

Lernzettel

Grundlagen der chemischen Potentiale 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

Lernzettel: Grundlagen der chemischen Potentiale und Gleichgewichtszustände

(1) Definition.

Die chemische Potenzial eines Spezies i in Phase α ist der molare Beitrag zur Gibbs-Funktion und misst die Änderung der Gesamtenergie bei der Hinzufügung eines weiteren Mols von i in Phase α bei konstantem T , P und anderen Stoffmengen:

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G^{\text{tot}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,\{n_j^\alpha\}_{j \neq i}}$$

(2) Allgemeine Ausdrucksform.

In Phase α gilt allgemein die Beziehung

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

mit der Aktivität a_i^α und dem Standardzustand $\mu_i^{\alpha,\circ}$.

(3) Aktivität und Aktivitätskoeffizienten.

Für Lösungen:

$$a_i = \gamma_i x_i$$

wobei γ_i der Aktivitätskoeffizient ist; in idealen Lösungen gilt $\gamma_i = 1$.

Für Gasphasen gilt allgemein:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

Bei idealen Gasen näherungsweise

$$a_i \approx \frac{y_i P}{P^\circ}$$

(4) Gleichgewicht zwischen Phasen.

Für jede Spezies i , die in beiden Phasen vorhanden ist, gilt das Gleichgewichtskriterium

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

Dadurch stimmen die Phasen in Bezug auf jede Komponente überein.

Ausgedrückt durch Aktivität:

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

Somit folgt unter Gleichgewicht oft

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (\text{unter den aktuellen } T,P)$$

(5) Mehrstoff- und Mehrphasengleichgewichte.

Seien C die Anzahl der Komponenten, P die Anzahl der Phasen und R die Anzahl der unabhängigen Reaktionen. Die Gibbs-Phasenregel lautet

$$F = C - P + 2 \quad (\text{bei festem } T, P \text{ und ohne Reaktionen})$$

Berücksichtigt man Reaktionen, ändert sich die Formel zu

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

(6) Reaktionsgleichgewicht.

Für eine Reaktion

$$\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$$

ist der Reaktionsgrad

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Im Gleichgewicht gilt $\Delta_r G = 0$. Der Reaktionsquotient ist

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

und damit

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = K = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Im idealen Gasfall führt dies zu

$$K = \prod_i (a_i)^{\nu_i}, \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$$

(7) Beispiele und Anwendungen.

- Phasenwechsel in Wasser ($l \leftrightarrow g$): $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^l = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^g$ bei $P = p_{\text{sat}}(T)$.
- Dilute Lösungen: $a_i \approx x_i$ oder $a_i \approx \gamma_i x_i$ je nach Dilution;
- Gasgemische: $K = \prod_i (f_i/f_i^\circ)^{\nu_i}$ für Reaktionen in Gasen.

(8) Wichtige Größen im Überblick.

- μ_i : chemisches Potential von i - a_i : Aktivität von i - γ_i : Aktivitätskoeffizient - p_i : Partialdruck von i - K : Gleichgewichtskonstante der Reaktion - Q : Reaktionsquotient - F : Freiheitsgrade des Systems

(9) Wesentliche Formeln kompakt.

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{Lösung}), \quad a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (\text{Gas})$$

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad K = Q \text{ im Gleichgewicht}$$

$$F = C - P + 2 \quad (\text{ohne Reaktionen}), \quad F = C - R - P + 2 \quad (\text{mit Reaktionen})$$