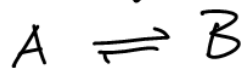
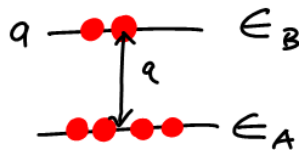


# Chemisches Gleichgewicht



Einfache Betrachtung:



Gleichgewichtskonstante  $K_x = \frac{X_B}{X_A} = \frac{n_B}{n_A}$

$$q = 1 + e^{-a\beta}$$

$$\frac{n_A}{N} = \frac{1}{q}, \quad \frac{n_B}{N} = \frac{e^{-a\beta}}{q}$$

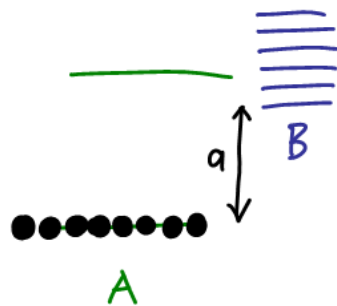
$$K_x = e^{-a\beta}$$

falls  $a\beta \gg 1$  nur A  
*T klein*

$a\beta < 1$  B existiert auch  
*T groß*  
aber max. 50%  
siehe 2-Niveau system

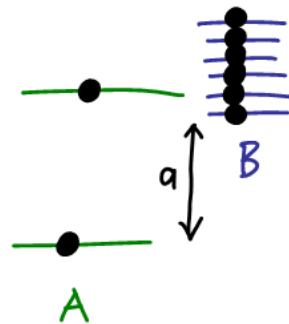
# genauere Betrachtung:

A und B haben mehrere  $\epsilon$ -Niveaus



$kT \ll a$

Gleichgewicht liegt auf Seite von A  
(**Enthalpiisch** günstiger)



$kT > a$

Gleichgewicht liegt auf Seite von B  
(**Entropisch** günstiger)

$$(\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S)$$

$$K = e^{-\Delta_R G / RT} = e^{-\frac{\Delta_R H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_R S}{R}}$$

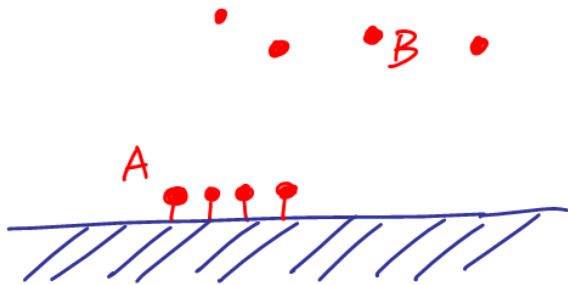
$$(\Delta_R S = S_B - S_A)$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_R H}{RT}} \cdot e^{\frac{S_B}{R}} \cdot e^{-S_A/R}$$

mit  $S_A = R \ln \Omega_A$ ,  $S_B = R \ln \Omega_B$

$$K = e^{-\Delta_R H \cdot \beta} \cdot \frac{\Omega_B}{\Omega_A}$$

Beispiel: Phasenübergang fest  $\leftrightarrow$  gasförmig  
(A) (B)



Festphase (A): Moleküle sind gebunden  
→ tiefere  $E_0$

$\Delta_R H$ : Sublimationsenergie  
keine Translation & Rotation  
freiheitsgrade

→ große  $\Delta E$

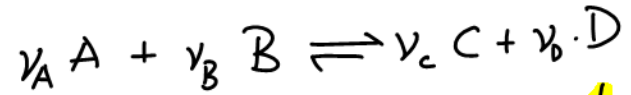
Gasphase (B) Moleküle sind frei

→ höhere  $E_0$

Translation & Rotation

→ enge E-Niveaus !

Berechne Gleichgewichtskonstante aus mol. Eigenwerten



TD-Gleichgew.  $- \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D \stackrel{!}{=} 0$

Zustandsfunktionen:

$$A = -kT \ln Q$$

$$H - H_0 = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$G - G_0 = -kT \ln Q + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$\mu_A = -RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{N_i, V, T}$$

$$Q = Q_A \cdot Q_B \cdot Q_C \cdot Q_D$$

$$= \frac{q_A^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{q_B^{N_B}}{N_B!} \cdot \frac{q_C^{N_C}}{N_C!} \cdot \frac{q_D^{N_D}}{N_D!}$$

$$\ln Q = N_A \cdot \ln q_A - N_A \ln N_A + N_A + N_B \cdot \ln q_B - \dots$$

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} = \ln q_A - \ln N_A - \frac{N_A}{N_A} + 1 = \ln \left( \frac{q_A}{N_A} \right)$$

$$\mu_A = -RT \ln \left( \frac{q_A}{N_A} \right)$$

Einsetzen in Gleichung für TD-Gleichgewicht:

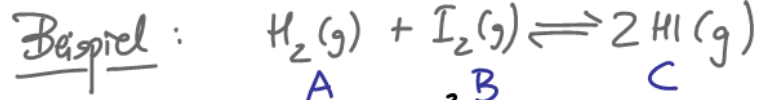
$$0 = \nu_A RT \ln \frac{q_A}{N_A} + \nu_B RT \ln \frac{q_B}{N_B} - \nu_C RT \ln \frac{q_C}{N_C} - \nu_D RT \ln \frac{q_D}{N_D}$$

$$\hookrightarrow \frac{q_C^{\nu_C} \cdot q_D^{\nu_D}}{q_A^{\nu_A} \cdot q_B^{\nu_B}} = \frac{N_C^{\nu_C} \cdot N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} \cdot N_B^{\nu_B}}$$

für 1 mol  $N = N_L$ , Molbruch  $X_i = \frac{N_i}{N_L}$

$$K = \frac{\left(\frac{N_C}{N_L}\right)^{\nu_C} \cdot \left(\frac{N_D}{N_L}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{N_A}{N_L}\right)^{\nu_A} \cdot \left(\frac{N_B}{N_L}\right)^{\nu_B}} = \frac{\left(\frac{q_C}{N_L}\right)^{\nu_C} \cdot \left(\frac{q_D}{N_L}\right)^{\nu_D}}{\left(\frac{q_A}{N_L}\right)^{\nu_A} \cdot \left(\frac{q_B}{N_L}\right)^{\nu_B}}$$

nur Zustandsummen von A, B, C, D benötigt !!!



$$K = \frac{q_{\text{HI}}}{q_{\text{H}_2} \cdot q_{\text{I}_2}}$$

$$q_A = q_{\text{At}} \cdot q_{\text{Ar}} \cdot q_{\text{Av}} \cdot q_{\text{Ae}}$$

$$= \frac{V}{\Lambda_A^3} \cdot \frac{T}{\sigma_A \theta_{\text{Ar}}} \cdot \frac{1}{-1 + e^{\theta_{\text{Av}} \beta}} \cdot g_{\text{eA}} e^{-\epsilon_{\text{Ae}} / kT}$$

$$\left( \Lambda_A = \frac{h}{\sqrt{2\pi m_A kT}} \right)$$

Dann für 1 Stoff auf  $\epsilon = 0$  gesetzt werden kann!

$$\hookrightarrow K = \left( \frac{m_{\text{HI}}^2}{m_{\text{H}_2} \cdot m_{\text{I}_2}} \right)^{3/2} \cdot \frac{4 \theta_r^{\text{H}_2} \cdot \theta_v^{\text{I}_2}}{(\theta_r^{\text{HI}})^2} \cdot \frac{(e^{\theta_v^{\text{H}_2} \beta} - 1)(e^{\theta_v^{\text{I}_2} \beta} - 1)}{(e^{\theta_v^{\text{HI}} \beta} - 1)^2}$$

$$\cdot \frac{g_{\text{e}^{\text{HI}}}}{g_{\text{e}^{\text{H}_2}} \cdot g_{\text{e}^{\text{I}_2}}} \cdot e^{(-2\epsilon^{\text{HI}} + \epsilon^{\text{H}_2} + \epsilon^{\text{I}_2}) / \beta}$$

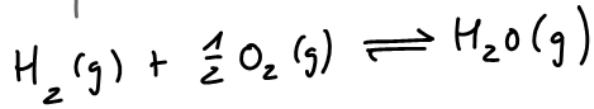
Dissoziations-Energie

mit den Werten für  $\epsilon_{\text{Dis}}$ ,  $\theta_r$ ,  $\theta_v$ ,  $m$ :

$$T = 500 \text{ K} : K = 138 \quad \text{entspricht perfekt}$$

$$= 1500 \text{ K} : K = 14 \quad \text{Experiment!}$$

Weitres Beispiel:



$$K = \frac{(q_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot N_L^{1/2}}{(q_{\text{H}_2})(q_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

$$q_{\text{H}_2} = \frac{V}{\Lambda_{\text{H}_2}^3} \cdot \frac{T}{2\theta_r^{\text{H}_2}} \cdot \frac{1}{e^{\theta_v^{\text{H}_2}/\beta - 1}} \cdot 1 \cdot e^{-\epsilon_{\text{H}_2}/\beta}$$

$$q_{\text{O}_2} = \frac{V}{\Lambda_{\text{O}_2}^3} \cdot \frac{T}{2\theta_r^{\text{O}_2}} \cdot \frac{1}{e^{\theta_v^{\text{O}_2}/\beta - 1}} \cdot \underbrace{3}_{\text{Triplet}} \cdot e^{-\epsilon_{\text{O}_2}/\beta}$$

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N}{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{T^3}{\theta_{rx}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta_{ry}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \theta_{rz}^{\text{H}_2\text{O}}}} \cdot \prod_{i=1}^3 \frac{1}{e^{\theta_{vi}/\beta - 1}} \cdot g_e^{\text{H}_2\text{O}} \cdot e^{-\epsilon_0^{\text{H}_2\text{O}}/\beta}$$

$$\text{H}_2: \theta_r = 87,5 \text{ K} \quad \theta_v = 6338 \text{ K} \quad \epsilon_0 = -432 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{O}_2: \theta_r = 2 \text{ K} \quad \theta_v = 2273 \text{ K} \quad \epsilon_0 = -492 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{H}_2\text{O}: \theta_r = 11 \text{ K}, 331 \text{ K}, 331 \text{ K} \quad \theta_v = 2396 \text{ K}, 2274 \text{ K}, 5261 \text{ K} \\ \epsilon_0 = -917 \text{ kJ/mol}$$

$$T = 1500 \text{ K} \rightarrow K = 5,14 \cdot 10^5$$