

# *Astrochemie*

## *II. Chemische Gleichgewichte*

H.-P. GAIL

*Institut für Theoretische Astrophysik, Heidelberg*

WS 2010/11

## Teil 2. Chemische Gleichgewichte

Die Bildung von Molekülen und kondensierten Substanzen ist ein rein chemisches Problem, das im Laboratorium ausführlich studiert wurde und wird. Hierfür liegen ein umfangreiches Datenmaterial und ausgefeilte experimentelle und theoretische Werkzeuge vor. Die Bedingungen, unter denen chemische Prozesse im Kosmos ablaufen, sind aber fast immer grundlegend verschieden von denen im Laboratorium.

Erstens sind die Dichten in kosmischen Objekten, in denen chemische Verbindungen aus der dort vorhandenen Elementmischung gebildet werden, fast immer grundlegend verschieden von den Dichten, unter denen chemische Prozesse unter irdischen Bedingungen ablaufen. Die Dichten sind von etwa  $10^{-4}$ -mal (protostellare Akkretionsscheiben, Sternatmosphären) über  $10^{-10}$ -mal (zirkumstellare Hüllen) bis etwa  $10^{-15}$ -mal (Molekülwolken) kleiner als im Labor. Das hat zur Folge, daß chemische Reaktionen im Kosmos sehr viel langsamer ablaufen, oft so langsam, daß sich die Reaktionsbedingungen erheblich ändern, ehe eine Reaktion vollständig abgelaufen ist. Das macht es erforderlich, den zeitlichen Ablauf der Reaktionen zu untersuchen.

## *Chemische Gleichgewichte*

Zweitens ist in kosmischen Objekten oft ein intensives ultraviolettes Strahlungsfeld anzutreffen und in etlichen Fällen findet man auch langwellige radioaktive Kerne aus Massenabwürfen sterbender Sterne. Die Dissoziation und Ionisation durch Photoprozesse oder Wechselwirkung mit geladenen hoch-energetischen Teilchen zerstört Moleküle, aber andererseits werden dadurch auch neue Reaktionskanäle durch die sehr schnellen Molekül-Ionen Reaktionen geöffnet. Die Anwesenheit ionisierender Strahlung treibt in der Regel die Chemie in kosmischen Objekten in eine völlig andere Richtung mit ganz anderen Produkten als die Chemie im Laboratorium.

Eine realistische Behandlung der Chemie unter kosmischen Bedingungen muß also die Nichtgleichgewichtsnatur der Chemie im Kosmos berücksichtigen.

## *Chemische Gleichgewichte*

Unbeschadet dessen ist es sinnvoll, zunächst mit einer Diskussion der chemischen Zusammensetzung von Materie im thermodynamischen Gleichgewicht zu beginnen. Die Resultate von Betrachtungen auf dieser Grundlage können als Richtlinie für Nichtgleichgewichtsberechnungen dienen, denn die Ergebnisse von Berechnungen des chemischen Gleichgewichts zeigen, welche Verbindungen die stabilsten unter den gegebenen Bedingungen sind. Dies wiederum zeigt, welchem Zustand das System zuzustreben versucht und gibt wertvolle Hinweise darauf, welche Verbindungen aus der enormen Vielzahl aller möglichen Verbindungen tatsächlich wichtig sein können.

Ein zusätzlicher Grund zur Betrachtung der Gleichgewichtschemie ist, daß in einem Teil der kosmischen Objekte die Bedingungen derart sind, daß sich tatsächlich auch der Gleichgewichtszustand einstellen kann. Das gilt vor allem für die Planeten einschließlich der Erde, für Sternatmosphären und für die inneren Teile von Akkretionsscheiben.

## 2.1 Thermodynamische Grundlagen

Betrachte ein chemisches System bei einem Druck  $p$ , einer Temperatur  $T$ , und einem Volumen  $V$ . Wenn das System nicht im Gleichgewicht ist, dann entwickelt es sich mit der Zeit durch eine Reihe irreversibler Prozesse in einen Gleichgewichtszustand. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sagt darüber

$$Tds \geq dE + pdV, \quad (31)$$

wobei  $pdV$  die am System geleistete Arbeit ist. Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik gilt

$$\delta Q = dE + pdV \quad (32)$$

## Thermodynamische Grundlagen

Man kann folgende Fälle unterscheiden:

- $\delta Q = 0$ : Dies gilt für ein System, das vom Rest des Universums isoliert ist, so daß keinerlei Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist. Dann ist

$$TdS \geq 0 \quad \text{für} \quad \delta Q = 0. \quad (33)$$

Für ein derartiges System kann die Entropie nur Zunehmen oder konstant bleiben. Im Gleichgewicht hat die Entropie ein Maximum.

- *System bei konstantem Druck.* Es gilt

$$dG = d(E + pV - TS) \leq 0 \quad \text{für konstante } p, T. \quad (34)$$

Die Gibbs-sche freie Enthalpie  $G$  kann nur abnehmen oder konstant bleiben. Im Gleichgewicht nimmt  $G$  ein absolutes Minimum an. Die Gleichgewichtsbedingung ist deswegen

$$\delta G = 0. \quad (35)$$

## *Thermodynamische Grundlagen*

Für das Folgende benötigen wir eine wichtige Eigenschaft von  $G$ . Wir haben

$$\begin{aligned}dG &= dE + V dp + pdV - TdS - SdT \quad \text{und} \quad TdS = dE + pdV \Rightarrow \\dG &= V dp - SdT .\end{aligned}$$

Es ergeben sich folgende thermodynamische Beziehungen:

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \tag{36}$$

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S . \tag{37}$$



Normalerweise hat man bei astrophysikalischen Problemen die chemische Gleichgewichtszusammensetzung eines Systems für einen Zustand mit gegebenem Druck zu bestimmen. Für ein solches System hat man bei gegebener Elementmischung und für die möglichen Moleküle und Feststoffe, die aus diesen Elementen gebildet werden können, diejenige Teilmenge von Substanzen und deren Häufigkeiten zu bestimmen, für die  $G$  ein absolutes Minimum annimmt. Dies erfordert:

1. zu bestimmen, wie  $G$  durch die Molenzahlen der möglichen Substanzen in der Mischung und durch deren thermodynamische Eigenschaften festgelegt ist, und
2. eine geeignete Methode zu entwickeln, mit der diejenige Zusammensetzung gefunden werden kann, bei der  $G$  das Minimum annimmt. Hierfür sind zwei verschiedene Methoden verbreitet:
  - (a) Direkte numerische Minimierung. Das ist gut geeignet für numerische Berechnungen.
  - (b) Verwendung der Massenwirkungsgesetze. Das ist gut für theoretische Untersuchungen und für kleine numerische Berechnungen geeignet.



## Thermodynamische Grundlagen

Wir wenden die thermodynamischen Beziehungen auf ein chemisches System mit mehreren Spezies an, in dem chemische Reaktionen der Form



mit

$$\begin{cases} A, B, C, \dots & = \text{Spezies in dem System} \\ i, j, k, \dots & = \text{stöchiometrische Koeffizienten} \end{cases}$$

zwischen den Komponenten ablaufen. Die Spezies auf der linken Seite sind die Ausgangssubstanzen (auch Edukte), die auf der rechten Seite die Produkte. Die allgemeine Form der Reaktionsgleichungen ist

$$\sum_i \nu_{i,l} A_i = 0 \quad (38)$$

für jede Reaktion  $l$ . Die allgemeine Konvention ist die, ein negatives Vorzeichen allen stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_{i,l}$  der Terme auf der linken Seite der Reaktionsgleichung zuzuordnen und positive Vorzeichen den stöchiometrischen Koeffizienten aller Terme auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung!

## Thermodynamische Grundlagen

**Beispiel:** Umwandlung von von CO in CH<sub>4</sub> (Atmosphären der großen Gasplaneten!)



Das kann formal als

$$1 \cdot \text{CH}_4 + 1 \cdot \text{H}_2\text{O} - 1 \cdot \text{CO} - 3 \cdot \text{H}_2 = 0$$

geschrieben werden, und wenn dies die  $l$ -te Reaktionsgleichung ist, dann sind die Koeffizienten  $\nu_{i,l}$ :

$$\nu_{1,l} = 1 , \quad \nu_{2,l} = 1 , \quad \nu_{3,l} = -1 , \quad \nu_{4,l} = -3 .$$

## 2.2 Chemische Gleichgewichte

### 2.2.1 Chemisches Potential

In einem System, das aus einer Reihe von chemischen Verbindungen zusammengesetzt ist, hängt die freie Enthalpie neben dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  auch von der Anzahl der Mole  $n_i$  der Spezies in dem System ab. Die Gleichgewichtsbedingung für einen Zustand mit *konstantem*  $p$ ,  $T$  kann für jede der möglichen chemischen Reaktionen in dem System folgendermaßen geschrieben werden:

$$\delta G = \sum_i \frac{\partial G}{\partial n_i} \delta n_i = 0. \quad (39)$$

Die Änderungen  $\delta n_j$  der Molenzahlen bei der Reaktion unterliegen der Bedingung (38). Wenn man die Molenzahl  $n_j$  einer Spezies  $j$  um  $\delta n_j$  ändert, dann ändern sich die Molenzahlen aller anderen an der Reaktion beteiligten Spezies um

$$\delta n_i = \frac{\nu_i}{\nu_j} \delta n_j.$$

## Chemisches Potential

Daraus folgt die allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$\sum_j \mu_j \nu_{j,l} = 0 \quad (40)$$

für jede Reaktion  $l$ . Die Größen

$$\mu_j = \frac{\partial G}{\partial n_j} \quad (41)$$

werden als **chemisches Potential** der Spezies  $j$  in dem System bezeichnet.

**Ideale Gase.** Die Zustandsgleichung für  $n$  Mole eines idealen Gases ist

$$pV = nRT. \quad (42)$$

Einsetzen von  $V$  aus dieser Beziehung in Gl. (36) und Integration vom Standarddruck  $p_0 = 1$  bar bis zu einem Druck  $p$  ergibt

$$G(p, T, n) = G(p_0, T, n) + nRT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right). \quad (43)$$

In einer Mischung idealer Gasen ist  $p$  der Partialdruck der einzelnen Komponenten.

## *Chemisches Potential*

**Feststoffe.** Sei  $V_m$  das Molvolumen einer Spezies. Dann ist  $V = nV_m$ . Bei Drucken bis zur Größenordnung  $V_m$  ist  $V_m$  praktisch konstant. Aus Gl. (36) folgt durch Integration vom Standarddruck  $p_0$  bis zu einem Druck  $p$  im Fall niedriger Drücke

$$G(p, T, n) = G(p_0, T, n) + nV_m(p - p_0). \quad (44)$$

Für das Innere von Planeten nimmt dagegen  $V_m$  mit zunehmendem Druck ab und man hat die allgemeinere Beziehung

$$G(p, T, n) = G(p_0, T, n) + n \int_{p_0}^p V_m(p) dp. \quad (45)$$

Die Berechnung von  $G(p, T, n)$  erfordert bei hohen Drucken die Kenntnis der Zustandsgleichung  $V = V(p)$  im Bereich hoher Drücke.

## Chemisches Potential

Für **homogene Phasen**, d.h., ohne Mischungseffekte, ohne Oberflächeneffekte, hat man

$$G = \sum_i n_i G_i(p, T), \quad (46)$$

weil in diesem Fall  $U$ ,  $V$  und  $S$  additiv sind. Dann ist auch  $G(p_0, T, n) = nG(p_0, T)$  wobei  $G(p_0, T)$  die freien Enthalpie eines Mols einer Spezies beim Standarddruck  $p_0$  ist. Es folgt für ideale Gase

$$G(p, T, n_i) = n_i G(p_0, T) + n_i RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (47)$$

und für Festkörper bei niedrigem Druck

$$G(p, T, n_i) = n_i G(p_0, T) + n_i V_{m,i}(p - p_0) \quad (48)$$

oder

$$G(p, T, n_i) = n_i G(p_0, T) + n_i \int_{p_0}^p V_{m,i}(p) dp \quad (49)$$

für beliebige Drucke.

## *Chemisches Potential*

Das chemische Potential, definiert durch Gleichung (41), ist für ein ideales Gas durch

$$\mu(p_i, T) = \mu(p_0, T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \quad \text{ideales Gas} \quad (50)$$

und für einen Festkörper durch

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + V_{m,i}(p - p_0) \quad \text{Festkörper, niedriger Druck} \quad (51)$$

oder

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + \int_{p_0}^p V_m(p) dp \quad \text{Festkörper, beliebiger Druck} \quad (52)$$

gegeben. Im gegenwärtigen Fall gilt offensichtlich

$$\mu(p_0, T) = G(p_0, T) . \quad (53)$$



## *Chemisches Potential*

Für eine Mischung homogener Substanzen gilt die **Duhem-Gibbs Gleichung**

$$G(p, T, n_i) = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i G(p_0, T). \quad (54)$$

Zur Berechnung der freien Enthalpie einer Mischung von Feststoffen und idealen Gasen muß die freie Enthalpie eines Mols jeder Spezies in dem Gemisch beim Standarddruck  $p_0$  als Funktion der Temperatur  $T$  bekannt sein.

## 2.2.2 Aktivität

**Aktivitäten** werden definiert als

$$\mu(p, T) = \mu(p_0, T) + RT \ln a. \quad (55)$$

Dies ist ein höchst nützliches Konzept zur Behandlung heterogener Gemische aus Gasen und Feststoffen. Die gesamte freie Enthalpie einer Mischung ist

$$G(p, T, n_i) = \sum_i n_i G_i(p_0, T) + \sum_i n_i RT \ln a_i. \quad (56)$$

Die  $G_i(p_0, T)$  sind die freien Enthalpien der Spezies  $i$  beim Standarddruck  $p_0$ . Diese werden im Laboratorium gemessen oder theoretisch mit den Methoden der statistischen Thermodynamik berechnet. Die Ergebnisse können Tafeln thermodynamischer Daten entnommen werden (z.B. die JANAF-NIST-Tafeln (Chase [3]) oder die Tafeln von Barin [1]). Die Aktivitäten können ebenfalls leicht angegeben werden, wie wir gleich sehen werden.

## Aktivität

Für jede (ideale) Gaskomponente in dem Gemisch hat man

$$\ln a = \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (\text{ideales Gas}), \quad (57)$$

wobei  $p_i$  der Partialdruck der Spezies  $i$  in der Mischung ist.

Für jeden reinen Festkörper in der Mischung hat man

$$\ln a = \int_{p_0}^p V_m(p) dp. \quad (58)$$

## Aktivität

Bei kleinen Drucken kann die Kompressibilität der Feststoffe vernachlässigt werden, und es gilt

$$\ln a = \int_{p_0}^p V_m dp = \frac{V_m (p - p_0)}{RT} \quad (59)$$

$$\Rightarrow \ln a_0 = \frac{1.2 \text{ K}}{T} \left( \frac{V_m}{10 \text{ cm}^3} \right) \left( \frac{p - p_0}{1 \text{ bar}} \right) . \quad (60)$$

Für den interessanten Temperatur- und Druckbereich bei Planeten und Akkretionsscheiben ( $T$  etliche 100 K,  $p \ll 1$  bar) hat man  $\ln a \approx 0$  und dann

$$a = 1 \quad (\text{Feststoffe}) , \quad (61)$$

während man bei Planeteninneren ( $T$  bis zu mehreren 1 000 K,  $p$  bis zu  $10^7$  bar) die allgemeinere Beziehung (58) zu verwenden hat und die Aktivität durch Integration der Zustandsgleichung bestimmt werden muß.

## *Aktivität*

Durch Gleichung (56) ist die freie Enthalpie eines Gemisches als Funktion der Anzahl der Mole der einzelnen Spezies im Gemisch gegeben. Zu ihrer Berechnung müssen nur die freie Enthalpien eines Mols für jede der Komponente bekannt sein. Zur Berechnung des chemischen Gleichgewichtszustandes bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur ist das Minimum der durch Gl. (56) definierten Funktion  $G(n_i)$  der Molenzahlen  $n_i$  zu finden.

## 2.3 Berechnung chemischer Gleichgewichte

Um die Zusammensetzung eines chemischen Systems zu finden muß man einen Satz von Molenzahlen  $n_i$  so finden, daß für diesen die freie Enthalpie  $G$  des Systems, gegeben durch Gleichung (56), als Funktion der  $n_i$  ihren kleinsten Wert annimmt.

Eine mögliche Strategie zur Erreichung dieses Ziels ist die, diese Aufgabe mit Hilfe eines Algorithmus zu lösen, der das Minimum numerisch durch geschickte Variation der  $n_i$  sucht. Dies ist die direkteste Methode der Lösung, aber sie stellt hohe Anforderungen an die Rechenkapazität, wenn die Zahl der Spezies groß ist, und sie birgt das Risiko in sich, unbemerkt in einem lokalen Minimum zu stranden, das nicht die Lösung des Problems ist.

## *Berechnung chemischer Gleichgewichte*

Eine andere mögliche Strategie besteht darin, für jede Spezies die Gleichung (40) zu verwenden, die die Bedingung dafür ausdrückt, daß diese Spezies im chemischen Gleichgewicht mit allen anderen Spezies ist

$$\sum_j \mu_j \nu_{j,l} = 0 .$$

Hieraus folgt das Massenwirkungsgesetz. Der daraus resultierende Algorithmus ist etwas kompliziert, aber effizienter.

In jedem Fall hat man noch Zusatzbedingungen für die Einhaltung der gegebenen Elementhäufigkeiten.



### 2.3.1 Massenwirkungsgesetz

Die Gleichgewichtsbedingung für eine Reaktion ist Gleichung (40). Drückt man  $\mu$  mittels (55) durch Aktivitäten aus, dann kann die Gleichgewichtsbedingung als

$$\prod_i^{\text{Gase}} \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \prod_i^{\text{Feststoffe}} a_i^{\nu_i} = \exp \left( - \frac{\sum_i \nu_i G_i(p_0, T)}{RT} \right) = K_p(T) \quad (62)$$

geschrieben werden. Für jede mögliche chemische Reaktion in dem System gilt eine solche Gleichung.

Dies ist das sog. **Massenwirkungsgesetz**, das hier für eine beliebige Mischung aus kondensierten Phasen und Gasphasenspezies formuliert ist.

## Massenwirkungsgesetz

Die Größe

$$\Delta G = \sum_i \nu_i G_i(p_0, T) \quad (63)$$

ist die Änderung der freien Enthalpie  $G$  bei der betrachteten Reaktion. Die freien Enthalpien der an einer Reaktion beteiligten Spezies sind durch die Enthalpie  $H = E + pV$  und die Entropie  $S$  gegeben

$$G(p_0, T) = \Delta H_f - TS, \quad (64)$$

wobei  $\Delta H_f$  und  $S$  den einschlägigen thermodynamischen Datensammlungen entnommen werden können (z.B. Barin [1], JANAF-Tafeln (ChaseChas98), oder die zahlreichen elektronischen Datensammlungen).

Die Größe

$$K_p = e^{-\Delta G/RT} \quad (65)$$

wird als **Massenwirkungskonstante** bezeichnet. Sie ist nicht konstant, sondern stark temperaturabhängig (das konstant bedeutet, daß  $K_p$  für einen Zustand gegebener Temperatur und Drucks konstant ist).

## Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz. gilt für jede Art von chemischen Reaktionen, aber bei astrophysikalischen Anwendungen wird es meistens auf die Bildung chemischer Verbindungen aus den freien Atomen angewendet. Spezielle Fälle sind:

- (1) Wenn ein Molekül der Zusammensetzung  $A_i B_j C_k \dots$  aus den freien Atomen  $A, B, C, \dots$  in der Gasphase gebildet wird, dann ist im chemischen Gleichgewicht nach (62) sein Partialdruck in der Gasphase

$$p_{A_i B_j C_k \dots} = p_A^i p_B^j p_C^k \dots \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{für Moleküle}), \quad (66)$$

wobei nach den Konventionen der chemischen Thermodynamik alle Drücke in Einheiten des Standarddrucks  $p_0 = 1 \text{ bar}$  gegeben sind.

- (2) Wenn ein Feststoff mit der Zusammensetzung  $A_i B_j C_k \dots$  aus den freien Atomen  $A, B, C, \dots$  in der Gasphase gebildet wird, dann ist er mit der Gasphase im chemischen Gleichgewicht, wenn

$$1 = a_{A_i B_j C_k \dots} = p_A^i p_B^j p_C^k \dots \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (\text{für Festkörper}). \quad (67)$$

## Massenwirkungsgesetz

Diese Gleichungen stellen die Bedingungen dar, daß eine bestimmte Spezies in dem chemischen System sich im chemischen und thermodynamischen Gleichgewicht mit allen anderen Spezies befindet. Für jede Gasphasenspezies und jede kondensierte Phase gilt eine solche Gleichung.

In der hier angegebenen Form gelten die Massenwirkungsgesetze für den Fall idealer Gase und wenn bei kondensierten Phasen eine Druckkompression vernachlässigt werden kann. Bei höheren Drucken ergeben sich Modifikationen dadurch, daß für Gase die Zustandsgleichung realer Gase zu verwenden ist (z.B. van der Waals Gleichung) und bei Festkörpern  $a \neq 1$  wird.

### 2.3.2 Gleichgewichtsbedingung für kondensierte Phasen

Während bei Gasphasenspezies das Massenwirkungsgesetz. (66) den Partialdruck des Moleküls festlegt, gibt das Massenwirkungsgesetz. (67) bei Festkörpern keine direkte Information über die Häufigkeit der festen Spezies im Gemisch. Stattdessen definiert es eine Bedingung an die Partialdrücke der freien Atome, die an der Bildung der Spezies beteiligt sind. Diese Bedingung muß erfüllt werden, damit die betrachtete Spezies im chemischen Gleichgewicht existieren kann.

Wenn man mit einer beliebigen Anfangszusammensetzung des Gas-Feststoff-Systems startet und wenn sich die Gasphasenspezies untereinander im chemischen Gleichgewicht befinden, dann können für diesen Zustand die Partialdrücke der freien Atome  $p_A, p_B, p_C, \dots$  bestimmt werden. Die nach Gleichung (67) berechneten **Pseudoaktivitäten**  $a_{A_i B_j C_k \dots}$  können dabei im Prinzip zunächst beliebige Werte  $a > 1$ ,  $a = 1$ , oder  $a < 1$  annehmen, wenn sich die Festkörper nicht im Zustand des chemischen Gleichgewichts mit der Gasphase befinden. Es gilt dann folgendes:

## *Gleichgewichtsbedingung für kondensierte Phasen*

**Der Fall  $a > 1$ .** Wenn man für einige der Festkörper in dem Gemisch  $a > 1$  hat, dann kann deren Anzahl der Mole im Gemisch dadurch erhöht werden, daß Material aus der Gasphase solange in diese Spezies kondensiert, bis durch die dadurch hervorgerufene Abnahme der Partialdrücke der entsprechenden freien Atome der Wert von  $a$ , berechnet nach Gl. (67), auf eins abgenommen hat. Von diesem Moment an befindet sich der Festkörper mit der Gasphase im chemischen Gleichgewicht. Wenn also Anfangs  $a > 1$  ist, dann findet bei der Entwicklung zum Gleichgewicht Kondensation statt.

**Der Fall  $a < 1$ .** Wenn man für einige der Festkörper in dem Gemisch  $a < 1$  hat, dann kann deren Anzahl der Mole im Gemisch dadurch verringert werden, daß Material aus der festen Phase durch Verdampfung in die Gasphase übertragen wird, bis durch die dadurch hervorgerufene Zunahme der Partialdrücke der entsprechenden freien Atome der Wert von  $a$ , berechnet nach Gl. (67), auf eins angewachsen ist oder der Festkörper vollständig verschwunden ist. Wenn also Anfangs  $a < 1$  ist, dann verdampft die Spezies bei der Entwicklung zum Gleichgewicht.

## *Gleichgewichtsbedingung für kondensierte Phasen*

Das zeigt: Im chemischen Gleichgewicht gilt

- $a = 1$  für jede kondensierte Phase, die im Gas-Feststoff-Gemisch existieren kann, oder
- $a < 1$  für alle Feststoffe, die im chemischen Gleichgewicht nicht existieren.

Dies liefert ein Kriterium für die Entscheidung, ob eine bestimmte Phase in Gas-Feststoff-Gemisch um chemischen Gleichgewicht existiert oder nicht.



### 2.3.3 Stöchiometrische Bedingungen

Neben den Massenwirkungsgesetzen hat man noch die zusätzlichen Bedingungen zu beachten, daß die Mischung genau die gegebene Elementmischung enthält und den gegebenen Gesamtdruck  $p$  hat

$$\sum_i p_i = p \quad (68)$$

$$\sum_i \nu_{i,k} n_i = n_k \cdot \quad (69)$$

Hier sind die  $n_k$  die Anzahl der Mole des Elements  $k$  in dem System und die  $\nu_{i,k}$  die Anzahl der Atome des Elements  $k$  pro chemischer Formeleinheit der Spezies  $i$ . Für jedes beteiligte Element hat man eine Bedingungsgleichung, die die mengenmäßige Zusammensetzung des Gemisches beschreibt. Das Minimum von  $G$  muß unter diesen Nebenbedingungen bestimmt werden.

## *Stöchiometrische Bedingungen*

Für jeden Festkörper in dem Gemisch kann man einen Kondensationsgrad  $f_j$  definieren, z.B. als den Bruchteil desjenigen Elements, das an der Bildung der Spezies beteiligt ist und die geringste Elementhäufigkeit unter allen an seiner Bildung beteiligten Elemente hat, der in der Spezies gebunden ist.

Wenn eine Spezies im chemischen Gleichgewicht im Gemisch enthalten ist, dann ist  $f_j > 0$  und deren Aktivität  $a_j$  ist gleich eins.

Wenn eine Spezies nicht im Gemisch existiert, dann ist  $f_j = 0$  und  $a_j < 1$ .

## Stöchiometrische Bedingungen

Für jedes Element  $k$  hat man somit folgende Bedingungsgleichung:

$$\epsilon_k P_H \left( 1 - \sum_{\substack{\text{alle Feststoffe } i \\ \text{mit Element } k}} f_i \right) = \sum_{\substack{\text{alle Moleküle } i \\ \text{mit Element } k}} \nu_{i,k} P_i \quad (70)$$

um die Bedingung zu erfüllen, daß insgesamt die in allen Molekülen und Festkörpern enthaltenen Atome die vorgegebene Elementhäufigkeit einhalten (die sogenannten **stöchiometrischen Bedingungen**).  $P_H$  ist der fik-tive Partialdruck aller Wasserstoffkerne, wenn diese als freie Atome vor-handen wären und die  $\epsilon_k$  sind die Elementhäufigkeiten relativ zu H. Die  $\nu_{i,k}$  auf der rechten Seite sind die Anzahl der Atome des Elements  $k$  im Molekül  $i$ .

## *Stöchiometrische Bedingungen*

Für die Moleküle setzt man auf den rechten Seiten der Gleichungen (70) das Massenwirkungsgesetz (66) ein. Die Gleichungen enthalten dann als Unbekannte die Partialdrücke der freien Atome und die Kondensationsgrade der Festkörper. Wenn man insgesamt  $K$  Elemente im Gemisch hat, aus denen  $L$  verschiedene Festkörper gebildet werden könnten, dann hat man ein Gleichungssystem aus den  $K$  Gleichungen (70) und den  $L$  Bedingungen (67) für die  $K$  Partialdrücke der freien Atome und die  $L$  Kondensationsgrade der Festkörper. Es muß eine Lösung dieses Gleichungssystems gefunden werden derart, daß für jede der kondensierten Phasen entweder  $a = 1$  und  $f > 0$  oder  $f = 0$  und  $a < 1$  gilt.

## *Stöchiometrische Bedingungen*

- Die kondensierten Phasen, die  $a = 1$  erfüllen, koexistieren mit der Gasphase.
- Die kondensierten Phasen, für die  $a < 1$  ist, existieren im chemischen Gleichgewicht nicht.

Das resultierend Gleichungssystem kann normalerweise nur numerisch gelöst werden.

## 2.4 Einige Ergebnisse der statistischen Mechanik

In der statistischen Mechanik wird gezeigt, wie die thermodynamischen Funktionen durch die Moleküleigenschaften festgelegt sind. Wir geben einen kurzen Überblick über die wichtigsten Resultate, die zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen benötigt werden.

Die thermodynamischen Funktionen für molekulare Spezies werden in der Regel mit den Methoden der statistischen Mechanik berechnet, da die benötigten Daten der Moleküle, jedenfalls für einfacher aufgebaute Moleküle mit nicht allzuvielen Atomen, heute meistens hinreichend vollständig bekannt sind, um entsprechende Berechnungen durchführen zu können.

Für kondensierte Phasen ist das aber meistens nicht der Fall. Die thermodynamischen Funktionen für diese werden meistens experimentell bestimmt. Welche Methoden hierfür verwendet werden, wird später im Zusammenhang mit der Chemie der kondensierten Phasen behandelt.

### 2.4.1 Zustandssumme und thermodynamische Funktionen

Nach den Ergebnissen der statistischen Mechanik lassen sich die thermodynamischen Funktionen alle aus der Zustandssumme  $Z$  berechnen. Für ein System aus  $N$  nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen (das ist eine gute Approximation für das verdünnte Gas einer Sternatmosphäre oder einer zirkumstellaren Hülle) gilt

$$Z = \frac{Q^N}{N!}, \quad (71)$$

worin  $Q$  die Zustandssumme eines einzelnen Teilchens ist

$$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (72)$$

Hierin ist  $E_i$  die Energie eines bestimmten Zustands eines Teilchens, beschrieben durch einen Satz Quantenzahlen, und summiert wird über sämtliche Energiezustände des Teilchens, die hier mit  $i$  durchnummeriert sind.

## Zustandssumme und thermodynamische Funktionen

Wir interessieren uns hauptsächlich für die innere Energie  $U$  und die Entropie  $S$ . Für diese gilt

$$U = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (73)$$

und

$$S = k \left( \ln Z + T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right). \quad (74)$$

Mit der Stirlingsche Formel  $\ln N! \approx N \ln N - N$  erhält man, wenn  $N$  gleich der Avogadrozahl  $N_0$  gesetzt wird

$$U = RT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad (75)$$

sowie

$$S = R \ln \frac{Q}{N_0} + RT \frac{\partial \ln Q}{\partial T}. \quad (76)$$

Dies sind die innere Energie  $U$  und die Entropie eines Mols der betrachteten Substanz.



## *Zustandssumme und thermodynamische Funktionen*

In vielen Fällen läßt sich mit einer Genauigkeit, die für die Berechnung der thermodynamischen Funktionen ausreicht, das Energiespektrum eines Teilchens in der Form

$$E = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}} \quad (77)$$

aus mehreren, unabhängigen Einzelbeiträgen darstellen, wobei  $E_{\text{tr}}$  die Energie der translatorischen Bewegung eines Teilchens,  $E_{\text{rot}}$  die Energie seiner Rotation,  $E_{\text{vib}}$  die Energie seiner Schwingungszustände und  $E_{\text{el}}$  die Energie des elektronischen Zustands ist. Die Abspaltung des translatorischen Anteils in der Form (77) ist immer möglich, da die inneren Energiezustände eines Teilchens von seinem Bewegungszustand unabhängig sind. Die Energie jedes einzelnen elektronischen Zustands läßt jeweils für sich eine Zerlegung in der Form (77) zu, da die Wechselwirkung zwischen Rotation, Vibration und Elektronenzustand meistens gering ist und entsprechende Korrekturen am Energiespektrum, beispielsweise für die Rotations-Schwingungswechselwirkung, keinen praktisch bedeutsamen Einfluß auf die thermodynamischen Funktionen haben.

## *Zustandssumme und thermodynamische Funktionen*

Dann faktorisiert die Zustandssumme für jeden einzelnen Elektronenzustand in ein Produkt von getrennten Zustandssummen in der Form

$$Q = Q_{\text{tr}} \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot \quad (78)$$

Die Rotations- und die Schwingungszustandssummen  $Q_{\text{rot}}$  und  $Q_{\text{vib}}$  sind für unterschiedliche elektronische Zustände im Prinzip voneinander verschieden. (78) ist dann noch über die einzelnen elektronischen Zustände zu summieren, um die endgültige Zustandssumme zu erhalten. In vielen Fällen sind die Schwingungs- und Rotationszustände für verschiedene elektronische Zustände aber nur sehr wenig voneinander verschieden, sodaß für thermodynamische Zwecke diese geringen Unterschiede nicht berücksichtigt zu werden brauchen und die entsprechenden Zustandssummen einfach gleich der entsprechenden Zustandssumme des Grundzustands gesetzt werden können. Dann hat die gesamte Zustandssumme die Form

$$Q = Q_{\text{tr}} \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{el}} \cdot \quad (79)$$

## *Zustandssumme und thermodynamische Funktionen*

In diesem Fall ergeben sich die thermodynamischen Funktionen als Summe unabhängiger Beiträge der verschiedenen Freiheitsgrade eines Teilchens

$$U = U_{\text{tr}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{el}} \quad (80)$$

und

$$S = S_{\text{tr}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{el}}. \quad (81)$$

Wir interessieren uns nur für diesen Fall.

### 2.4.2 Translationsfreiheitsgrade

Die Zustandssumme für die translatorischen Freiheitsgrade ist bekanntlich

$$Q_{\text{tr}} = V \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \quad (82)$$

$V$  ist das Volumen, in dem sich das Ensemble von Teilchen befindet. Für den Beitrag dieser Freiheitsgrade zu  $U$  folgt mit (75)

$$U_{\text{tr}} = \frac{3}{2}RT \quad (83)$$

und für deren Beitrag zur Entropie haben wir nach (76)

$$S_{\text{tr}} = R \ln \left[ \frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{N_0 h^3} \right] + \frac{3}{2}R. \quad (84)$$

## *Translationsfreiheitsgrade*

Für das Volumen müssen wir das Molvolumen bei dem Normaldruck  $p_0$  einsetzen, denn es ist unser Ziel, die freie Enthalpie beim Normaldruck zu berechnen. Wir setzen also

$$V = 0.0224138 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{Mol}} \right]. \quad (85)$$

Dann ist unter Normalbedingungen ( $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) in diesem Volumen  $V$  genau ein Mol eines Gases enthalten. Für die Berechnung des Beitrags der Translationsfreiheitsgrade zur Entropie wird lediglich die Kenntnis der Massen der Teilchen benötigt.

## Translationsfreiheitsgrade

In der überwiegenden Mehrzahl aller existierenden Datensammlungen für thermodynamische Funktionen wird die Entropie  $S$  in der inzwischen eigentlich veralteten Einheit cal/Mol·K angegeben. Wir werden deswegen ebenfalls diese Einheit verwenden. Wir erhalten mit diesen Festsetzungen aus (84) für den Translationsbeitrag zur Entropie

$$S = 37.0 + \frac{3}{2}R \ln \left( \frac{A}{40} \right) + \frac{3}{2}R \ln \left( \frac{T}{298} \right) \left[ \frac{\text{cal}}{\text{Mol K}} \right]. \quad (86)$$

Das Molekulargewicht  $A$  des Teilchens ist hier in atomaren Masseneinheiten

$$m_{AU} = 1.6605655 \cdot 10^{-27} \text{ [kg]} \quad (87)$$

gemessen, in denen üblicherweise die Molekülmassen angegeben werden. Die Temperatur und die Masse sind in (86) auf durchschnittliche Werte von  $A = 40$  und  $T = 298$  K (Zimmertemperatur) normiert.

### 2.4.3 Rotationsfreiheitsgrade

Hier muß zwischen linearen Molekülen mit zwei Rotationsfreiheitsgraden und nichtlinearen Molekülen mit drei Rotationsfreiheitsgraden unterschieden werden.

Für den **linearen Rotator** gilt

$$Q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}, \quad (88)$$

wobei  $I$  das Trägheitsmoment des linearen Moleküls ist. Dann folgt mit (75) für den Beitrag der Rotation zur inneren Energie

$$U_{\text{rot}} = RT \quad (89)$$

und mit (76) für die Entropie

$$S_{\text{rot}} = R \ln \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 N_0} + R. \quad (90)$$

Wenn das Trägheitsmoment in Einheiten von  $10^{-40} \text{ g}\cdot\text{cm}^2$  gemessen wird, dann gilt

$$S_{\text{rot}} = 6.9 + R \ln I + R \ln \left( \frac{T}{298} \right) \left[ \frac{\text{cal}}{\text{Mol K}} \right]. \quad (91)$$

## Rotationsfreiheitsgrade

Für den nichtlinearen Rotator gilt

$$Q_{\text{rot}} = \sqrt{\pi} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot I_1 I_2 I_3, \quad (92)$$

wobei  $I_1$ ,  $I_2$  und  $I_3$  die Trägheitsmomente des Teilchens bezüglich der drei Hauptträgheitsachsen sind. Für den Beitrag der Rotation zur inneren Energie folgt nach (75)

$$U_{\text{rot}} = \frac{3}{2} RT \quad (93)$$

und für den Beitrag zur Entropie

$$S_{\text{rot}} = R \ln \left[ \frac{1}{N_0} \sqrt{\pi} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} R. \quad (94)$$

In den gleichen Einheiten wie vorher ergibt sich numerisch

$$S_{\text{rot}} = 11.5 + \frac{1}{2} R \ln I_1 I_2 I_3 + \frac{3}{2} R \ln \left( \frac{T}{298} \right). \quad (95)$$



## *Rotationsfreiheitsgrade*

Für die Berechnung der Beiträge der Rotationsfreiheitsgrade müssen die Trägheitsmomente des Moleküls bekannt sein. Wenn für ein bestimmtes Molekül keine Daten für dessen Trägheitsmomente bekannt sind, dann lassen sich diese bei bekannten Bindungsverhältnissen relativ genau aus typischen Werten für die Bindungslängen und die Bindungswinkel berechnen.

Kompliziert aufgebaute Moleküle können komplizierte innere Rotationen aufweisen. Wie deren Beiträge zu den thermodynamischen Funktionen zu behandeln sind ist beispielsweise in Benson [2] detailliert beschrieben.

## Schwingungsfreiheitsgrade

Für jeden Schwingungsfreiheitsgrad, vorausgesetzt er läßt sich durch einen harmonischen Oszillator approximieren, hat man einen Faktor

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \quad (96)$$

in der Zustandssumme. Für zweiatomige Moleküle mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad ist (96) der einzige Beitrag zu  $Q_{\text{vib}}$ . Bei vielatomigen Molekülen hat man für jeden einzelnen Schwingungsfreiheitsgrad einen solchen Faktor und damit ganz allgemein für die Schwingungszustandssumme

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1}, \quad (97)$$

wenn das Molekül aus  $N$  Atomen besteht.

## Schwingungsfreiheitsgrade

Im Grenzfall niedriger Temperaturen, für die

$$kT \ll h\nu \quad (98)$$

gilt, liefert der entsprechende Schwingungsfreiheitsgrad keinen Beitrag zu den thermodynamischen Funktionen. Die Temperatur muß in diesem Fall die Bedingung

$$T \ll \frac{14500}{\lambda[\mu]} \quad (99)$$

erfüllen, damit (98) gilt.  $\lambda$  ist die Wellenlänge der abgestrahlten Schwingungsquanten. Unter interstellaren Bedingungen ist dies für praktisch alle Schwingungen aller dort vorkommenden Molekülen erfüllt. In zirkumstellaren Hüllen ist die Bedingung für die Dehnungsschwingungen von Atom-Atom Bindungen erfüllt, für die meistens  $\lambda < 10\mu$  gilt, aber nicht für andere Schwingungsmoden. In Sternatmosphären ist (99) ganz allgemein nicht erfüllt.

## Schwingungsfreiheitsgrade

Im entgegengesetzten Grenzfall  $h\nu \ll kT$  ist der Beitrag jeder Schwingungsmode zur Zustandssumme

$$Q \approx \left( \frac{h\nu}{k} \right)^{-1} .$$

Das liefert pro Schwingungsmode folgende Beiträge zu  $U$  und  $S$

$$U = RT, \quad S = R \ln \frac{kT}{h\nu} + R. \quad (100)$$

Für einfache Moleküle werden diese Beiträge nie bedeutend und können in nullter Näherung vernachlässigt werden.

Für eine genaue Berechnung muß der Schwingungsbeitrag zu  $U$  und  $S$  aus (97) sowie (75) und (76) berechnet werden. Das erfordert eine genaue Kenntnis aller Schwingungsfrequenzen des Moleküls.

### 2.4.5 Elektronische Zustände

Es ist zweckmäßig, den Nullpunkt der Energieskala so festzusetzen, daß er dem Zustand entspricht, in dem das Molekül in die freien Atome in ihren jeweiligen Grundzuständen dissoziiert ist. Dann gilt

$$Q_{\text{el}} = e^{-\epsilon/kT} \sum_{i_{\text{el}}} e^{-E_i/kT}, \quad (101)$$

wobei  $\epsilon$  der Dissoziationsenergie des Moleküls entspricht und die  $E_i$  die Anregungsenergien elektronischer Zustände über dem Grundzustand sind. Praktisch alle Moleküle besitzen keine tiefliegenden elektronischen Zustände<sup>a</sup> mit  $E_i \lesssim kT$ , sodaß  $Q_{\text{el}}$  durch

$$Q_{\text{el}} \approx g \cdot e^{-\epsilon/kT}$$

genähert werden kann.  $g$  ist die Vielfachheit des Grundzustands.

---

<sup>a</sup>Das gilt aber nicht für Moleküle, die im optischen Spektralbereich in den Sternspektren beobachtet werden. Die Existenz solcher niedrig liegenden angeregten Zustände ist sogar die Voraussetzung dafür, daß in dem für die Beobachtung leicht zugänglichen optischen Spektralbereich überhaupt Molekülbanden existieren, denn die Schwingungs-Rotationsbanden des Grundzustands liegen bei allen Molekülen sämtlich im fernen infraroten Spektralbereich.

## *Elektronische Zustände*

Valenzmäßig abgesättigte Moleküle haben (bis auf ganz wenige Ausnahmen) keinen Spin im Grundzustand. Dann ist  $g = 1$ . Radikale haben dagegen oft einen Spin und dann ist  $g = 2S + 1$ . Für den Beitrag zur inneren Energie gilt im Fall  $E_i \gg kT$

$$U_{\text{el}} = N_0 \epsilon \quad (102)$$

und der Beitrag zu  $S$  verschwindet. (102) ist der weiteaus größte Beitrag zu  $U$ . Alle andere Beiträge sind im Vergleich dazu wesentlich kleiner und führen nur zu einer schwachen Temperaturabhängigkeit von  $U$ .

## Symmetrien

Moleküle weisen oft Symmetrien auf, die eine Permutation der Atome erlauben ohne daß dies zu einem unterscheidbaren Molekül führen würde. Seien  $n$  ununterscheidbare Varianten mit gleicher Häufigkeit in einem Mol vorhanden. Dann sind die jeweiligen Teilchenzahlen

$$n_i = \frac{N_i}{n}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Bei der Entropie muß dann zu der ohne Berücksichtigung dieses Effekts berechneten Entropie einfach noch der Term

$$S = R \ln n \quad (103)$$

hinzugefügt werden. Bei komplexen Molekülen mit vielfacher Symmetrie kann diese Korrektur beträchtlich groß werden. Genaueres findet man in Benson [2].

# *Literatur*

## Literatur

- [1] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, Vol. I + II, 3rd edn. (VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1995)
- [2] Benson, S.W., 1976, Thermochemical Kinetics. Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters., Wiley & Sons, New York, 2nd Edition
- [3] M. W. Chase: NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th edn. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 9 (1998)