

Übungsaufgabe

Grundlagen der chemischen Potenziale und Gleichgewichtszustände

Universität: Technische Universität Berlin
Kurs/Modul: Thermodynamik II
Erstellungsdatum: September 6, 2025



Zielorientierte Lerninhalte, kostenlos!
Entdecke zugeschnittene Materialien für deine Kurse:

<https://study.AllWeCanLearn.com>

Thermodynamik II

Aufgabe 1: Grundlagen der chemischen Potenziale und Gleichgewichtszustände

Untersuchen Sie die chemischen Potenziale von Komponenten in einem mehrkomponentigen System und die Gleichgewichtsbedingungen zwischen Phasen und Reaktionen. Verwenden Sie idealisierte Modelle (ideale Lösung bzw. ideale Reaktion), und geben Sie die Formeln gegenüber konkreten Zahlen oder Aufgabenstellungen an. Alle Formeln sind sauber voneinander zu setzen und entsprechend zu escapen.

a) Schreibweise des chemischen Potentials in einer idealen Lösung

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i,$$

wobei a_i die Aktivität von Komponente i ist. Erläutern Sie kurz die Bedeutung der Aktivität und die Randbedingungen, unter denen dieses Modell gilt.

b) Gleichgewichtsbedingung zwischen zwei Phasen Für dieselbe Komponente i in Phase α und Phase β gilt das Gleichgewichtskriterium

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta.$$

Zeigen Sie durch Herleitung nacheinander:

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln a_i^\beta,$$

und leite daraus die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} = \exp\left(\frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{RT}\right) = K_{i,\text{eq}}.$$

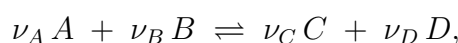
c) Aktivitätsverhältnisse bei gegebener Standard-Potenzialdifferenz Gegeben ist eine Temperatur $T = 298 \text{ K}$ und für eine Komponente A die Standard-Potenzialdifferenz

$$\Delta\mu_A^0 = \mu_A^{0,\beta} - \mu_A^{0,\alpha} = -4,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Aktivität in Phase α beträgt $a_A^\alpha = 0,30$. Bestimmen Sie die Aktivität von A in Phase β bei Gleichgewicht. Geben Sie die Formel an, die zu verwenden ist, und setzen Sie die gegebenen Werte ein:

$$a_A^\beta = a_A^\alpha \exp\left(-\frac{\Delta\mu_A^0}{RT}\right).$$

d) Reaktionsgleichgewicht und die Gibbs-Energie der Reaktion Betrachten Sie die Reaktion



mit der Reaktions-Gibbs-Energie

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}.$$

Bei Gleichgewicht gilt $\Delta_r G = 0$ und damit

$$Q_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right).$$

Geben Sie die Gleichung an, mit der Sie Q_{eq} berechnen, und nennen Sie die verwendeten Größen (z. B. T , $\Delta_r G^0$, a_i).

e) Hinweis zur Mehrphasengebundenheit (optional) Diskutieren Sie kurz, wie sich das Gleichgewicht verhalten würde, wenn zusätzlich eine zweite Phase desselben Stoffsystems vorhanden wäre. Welche Rolle spielen hier die Bedingungen $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma$ für alle beteiligten Phasen?

Aufgabe 2: Gleichgewichte in Mehrkomponenten-Systemen

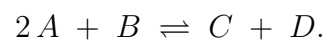
In dieser Aufgabe arbeiten Sie weiter mit dem Konzept der chemischen Potentiale, dem Gleichgewicht von Reaktionen und der Phasenregel.

a) Gesamt-Gibbs-Energie in Mehrkomponenten-Systemen Zeigen Sie, dass die Gesamtheit der chemischen Potentiale der Komponenten die Änderung der Gibbs-Energie eines Systems bestimmt. Formulieren Sie

$$G = \sum_i n_i \mu_i,$$

und erläutern Sie, welche Rolle die Abhängigkeiten von μ_i von T, P und der Stoffzusammensetzung spielt.

b) Gleichgewicht einer mehrstufigen Reaktion Betrachten Sie die Reaktion



Schreiben Sie $\Delta_r G$ in der Form

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{a_C a_D}{a_A^2 a_B},$$

und formulieren Sie die Gleichgewichtsvoraussetzung $\Delta_r G = 0$ entsprechend. Beschreiben Sie, welche Größen Sie unter der Annahme idealer Lösungen einsetzen.

c) Freiheitsgrad und Phasenregel (kurz) Geben Sie die Phasenregel in der kompakt-formel

$$F = C - P + 2$$

an und diskutieren Sie die Bedeutung der Größen - F = Freiheitsgrade, - C = Anzahl der unabhängigen chemischen Komponenten, - P = Anzahl der Phasen. Geben Sie ein kurzes Beispiel mit zumindest drei Komponenten und zwei Phasen an (ohne Berechnungsergebnis).

Lösungen

Lösung zu Aufgabe 1

a) Lösung: Schreibweise des chemischen Potenzials in einer idealen Lösung

In einer idealen Lösung gilt

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i,$$

wobei a_i die Aktivität der Komponente i ist. Die Aktivität misst die effektive Konzentration bzw. das relative Verhalten von Komponente i im Lösungsmittel gegenüber dem Standardzustand. Für eine ideale Lösung gilt weiter $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$ mit $a_i \approx x_i$ (Molenbruch x_i). Randbedingungen: - das Modell gilt vor allem für ideale, nicht stark wechselwirkende Lösungen bzw. Dilutionen; - der Referenzzustand ist der Standardzustand bei $P^0 = 1$ bar und der Referenztemperatur T ; - die Aktivität ist dimensionlos und erfüllt $\prod_i a_i^{n_i} = \text{Konstante}$ bei Konstanz von T und P .

b) Lösung: Gleichgewichtsbedingung zwischen zwei Phasen

Aus dem chemischen Gleichgewicht gilt $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Mit

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha, \quad \mu_i^\beta = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln a_i^\beta,$$

folgt

$$\mu_i^{0,\alpha} + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^{0,\beta} + RT \ln a_i^\beta.$$

Nach Umordnung erhält man

$$RT \ln \left(\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} \right) = \mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha},$$

und damit

$$\frac{a_i^\alpha}{a_i^\beta} = \exp \left(\frac{\mu_i^{0,\beta} - \mu_i^{0,\alpha}}{RT} \right) = K_{i,\text{eq}}.$$

c) Lösung: Aktivitätsverhältnisse bei gegebener Standard-Potenzialdifferenz

Gegeben ist $T = 298$ K und

$$\Delta\mu_A^0 = \mu_A^{0,\beta} - \mu_A^{0,\alpha} = -4.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Aktivität in Phase α lautet $a_A^\alpha = 0.30$. Bei Gleichgewicht ergibt sich (unter Berücksichtigung der Definition)

$$a_A^\beta = a_A^\alpha \exp \left(- \frac{\Delta\mu_A^0}{RT} \right).$$

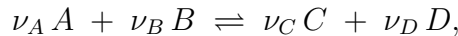
Numerisch:

$$- \frac{\Delta\mu_A^0}{RT} = \frac{4000}{8.314 \times 298} \approx 1.615, \quad a_A^\beta = 0.30 e^{1.615} \approx 0.30 \times 5.02 \approx 1.51.$$

Hinweis: Unter der Annahme einer idealen Lösung gilt formal $a_i \in (0, 1]$ (entspricht x_i für i in der Lösung). Der resultierende Wert $a_A^\beta \approx 1.51$ zeigt, dass das einfache ideale Lösungs-Modell hier an seine Grenzen stößt; es illustriert jedoch, wie die Gleichgewichtsdynamik mit der gegebenen Standard-Potenzialdifferenz abläuft.

d) Lösung: Reaktionsgleichgewicht und die Gibbs-Energie der Reaktion

Betrachten wird die Reaktion



mit der Reaktions-Gibbs-Energie

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}.$$

Bei Gleichgewicht gilt $\Delta_r G = 0$ und damit

$$Q_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right).$$

Verwendete Größen und Formeln: - Reaktions-Gibbs-Energie $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$; - Reaktionsquotient $Q = \frac{a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D}}{a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B}}$; - Gleichgewicht: $Q_{\text{eq}} = \exp(-\Delta_r G^0/(RT))$; - Größen: Temperatur T , Standard-Reaktions-Gibbsschemod $\Delta_r G^0$, Aktivitäten a_i .

e) Lösung (Hinweis zur Mehrphasengebundenheit, optional)

Bei Vorhandensein einer zweiten Phase desselben Stoffsystems müssen für jedes zugehörige Element die chemischen Potenziale in allen Phasen gleich sein:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma \quad \text{für alle beteiligten Phasen } \alpha, \beta, \gamma.$$

Dies führt dazu, dass sich die Phasenmengen so einstellen, dass die Gesamttotal-Gibbs-Energie minimiert wird. Bei mehreren Phasen reduziert sich damit die verbleibende Freiheitsgradzahl entsprechend; die Phasenregel (Gleichgewicht) wird auf alle beteiligten Phasen angewandt.

Lösung zu Aufgabe 2

a) Lösung: Gesamt-Gibbs-Energie in Mehrkomponenten-Systemen

Die Gibbs-Energie eines Mehrkomponenten-Systems lässt sich aus den einzelnen Komponentenbeiträgen ableiten:

$$G = \sum_i n_i \mu_i.$$

Die chemischen Potenziale μ_i hängen von Temperatur T , Druck P und der Stoffzusammensetzung $\{n_j\}$ ab. Die Ableitung nach den Stoffmengen ergibt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{k \neq i}} = \mu_i,$$

was die Interpretation liefert, dass μ_i die zukünftige Änderung von G ist, wenn man eine zusätzliche Einheit der Komponente i dem System zuführt. Unter konstanten T und P gilt dann

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i.$$

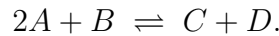
Zusätzlich gilt die fundamentale Gibbs-Gleichung

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i.$$

Damit bestimmt die Gesamtmenge der chemischen Potenziale die Änderung der Gibbs-Energie eines Systems bei Stoffumsatz.

b) Lösung: Gleichgewicht einer mehrstufigen Reaktion

Betrachte die mehrstufige Reaktion



Das Reaktions-Gibbs-Energie ist

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{a_C a_D}{a_A^2 a_B}.$$

Unter idealen Lösungen (d.h. a_i Aktivität, oft näherungsweise $a_i \approx x_i$ bzw. fugazität) gilt dieselbe Form, und Gleichgewicht setzt sich durch

$$\Delta_r G = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right).$$

c) Lösung: Freiheitsgrad und Phasenregel (kurz)

Die Phasenregel in kompakter Form lautet

$$F = C - P + 2,$$

wobei - F die Anzahl der Freiheitsgrade ist, - C die Anzahl unabhängiger chemischer Komponenten, - P die Anzahl der Phasen.

Beispiel (ohne Berechnungsergebnis): Drei Komponenten ($C = 3$) und zwei Phasen ($P = 2$) ergeben

$$F = 3 - 2 + 2 = 3.$$

Dies bedeutet, dass drei unabhängige Größen (z. B. Temperatur, Druck, Zusammensetzung) frei gewählt werden können, bevor das System durch die Phasengleichgewichte eingeschränkt wird.