_{i,\text{eq}}^{\nu_i}$$

Die Beziehung ist gültig für ideale Gase.

3.4.4 Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung mittels der Reaktionslaufzahl ξ

Wenn die Edukte im Reaktionsgefäß zusammengebracht werden, beginnt die chemische Reaktion (sofern sie freiwillig abläuft: $\Delta G < 0$).

Die Zusammensetzung des Gemisches ändert sich mit der Zeit t bis zur Gleichgewichtszusammensetzung für $t \rightarrow \infty$, die durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt wird.

Die stöchiometrischen Koeffizienten nach $\nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$ (' Edukte, '' Produkte) liefern ein Mengenverhältnis für den Verbrauch oder die Bildung jeder Komponente i

$$dn_i = \nu_i dn = \nu_i d\xi$$

Mit dem repräsentativen Umsatz dn oder der Änderung der Reaktionslaufzahl $d\xi$ haben wir eine Normierung erreicht, die für alle Komponenten i die Mengenänderung bei fortschreitender Reaktion beschreibt.

$$dn_i = \nu_i dn = \nu_i d\xi$$

Vorwärtsreaktion: $dn = d\xi > 0$ (Reaktionsverlauf nach rechts zu den Produkten)

Rückwärtsreaktion: $dn = d\xi < 0$ (Reaktionsverlauf nach links zu den Edukten)

Wenn die Anfangszusammensetzung eines reaktionsfähigen Gemisches von Edukten nicht stöchiometrisch ist, läuft die Reaktion für $t \rightarrow \infty$ bis zu einem Maximum ξ_{\max} , bei dem einer der Edukte aufgebraucht ist.

Entsprechend gilt für die Rückwärtsreaktion, dass ξ einen Minimalwert ξ_{\min} erreicht, wenn mindestens einer der Produktstoffe aufgebraucht ist.

In jedem Fall verändert sich ξ in Richtung auf den Gleichgewichtswert ξ_{eq} .

Berechnung der Reaktionslaufzahl ξ_{eq} und der Molenbrüche der Reaktanten für chemisches Gleichgewicht

Die Reaktionslaufzahl ξ_{eq} im Gleichgewicht wird sich so einstellen, dass bei einem System mit vorgegebenem Druck und Temperatur die Freie Enthalpie ein Minimum annimmt.

Dies führt bei gegebener Gleichgewichtskonstanten K_p auf das Massenwirkungsgesetz

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \prod_{i=1}^k X_i^{\nu_i}$$

Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten K_p wird bestimmt aus Daten der Reinstoffe mittels

$$K_p(T) = \exp \left(\frac{-\Delta_r g_m^{*\circ}}{\mathcal{R} T} \right)$$

Beispiel: Synthetisierung von Ethanol aus Ethen und Wasser

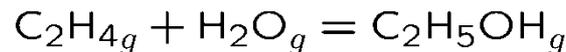
Unter Luftabschluss soll die Gasphasenreaktion von Ethen C_2H_4 mit Wasser H_2O zu Ethanol bei einer Temperatur von 500 K betrachtet werden, wenn 2 Mole Ethen und 1 Mol Wasser miteinander reagieren.

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist $K_p(500\text{ K}) = 1,256 \cdot 10^{-2}$.

Gesucht ist die Gleichgewichtskonzentration von Ethanol im Reaktionsgefäß bei Standarddruck und den notwendigen Druck p , wenn sich im Gleichgewicht ein Molenbruch von 10% Ethanol einstellen soll.

Lösung:

Bruttoreaktionsgleichung:



Mit der Bruttoreaktion



gilt

$$-\nu_{\text{C}_2\text{H}_4} = -\nu_{\text{H}_2\text{O}} = \nu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1, \quad \sum_{i=1}^3 = -1$$

Zwischen Gleichgewichtskonstanten $K_p(T)$ und Molenbrüchen gilt die Abhängigkeit:

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum_{i=1}^k \nu_i} \prod_{i=1}^k X_i^{\nu_i}$$

liefert damit

$$K_p(T) = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{-1} \prod_{i=1}^3 X_i^{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{X_{\text{C}_2\text{H}_4} X_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

$$dn_{\text{C}_2\text{H}_4} = -\nu'_{\text{C}_2\text{H}_4} dn_{\text{C}_2\text{H}_4} = -1 d\xi$$

$$dn_{\text{H}_2\text{O}} = -\nu'_{\text{H}_2\text{O}} dn_{\text{H}_2\text{O}} = -1 d\xi$$

$$dn_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = +\nu''_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} dn_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 d\xi$$

Diese Mengenbeziehungen integrieren wir:

$$\int_{n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0}^{n_{\text{C}_2\text{H}_4}} d\tilde{n}_{\text{C}_2\text{H}_4} = n_{\text{C}_2\text{H}_4} - n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = -1 (\xi - \xi_0) \Rightarrow n_{\text{C}_2\text{H}_4} = n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 - (\xi - \xi_0)$$

$$\int_{n_{\text{H}_2\text{O}}^0}^{n_{\text{H}_2\text{O}}} d\tilde{n}_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = -1 (\xi - \xi_0) \Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - (\xi - \xi_0)$$

$$\int_{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0}^{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} d\tilde{n}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} - n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = +1 (\xi - \xi_0) \Rightarrow n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 + (\xi - \xi_0)$$

Darin ist die Anfangszusammensetzung im Reaktionsgefäß wählbar.

Wenn wir die Edukte in stöchiometrischer Zusammensetzung vermischen, gilt

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 \stackrel{!}{=} 2 n_0, \quad n_{\text{H}_2\text{O}}^0 \stackrel{!}{=} 1 n_0, \quad n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 \stackrel{!}{=} 0 \text{ mol} \quad \text{mit} \quad n_0 = 1 \text{ mol} \quad \text{und} \quad \xi_0 = 0 \text{ mol}$$

und damit

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = 2 n_0 - \xi$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_0 - \xi$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \xi$$

bzw. für die Molenbrüche ergibt sich

$$X_{\text{C}_2\text{H}_4} = (2 n_0 - \xi) / n_{\text{ges}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = (n_0 - \xi) / n_{\text{ges}}$$

$$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \xi / n_{\text{ges}}$$

mit

$$n_{\text{ges}} = 2 n_0 - \xi + n_0 - \xi + \xi = 3 n_0 - \xi$$

Dies setzen wir in die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{X_{\text{C}_2\text{H}_4} X_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

ein und erhalten

$$\frac{\xi n_{\text{ges}}}{(2 n_0 - \xi) (n_0 - \xi)} = \frac{\xi (3 n_0 - \xi)}{(2 n_0 - \xi) (n_0 - \xi)} = K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

Dies liefert die quadratische Gleichung für die Reaktionsfortschrittsvariable im Gleichgewicht mit zwei formalen Lösungen:

$$\xi^2 - 3 n_0 \xi + \frac{2 n_0^2 K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)}{1 + K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)} = 0 \quad \Rightarrow \quad \xi_{1,2} = \frac{3}{2} n_0 \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{8}{9} \frac{K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)}{1 + K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)}} \right)$$

Von den beiden Lösungen ist eine unphysikalisch:

Es muss gelten:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_4} = (2n_0 - \xi)/n_{\text{ges}} \stackrel{!}{>} 0 \quad \text{und} \quad X_{\text{H}_2\text{O}} = (n_0 - \xi)/n_{\text{ges}} \stackrel{!}{>} 0$$

Die Reaktionsfortschrittsvariable kann also nicht größer Eins werden, da dies zu einem negativen Molenbruch für Wasser führen würde.

Für Gleichgewicht erhalten wir also als einzige Lösung

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{3}{2} n_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9} \frac{K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{1 + K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}} \right)$$

Obwohl die Gleichgewichtskonstante K_p vom Druck unabhängig ist, kann durch Wahl des Druckes p im Reaktionsgefäß, die Gleichgewichtskonzentration beeinflusst werden.

Dies hängt offensichtlich mit der Summe der stöchiometrischen Koeffizienten zusammen. Ist diese Summe ungleich Null verbleibt ein Druckverhältnis in der Gleichung für die Gleichgewichtszusammensetzung.

In diesem Beispiel mit

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{3}{2} n_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9} \frac{K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}{1 + K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ}\right)}} \right)$$

liefert eine Druckerhöhung gegenüber dem Standarddruck eine höhere Ausbeute an Alkohol.

Darin drückt sich das [Prinzip von Le Chatelier](#) aus.

Das **Prinzip von Le Châtelier** sagt aus:

Ein System, welches sich im Gleichgewicht befindet, reagiert auf eine Störung so, dass die Wirkung der Störung möglichst gering wird.

Auf eine Druckerhöhung reagiert das System daher mit einer Abnahme der Teilchenzahl in der Gasphase.

Da bei der Bruttoreaktion zwei Mole verbraucht werden, aber nur ein Mol entsteht, kann der Druckerhöhung durch eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zum Produkt entgegengewirkt werden.

Wählen wir den Standarddruck so ergibt sich

$$\xi_{\text{eq}}(p^\circ) = \frac{3}{2} n_0 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9} \frac{K_p(T)}{1 + K_p(T)}} \right)$$

und ein Zahlenwert von $\xi_{\text{eq}} = 0,0083$ mol.

Damit ergibt sich die Zusammensetzung im Gleichgewicht bei Standarddruck zu:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_4, \text{eq}} = \frac{2 n_0 - \xi_{\text{eq}}}{3 n_0 - \xi_{\text{eq}}} = 0,666, \quad X_{\text{H}_2\text{O}, \text{eq}} = \frac{n_0 - \xi_{\text{eq}}}{3 n_0 - \xi_{\text{eq}}} = 0,331, \quad X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{eq}} = \frac{\xi_{\text{eq}}}{3 n_0 - \xi_{\text{eq}}} = 0,003$$

Wollen wir einen Molenanteil von 10% an Alkohol erhalten, errechnet sich eine Reaktionslaufzahl von $\xi_{\text{eq}}(p) = 0,2727$ mol. Aus

$$\left. \frac{\xi (3 n_0 - \xi)}{(2 n_0 - \xi) (n_0 - \xi)} \right|_{\xi = \xi_{\text{eq}}(p)} = K_p(T) \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

erhalten wir

$$p = \frac{\xi_{\text{eq}}(p) (3 n_0 - \xi_{\text{eq}}(p))}{(n_0 - \xi_{\text{eq}}(p)) (2 n_0 - \xi_{\text{eq}}(p))} \frac{p^\circ}{K} = 47,75 \text{ bar}$$

3.4.5 Gibbssche Phasenregel in Systemen mit chemischen Reaktionen

Die Gibbssche Phasenregel für Mehrkomponentensysteme ohne chemische Reaktionen

$$F = k - P + 2$$

müssen wir modifizieren.

Die Anzahl R linear unabhängiger Reaktionen gehen einher mit R Gleichgewichtsbedingungen nach dem Massenwirkungsgesetz.

Damit wird die Anzahl unabhängiger Komponenten k zu $k-R$ reduziert.

$$F = k - R - P + 2$$

3.4.6 Approximation der Gleichgewichtskonstanten

Definition von K_p :

$$K_P(T) = \exp\left(\frac{-\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{*\circ}}{\mathcal{R}T}\right)$$

Vergleich mit [Arrhenius-Ansatz](#):

$$K_p(T) = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}}\right)^{n_p} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ref}}}{\mathcal{R}T}\right)$$

Approximation für ideale Gase:

$$\begin{aligned} \mu_i^{*\circ}(T) = \mu_i^*(T, p^\circ) &= h_{m,i}^*(T, p^\circ) - T s_{m,i}^*(T, p^\circ) \\ &\stackrel{\text{iG}}{=} h_{m,i}^*(T^\circ) + \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}} dT' - T \left(s_{m,i}^*(T^\circ, p^\circ) + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p_{m,i}}}{T'} dT' \right) \end{aligned}$$

Abspaltung der Bildungsenthalpien:

$$\mu_i^{*\circ}(T) = h_{m,i}^{*\circ} - \mathcal{R}T \pi_i \quad \text{mit} \quad \pi_i = \frac{s_{m,i}^{*\circ}(T^\circ)}{\mathcal{R}} - \frac{1}{\mathcal{R}T} \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}}(T') dT' + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p_{m,i}}(T')}{\mathcal{R}T'} dT'$$

Diskussion der Beziehung:

$$\mu_i^{*\circ}(T) = h_{m,i}^{*\circ} - \mathcal{R} T \pi_i \quad \text{mit} \quad \pi_i = \frac{s_{m,i}^{*\circ}(T^\circ)}{\mathcal{R}} - \frac{1}{\mathcal{R} T} \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}}(T') dT' + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p_{m,i}}(T')}{\mathcal{R} T'} dT'$$

- Bei konstanter Wärmekapazität liefert das zweite Integral eine logarithmische Temperaturabhängigkeit:

$$\int_{T^\circ}^T \frac{c_{p_{m,i}}(T')}{\mathcal{R} T'} dT' = \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right)$$

- Bei hohen Temperaturen ist das erste Integral näherungsweise konstant:

$$\frac{1}{\mathcal{R} T} \int_{T^\circ}^T c_{p_{m,i}}(T') dT' = \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \left(1 - \frac{T^\circ}{T} \right) \approx \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}}$$

Es ergibt sich damit:

$$\pi_i = \frac{s_{m,i}^{*\circ}(T^\circ)}{\mathcal{R}} - \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} + \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right)$$

Es bietet sich also die Setzung

$$\pi_i = \frac{s_{m,i}^{*\circ}(T^\circ)}{\mathcal{R}} - \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} + \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \stackrel{!}{=} \pi_{iA} + \pi_{iB} \ln \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)$$

mit zwei konstanten Parametern an.

Die beiden Parameter lassen sich angeben, wenn π_i für zwei Temperaturen ermittelt wird.

In der nachfolgenden Tabelle sind die π_i für verschiedene Substanzen für $T=1200 \text{ K}$ und $T= 3000 \text{ K}$ ermittelt und die zugehörigen Parameter π_{iA} und π_{iB} abgelegt worden.

Damit erhalten wir für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_p(T) = \exp\left(\frac{-\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^{*\circ}}{\mathcal{R} T}\right) = \exp\left(\frac{-\sum_{i=1}^k \nu_i h_{m,i}^{*\circ}}{\mathcal{R} T}\right) \exp\left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_i\right)$$

Wir vergleichen diesen Ausdruck mit einem [Arrhenius-Ansatz](#) für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_p(T) = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}}\right)^{n_p} \exp\left(-\frac{Q_{\text{ref}}}{\mathcal{R} T}\right)$$

Es folgt zunächst

$$Q_{\text{ref}} = \sum_{i=1}^k \nu_i h_{m,i}^{*\circ} \quad \text{und} \quad \exp\left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_i\right) = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}}\right)^{n_p}$$

In

$$\exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_i \right) = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)^{n_p}$$

können wir durch die Aufteilung

$$\pi_i(T) = \pi_{iA} + \pi_{iB} \ln \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)$$

wegen

$$\exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_i \right) = \exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iA} \right) \exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iB} \ln \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right) \right) = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)^{n_p}$$

die beiden Konstanten B_p und n_p ausdrücken

$$B_p = \exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iA} \right), \quad n_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iB}$$

Ergebnis:

$$K_p(T) = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)^{n_p} \exp \left(-\frac{Q_{\text{ref}}}{\mathcal{R}T} \right)$$

mit

$$Q_{\text{ref}} = \sum_{i=1}^k \nu_i h_{m,i}^{*\circ}$$

$$B_p = \exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iA} \right), \quad n_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iB}$$

Die Ermittlung der Zahlenwerte von π_{iA} und π_{iB} ist auf Folie 3.4-41 beschrieben.

Man kann π_{IA} und π_{IB} aber auch aus ihrer Definition anhand der Setzung für große Temperaturen und als konstant angenommener Wärmekapazität

$$\pi_I = \frac{s_{m,i}^{*\circ}(T^\circ)}{\mathcal{R}} - \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} + \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \ln \left(\frac{T}{T^\circ} \right) \stackrel{!}{=} \pi_{iA} + \pi_{iB} \ln \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)$$

identifizieren.

Es ist:

$$\pi_{IA} = \frac{s_{m,I}^{*\circ}(T^\circ)}{\mathcal{R}} - \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \quad \text{und} \quad \pi_{iB} = \frac{\bar{c}_{p_{m,i}}}{\mathcal{R}} \left(1 - \frac{\ln \left(\frac{T^\circ}{1 \text{ K}} \right)}{\ln \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)} \right)$$

Stoffgrößen für Gase bei Standarddruck und $T^\circ = 298,15 \text{ K}$ sowie π_A und π_B für $T \gg T^\circ$

		M [kg/kmol]	h_m° [kJ/mol]	s_m° [kJ/kmol K]	π_A	π_B
1	H	1,008	217,986	114,470	-1,2261	1,9977
2	HNO	31,016	99,579	220,438	-1,0110	4,3160
3	OH	17,008	39,463	183,367	3,3965	2,9596
4	HO ₂	33,008	20,920	227,358	-,1510	4,3160
5	H ₂	2,016	0,000	130,423	-2,4889	2,8856
6	H ₂ O	18,016	-241,826	188,493	-1,6437	3,8228
7	H ₂ O ₂	34,016	-136,105	233,178	-8,4782	5,7218
8	N	14,008	472,645	153,054	5,8661	1,9977
9	NO	30,008	90,290	210,442	5,3476	3,1569
10	NO ₂	46,008	33,095	239,785	-1,1988	4,7106
11	N ₂	28,016	0,000	191,300	3,6670	3,0582
12	N ₂ O	44,016	82,048	219,777	-5,3523	4,9819

		M [kg/kmol]	h_m° [kJ/mol]	s_m° [kJ/kmol K]	π_A	π_B
13	O	16,000	249,194	160,728	6,85561	1,9977
14	O ₂	32,000	0,000	204,848	4,1730	3,2309
15	O ₃	48,000	142,674	238,216	-3,3620	5,0313
16	NH	15,016	331,372	180,949	3,0865	2,9596
17	NH ₂	16,024	168,615	188,522	-1,9835	3,8721
18	NH ₃	17,032	-46,191	192,137	-8,2828	4,8833
19	N ₂ H ₂	30,032	212,965	218,362	-8,9795	5,4752
20	N ₂ H ₃	31,040	153,971	228,513	-17,5062	6,9796
21	N ₂ H ₄	32,048	95,186	236,651	-25,3185	8,3608
22	C	12,011	715,003	157,853	6,4461	1,9977
23	CH	13,019	594,128	182,723	2,4421	3,,0829
24	HCN	27,027	130,540	201,631	-5,3642	4,6367

		M [kg/kmol]	h_m° [kJ/mol]	s_m° [kJ/kmol K]	π_A	π_B
25	HCNO	43,027	-116,733	238,048	-10,1563	6,0671
26	HCO	29,019	-12,133	224,421	-,2313	4,2667
27	CH ₂	14,027	385,220	180,882	-5,6013	4,2667
28	CH ₂ O	30,027	-115,896	218,496	-8,5350	5,4012
29	CH ₃	15,035	145,686	193,899	-10,7155	5,3026
30	CH ₂ OH	31,035	-58,576	227,426	-15,3630	6,6590
31	CH ₄	16,043	-74,873	185,987	-17,6257	6,1658
32	CH ₃ OH	32,043	-200,581	240,212	-18,7088	7,3989
33	CO	28,011	-110,529	197,343	4,0573	3,1075
34	CO ₂	44,011	-393,522	213,317	-5,2380	4,8586
35	CN	26,019	456,056	202,334	4,6673	3,1075
36	C ₂	24,022	832,616	198,978	1,9146	3,5268

		M [kg/kmol]	h_m° [kJ/mol]	s_m° [kJ/kmol K]	π_A	π_B
37	C_2H	25,030	476,976	207,238	-4,6242	4,6367
38	C_2H_2	26,038	226,731	200,849	-15,3457	6,1658
39	C_2H_3	27,046	279,910	227,861	-17,0316	6,9056
40	CH_3CO	43,046	-25,104	259,165	-24,2225	8,5334
41	C_2H_4	28,054	52,283	219.,468	-26,1999	8,1141
42	CH_3COH	44,054	-165,979	264.061	-30,7962	9,6679
43	C_2H_5	29,062	110,299	228,183	-32,6833	9,2980
44	C_2H_6	30,070	-84,667	228,781	-40,4718	10,4571
45	C_3H_8	44,097	-103,847	269,529	-63,8077	14,7978
46	C_4H_2	50,060	465,679	250,437	-34,0792	10,0379
47	C_4H_3	51,068	455,847	273,424	-36,6848	10,8271
48	C_4H_8	56,108	16,903	295,298	-72,9970	16,7215

		M [kg/kmol]	h_m° [kJ/mol]	s_m° [kJ/kmol K]	π_A	π_B
49	C_4H_{10}	58,124	-134,516	304,850	-86,8641	19,0399
50	C_5H_{10}	70,135	-35,941	325,281	-96,9383	20,9882
51	C_5H_{12}	72,151	-160,247	332,858	-110,2702	23,3312
52	C_6H_{12}	84,152	-59,622	350,087	-123,2381	25,5016
53	C_6H_{14}	86,178	-185,560	380,497	-137,3228	28,2638
54	C_7H_{14}	98,189	-72,132	389,217	-147,4583	29,6956
55	C_7H_{16}	100,205	-197,652	404,773	-162,6188	32,6045
56	C_8H_{16}	112,216	-135,821	418,705	-173,7077	34,5776
57	C_8H_{18}	114,232	-223,676	430,826	-191,8158	37,6111
58	C_2H_4O	44,054	-51,003	243,044	-34,3705	
59	HNO_3	63,016	-134,306	266,425	-19,5553	
60	He	4,003	0,000	125,800		

Beispiel:

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration in ppm von NO in Luft bei Temperaturen bis zu 1500 K und $p = p^\circ = 1 \text{ atm}$

Geg.: - Bruttoreaktion $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$

- Tabelle

	π_A	π_B
N_2	3,6670	3,0582
O_2	4,1730	3,2309
NO	5,3476	3,1569

Ges.: Die Gleichgewichtskonstante und die Gleichgewichtszusammensetzung

Lösung:



Arrhenius-Ansatz: $K_p = B_p \left(\frac{T}{1 \text{ K}} \right)^{n_p} \exp \left(-\frac{Q_{\text{ref}}}{\mathcal{R}T} \right)$

mit $B_p = \exp \left(\sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iA} \right)$, $n_p = \sum_{i=1}^k \nu_i \pi_{iB}$, $Q_{\text{ref}} = \sum_{i=1}^k \nu_i h_{m,i}^{*\circ}$

mit (Zahlenwerte aus der Tabelle)

$$\sum_{i=1}^3 \nu_i \pi_{iA} = \nu_{\text{NO}} \pi_{\text{NO}A} + \nu_{\text{N}_2} \pi_{\text{N}_2A} + \nu_{\text{O}_2} \pi_{\text{O}_2A} = 2 \cdot 5,3476 - 3,6670 - 4,1730 = 2,8552$$

$$B_p = \exp(2,8552) = 17,38$$

$$n_p = \sum_{i=1}^3 \nu_i \pi_{iB} = \nu_{\text{NO}} \pi_{\text{NO}B} + \nu_{\text{N}_2} \pi_{\text{N}_2B} + \nu_{\text{O}_2} \pi_{\text{O}_2B} = 2 \cdot 3,1569 - 3,0582 - 3,2309 = 0,0247$$

$$-\frac{\sum_{i=1}^k \nu_i h_{m,i}^{*\circ}}{\mathcal{R}} = \frac{1}{8,3147} (2 \cdot 90290 - 0 - 0) \text{ K} = 21719 \text{ K} \quad (\text{Aktivierungstemperatur})$$

$$K_p(T) = 17,38 (T/\text{K})^{0,0247} \exp\left(-\frac{21719}{T/\text{K}}\right) \quad (\text{endotherme Reaktion})$$

Mit der Gleichgewichtskonstanten erhalten wir auch eine Gleichung für die Konzentrationen im Gleichgewicht:

$$\frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}} = K_p(T)$$

Hier sind die drei Partialdrücke und damit die Molenbrüche unbekannt.

Wir erhalten direkt eine explizite Gleichung zur Bestimmung von p_{NO} oder X_{NO} , wenn wir folgende Annahme treffen:

NO soll bei den betrachteten Temperaturen nur in sehr kleinen Mengen gebildet werden.

Deshalb können die Molenbrüche von O_2 und N_2 als unverändert angenommen werden ¹⁾, also durch diejenigen von Luft:

$$X_{\text{N}_2} \stackrel{!}{=} X_{\text{N}_2,L} = 0,79, \quad X_{\text{O}_2} \stackrel{!}{=} X_{\text{O}_2,L} = 0,21$$

$$\Rightarrow p_{\text{NO}}^2 = p_{\text{N}_2,L} p_{\text{O}_2,L} K_p(T) = (p^\circ)^2 X_{\text{N}_2,L} X_{\text{O}_2,L} K_p(T)$$

Zahlenwerte:

$$X_{\text{NO}} = \frac{p_{\text{NO}}}{p^\circ} = 1,7 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{0,01239} \exp \left(-\frac{10856}{(T/\text{K})} \right)$$

T [K]	X_{NO}	ppv
300	$3,52 \cdot 10^{-16}$	$3,52 \cdot 10^{-10}$
600	$2,55 \cdot 10^{-8}$	$2,55 \cdot 10^{-2}$
1000	$3,57 \cdot 10^{-5}$	35,7
1500	$1,22 \cdot 10^{-3}$	1220

Man erkennt eine sehr starke Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration¹⁾.

Trotzdem bleibt der Molenbruch von NO in einem Gemisch stets recht klein, was nachträglich die weiter oben getroffene Annahme konstanter N_2 - und O_2 -Konzentrationen begründet.

Für den Mengenumsatz ist NO unbedeutend, als sehr giftiges Gas ist es im Abgas aber auch in kleinen Mengen unerwünscht.

$$x \text{ ppv} = x \cdot 10^{-6} = X_i \cdot 10^{-6} \text{ parts per million (Volumenanteile)}$$

$$x \text{ ppm} = x \cdot 10^{-6} \approx Y_{\text{NO}} \cdot 10^{-6} \text{ parts per million (Massenanteile)}$$

$$\text{denn } Y_{\text{NO}} = \frac{M_{\text{NO}}}{M_L} X_{\text{NO}} = \frac{28}{28,8} X_{\text{NO}} \approx X_{\text{NO}}$$

¹⁾ Bei den niedrigen Temperaturen sind die Zahlenwerte nur grobe Näherungen, da die Tabellenwerte hierfür nicht genau sind (mittlere Wärmekapazität bei hohen Temperaturen).

Spezielle Literatur zu Kapitel 3

Physikalische Chemie

Atkins, Peter W. / de Paula, Julio

4. Auflage - September 2006

ISBN-10: 3-527-31546-2

ISBN-13: 978-3-527-31546-8; Wiley-VCH, Weinheim

Lehrbuch der Physikalischen Chemie

Wedler, Gerd

5., vollst. überarb. u. aktualisierte Auflage - August 2004

ISBN-10: 3-527-31066-5

ISBN-13: 978-3-527-31066-1; Wiley-VCH, Weinheim

Thermodynamik:

physikalisch chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik

Lüdecke, Dorothea, Lüdecke, Christa

ISBN: 3-540-66805-5; Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000

Chemie: Eine Einführung

Paetzold, Peter

ISBN 978-3-11-020268-7; Walter de Gruyter, Berlin New York, 2009