

## Berechnung komplexer nicht isotherm-isobarer Reaktionsgleichgewichte

Die Mehrzahl der Gleichgewichtsberechnungen geht von isotherm-isobaren Reaktionsbedingungen aus. Dann ist das Reaktionsgleichgewicht durch das Minimum der freien Enthalpie  $G$  als der Fundamentalfunktion zu den charakteristischen Variablen Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Stoffmengen  $\vec{n}$  bzw. Reaktionsfortschritten  $\vec{\xi}$  in Abhängigkeit von den Fortschritten  $\xi_{(s)}$  der unabhängigen Reaktionen im System gegeben

$$G = G(\vec{\xi})_{T, p} = \text{Min.}!$$

Dies entspricht der Nullstelle der durch die ersten Ableitungen der freien Enthalpie nach den Reaktionsfortschritten gegebenen molaren Reaktionsfunktionen

$$\Delta_s^R \bar{g}_{T, p} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, p, \xi_{(r \neq s)}} = 0 \quad [s = 1, \dots, R]$$

Die Änderung der freien Enthalpie mit dem Reaktionsfortschritt charakterisiert die isotherm-isobare reversible Nutzarbeit, die das System bei Ablauf der Reaktion zu leisten imstande ist. Nur wenn sie negativ ist, liegt das Gleichgewicht in der gewünschten Reaktionsrichtung, und die Reaktion kann in dieser Richtung ablaufen.

Voraussetzung für ein stabiles Gleichgewicht ist ein konvexer Verlauf der  $G, \xi$ -Funktion, ausgedrückt durch die Bedingung positiver Werte der Determinanten der Matrix der zweiten Ableitungen von  $G$  bzw. der ersten Ableitungen von  $\Delta_s^R \bar{g}_{T, p}$  nach den Reaktionsfortschritten und positiver Hauptdiagonalelemente

$$\det(2)G = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{(1)} \partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{(1)} \partial \xi_{(R)}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{(R)} \partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{(R)} \partial \xi_{(R)}} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \Delta_1^R \bar{g}_{T, p}}{\partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_1^R \bar{g}_{T, p}}{\partial \xi_{(R)}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Delta_R^R \bar{g}_{T, p}}{\partial \xi_{(1)}} & \dots & \frac{\partial \Delta_R^R \bar{g}_{T, p}}{\partial \xi_{(R)}} \end{vmatrix} > 0$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_{(s)} \partial \xi_{(s)}} > 0 \quad [s = 1, \dots, R]$$

Die Berechnung der molaren freien Reaktionsenthalpien erfolgt über die partiellen molaren freien Enthalpien der Komponenten des reagierenden Systems die aus der Abhängigkeit

$$G = G(T, p, \vec{n})$$

aus der Beziehung

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{(k \neq i)}} = \bar{g}_i$$

erhältlich sind. Unter Einbeziehung der Bilanzgleichung

$$dn_i = \sum_r dn_{ir} = \sum_r \nu_{ir} d\xi_{(r)} \quad \text{bzw.} \quad n_i = n_{i0} + \sum_r \nu_{ir} \xi_{(r)}$$

folgt

$$\Delta_s^R \bar{g}_{T,p} = \sum_k \nu_{ks} \bar{g}_k$$

Für die freie Enthalpie  $G$  selbst gilt

$$G = G_{(0)} + \sum_k \int_0^{\xi_{(r)}} \Delta_s^R \bar{g}_{T,p} d\xi_{(r)} = \sum_k n_k \bar{g}_k$$

Diese Vorgehensweise ist die Basis für die Berechnung von Gleichgewichten in nicht isotherm-isobar verlaufenden Reaktionen.

Dazu werden die weiteren Fundamentalfunktionen gebildet, die durch Kombination von I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik erhalten werden. Zunächst folgt die innere Energie  $U$  als Funktion der charakteristischen Variablen Entropie  $S$ , Volumen  $V$  neben Stoffmengen  $\bar{n}$  bzw. Reaktionsfortschritten  $\vec{\xi}$

$$U = U(S, V, \bar{n}) \quad \text{bzw.} \quad U = U(S, V, \vec{\xi})$$

Mittels LEGENDRE-Transformation können aus den konvex verlaufenden Beziehungen weitere Fundamentalbeziehungen als Funktion anderer charakteristischer Variablenkombinationen erhalten werden

$$H = H(S, p, \bar{n}) \quad \text{bzw.} \quad H = H(S, p, \vec{\xi})$$

$$A = A(T, V, \bar{n}) \quad \text{bzw.} \quad A = A(T, V, \vec{\xi})$$

Schließlich folgt durch weitere LEGENDRE-Transformation auch die freie Enthalpie

$$G = G(T, p, \bar{n}) \quad \text{bzw.} \quad G = G(T, p, \vec{\xi})$$

Die Änderungen der jeweiligen Fundamentalfunktionen mit den Reaktionsfortschritten bei Konstanz der jeweiligen charakteristischen Variablen stellen die beim Ablauf der Reaktion unter den jeweiligen Bedingungen auftretenden reversiblen Nutzarbeiten dar, und ihre Nullstelle, gleichzeitig Minimalwert der Funktion, kennzeichnet die Lage des Gleichgewichts

Variablen	Funktion	
Entropie, Volumen:	$U = U(\vec{\xi})_{S, V, \xi_{(r \neq s)}} = \text{Min.} !$	(z. B. adiabat reversibel)
Entropie, Druck:	$H = H(\vec{\xi})_{S, p, \xi_{(r \neq s)}} = \text{Min.} !$	(z. B. adiabat reversibel)
Temperatur, Volumen:	$A = A(\vec{\xi})_{T, V, \xi_{(r \neq s)}} = \text{Min.} !$	(isotherm-isochor)
Temperatur, Druck:	$G = G(\vec{\xi})_{T, p, \xi_{(r \neq s)}} = \text{Min.} !$	(isotherm-isobar)

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{S, V, \xi(r \neq s)} &= \left( \frac{\partial H}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{S, p, \xi(r \neq s)} = \left( \frac{\partial A}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, V, \xi(r \neq s)} = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, p, \xi(r \neq s)} \\ &= \Delta_s^R \bar{u}_{S, V} = \Delta_s^R \bar{h}_{S, p} = \Delta_s^R \bar{a}_{T, V} = \Delta_s^R \bar{g}_{T, p} = \sum_k \nu_{ks} \bar{g}_k = 0 \end{aligned}$$

Die analogen Ableitungen nach den Stoffmengen führen zum chemischen Potential, das den Beitrag der Komponenten zu den Nutzarbeiten charakterisiert, über die partielle molare freie Enthalpie wird auch diese Größe berechenbar

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n(k \neq i)} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n(k \neq i)} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n(k \neq i)} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n(k \neq i)} = \bar{g}_i$$

Auf der Basis der isotherm-isobaren Zusammenhänge können nun die für die verschiedenen Bedingungen geltenden Funktionen unter Verwendung der partiellen molaren Größen berechnet werden

$$\begin{aligned} G &= \sum_k n_k \bar{g}_k \\ H &= G - T S = \sum_k n_k \bar{h}_k \\ S &= (H - G)/T = \sum_k n_k \bar{s}_k \\ A &= G - p V \\ V &= \sum_k n_k \bar{v}_k \\ U &= G - T S - p V \end{aligned}$$

Durch Umstellung der  $U$ - und  $H$ -Funktion kann auch die Gleichgewichtsbedingung für Reaktionen unter konstanten inneren Energien bzw. Enthalpien erhalten werden (z. B. adiabat thermische Reaktion)

$$\begin{aligned} S &= S(U, V, \bar{n}) \quad \text{bzw.} \quad S = S(U, V, \bar{\xi}) \quad \rightarrow \quad S = S(\bar{\xi})_{U, V} = \text{Max. !} \\ S &= S(H, p, \bar{n}) \quad \text{bzw.} \quad S = S(H, p, \bar{\xi}) \quad \rightarrow \quad S = S(\bar{\xi})_{H, p} = \text{Max. !} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{U, V, \xi(r \neq s)} &= \left( \frac{\partial S}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{H, p, \xi(r \neq s)} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi_{(s)}} \right)_{T, p, \xi(r \neq s)} \\ &= \Delta_s^R \bar{s}_{U, V} = \Delta_s^R \bar{s}_{H, p} = \frac{1}{T} \Delta_s^R \bar{g}_{T, p} = 0 \end{aligned}$$

Die Durchführung der Berechnung erfolgt so, dass ausgehend von den festgelegten Temperaturen und Drücken die iterative Berechnung des Minimums der Freien-Enthalpie-Fläche erfolgt, danach eine iterative Variation von  $T$  (isentrop-isobar, isenthalp-isobar) oder  $p$  (isotherm-isochor) bzw.  $T$  und  $p$  (isentrop-isochor, isoenergetisch-isochor) wiederholt erfolgt bis die erneute Berechnung des  $G$ -Minimums bei den Bedingungen erfolgt, die für die betrachtete Reaktion konstant zu halten sind (doppelte Iteration). In analoger Weise - allerdings ohne die Minimierung des  $G$ -Verlaufs - erfolgt unter Benutzung der thermodynamischen Zusammenhänge die Berechnung der Verläufe der einzelnen Funktionen in Abhängigkeit von den vorgegebenen Reaktionsfortschritten zum Nachweis der

charakteristischen mit der Lage der Gleichgewichte verbundenen Funktionsverläufe (wegen der graphischen Darstellbarkeit nur für einfache Reaktionen).

Die Berechnung der partiellen molaren freien Enthalpien erfolgt wahlweise ausgehend von den tabellierten Standardbildungsgrößen bzw. den konventionellen Größen unter Standardbedingungen (für Reaktionen im allgemeinen  $\vartheta_0 = 25\text{ °C}$  bzw.  $T_0 = 298,15\text{ K}$  und Normaldruck  $p_0 = p_{\text{ND}}$  oder neuerdings auch  $p_0 = 100\text{ kPa}$ , Symbol  $\varnothing$ ) mit folgenden Festlegungsvarianten

Bildungsgrößen	oder	konventionelle Größen
$\bar{h}_{\text{oi}}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}, T(0), p(0)}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}}^{\varnothing}$		$\bar{h}_{\text{oi}}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}, T(0), p(0)}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}}^{\varnothing}$
$\bar{g}_{\text{oi}}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{g}_{\text{oi}, T(0), p(0)}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{g}_{\text{oi}}^{\varnothing}$		$\bar{g}_{\text{oi}}^{\varnothing} = \bar{g}_{\text{conv, oi}}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}}^{\varnothing} - T_0 \bar{s}_{\text{conv, oi}}^{\varnothing}$
$\downarrow \bar{s}_{\text{oi}}^{\varnothing} = \Delta^{\text{B}} \bar{s}_{\text{oi}, T(0), p(0)}^{\varnothing} = (\Delta^{\text{B}} \bar{h}_{\text{oi}}^{\varnothing} - \Delta^{\text{B}} \bar{g}_{\text{oi}}^{\varnothing}) / T_0$		$\uparrow \bar{s}_{\text{oi}}^{\varnothing} = \bar{s}_{\text{conv, oi}, T(0), p(0)}^{\varnothing} = \bar{s}_{\text{conv, oi}}^{\varnothing}$

Für die Gleichgewichte in fluiden Systemen (Gasphase, Flüssigphase) basieren die Berechnungen auf den Idealgaswerten, die auf die erforderlichen Drücke und mittels Idealgas-Wärmekapazitäten auf die erforderlichen Temperaturen umgerechnet werden. Dazu stehen verschiedene Modelle zur Verfügung. Das Realgasverhalten wird mittels Fugazitätskoeffizienten (berechnet aus EOS) erfasst. Für flüssige Stoffe erfolgt die Umrechnung für die reinen Komponenten und die Erfassung des realen Mischungsverhaltens mit Aktivitätskoeffizienten-Modellen (Exzess-Modelle) (unterstrichen Idealgas- bzw. ideale Mischungsanteile)

$\bar{z}_i = \bar{z}_{\text{oi}}^{\text{iG}} + \Delta^{\text{iM}} \bar{z}_i + \bar{z}_i^{\text{res}}$	bzw.	$\bar{z}_i = \bar{z}_{\text{oi}} + \Delta^{\text{iM}} \bar{z}_i + \bar{z}_i^{\text{E}}$
$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{iG}} + \Delta^{\text{iM}} \bar{g}_i + \bar{g}_i^{\text{res}}$		$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}} + \Delta^{\text{iM}} \bar{g}_i + \bar{g}_i^{\text{E}}$
$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}}^{\text{iG}} + RT \ln x_i + RT \ln \varphi_i^*$		$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}} + RT \ln x_i + RT \ln f_i$
$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}, p(0)}^{\text{iG}} + RT \ln(p_i / p_0) \varphi_i^*$		$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}} + RT \ln x_i f_i$
$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}, p(0)}^{\text{iG}} + RT \ln p_i^*$		$\bar{g}_i = \bar{g}_{\text{oi}} + RT \ln a_i$
$\bar{h}_i = \bar{h}_{\text{oi}}^{\text{iG}} - RT^2 (\partial \ln \varphi_i^* / \partial T)_p$		$\bar{h}_i = \bar{h}_{\text{oi}} - RT^2 (\partial \ln f_i / \partial T)_p$
$\bar{s}_i = \bar{s}_{\text{oi}}^{\text{iG}} - R \ln x_i - R \left[ \ln \varphi_i^* + T (\partial \ln \varphi_i^* / \partial T)_p \right]$		$\bar{s}_i = \bar{s}_{\text{oi}} - R \ln x_i - R \left[ \ln f_i + T (\partial \ln f_i / \partial T)_p \right]$

Die Angabe der freien Grundreaktionsenthalpien bzw. der Reaktionsgleichgewichtskonstanten auch im Falle nicht isotherm-isobarer Reaktionen dient der Information über die Verschiebung des Gleichgewichts. Diese Werte beziehen sich stets auf die Reaktionsbedingungen am Ende der Reaktion, die dann den Vorgaben für die jeweilige Art der Reaktion entsprechen. Die Werte selbst gelten jedoch für eine unter diesen Bedingungen betrachtete isotherm-isobare Reaktion, stellen demzufolge nur einen Anhaltspunkt über die Lage des Gleichgewichts dar. Sie sollen auch in den Fällen, in denen die Gleichgewichtsberechnung nicht zu einem Ergebnis führt, eine dann aber für die Anfangsbedingungen geltende Hilfsinformation über mögliche Ursachen liefern [z. B. zu weit am Rande liegendes Gleichgewicht; praktisch vollständig oder praktisch gar nicht ablaufende Reaktion(en)].