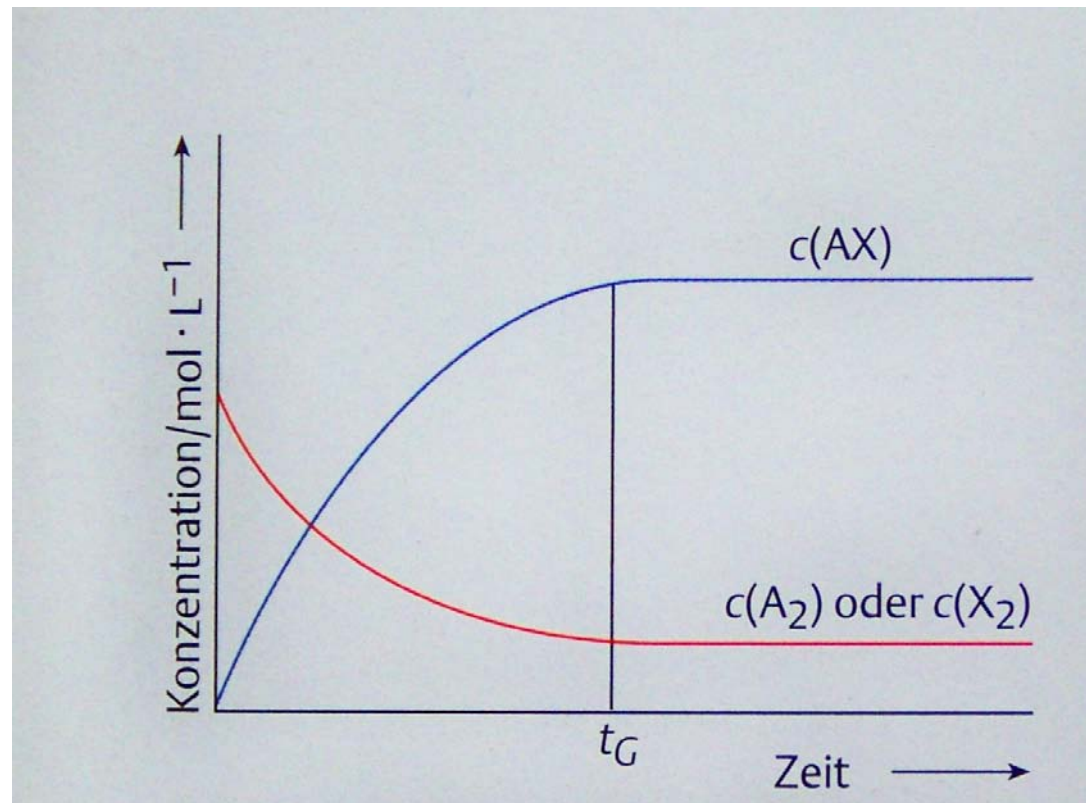


Das Chemische Gleichgewicht



Geschwindigkeit der Hinreaktion:

$$v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c(A_2) \cdot c(X_2)$$

Geschwindigkeit der Rückreaktion:

$$v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c^2(AX)$$

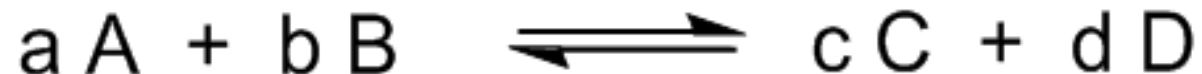
Gleichgewicht:

$$v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$$

$$k_{\text{hin}} \cdot c(A_2) \cdot c(X_2) = k_{\text{rück}} \cdot c^2(AX)$$

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{c^2(\text{AX})}{c(\text{A}_2) \cdot c(\text{X}_2)} = K$$

Allgemeine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes:



$$\frac{c^c(\text{C}) \cdot c^d(\text{D})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})} = K$$

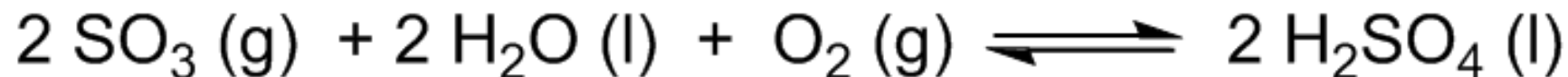
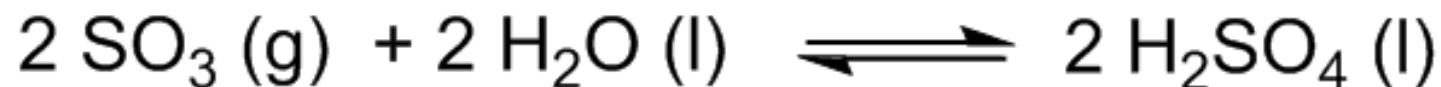
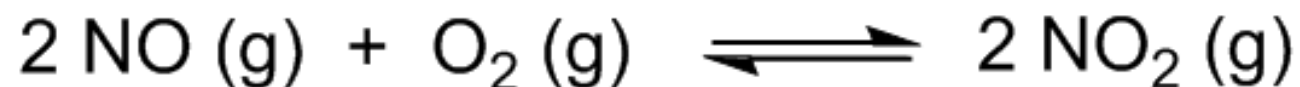
K: Gleichgewichtskonstante

Normierung der Konzentrationen

$$\frac{\frac{c^c(C)}{(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^c} \cdot \frac{c^d(D)}{(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^d}}{\frac{c^a(A)}{(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^a} \cdot \frac{c^b(B)}{(1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})^b}} = K$$

$$\frac{c^{\bullet c}(C) \cdot c^{\bullet d}(D)}{c^{\bullet a}(A) \cdot c^{\bullet b}(B)} = K$$

Gekoppelte Reaktionen



$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet 2}(\text{NO}) \cdot c^{\bullet}(\text{O}_2)} = K_1$$

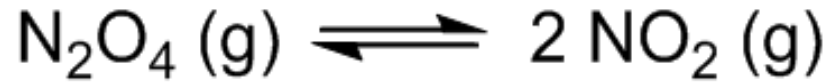
$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{SO}_3) \cdot c^{\bullet 2}(\text{NO})}{c^{\bullet 2}(\text{SO}_2) \cdot c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)} = K_2$$

$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^{\bullet 2}(\text{SO}_3) \cdot c^{\bullet 2}(\text{H}_2\text{O})} = K_3$$

$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet 2}(\text{NO}) \cdot c^{\bullet}(\text{O}_2)} \cdot \frac{c^{\bullet 2}(\text{SO}_3) \cdot c^{\bullet 2}(\text{NO})}{c^{\bullet 2}(\text{SO}_2) \cdot c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)} \cdot \frac{c^{\bullet 2}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^{\bullet 2}(\text{SO}_3) \cdot c^{\bullet 2}(\text{H}_2\text{O})} = K$$

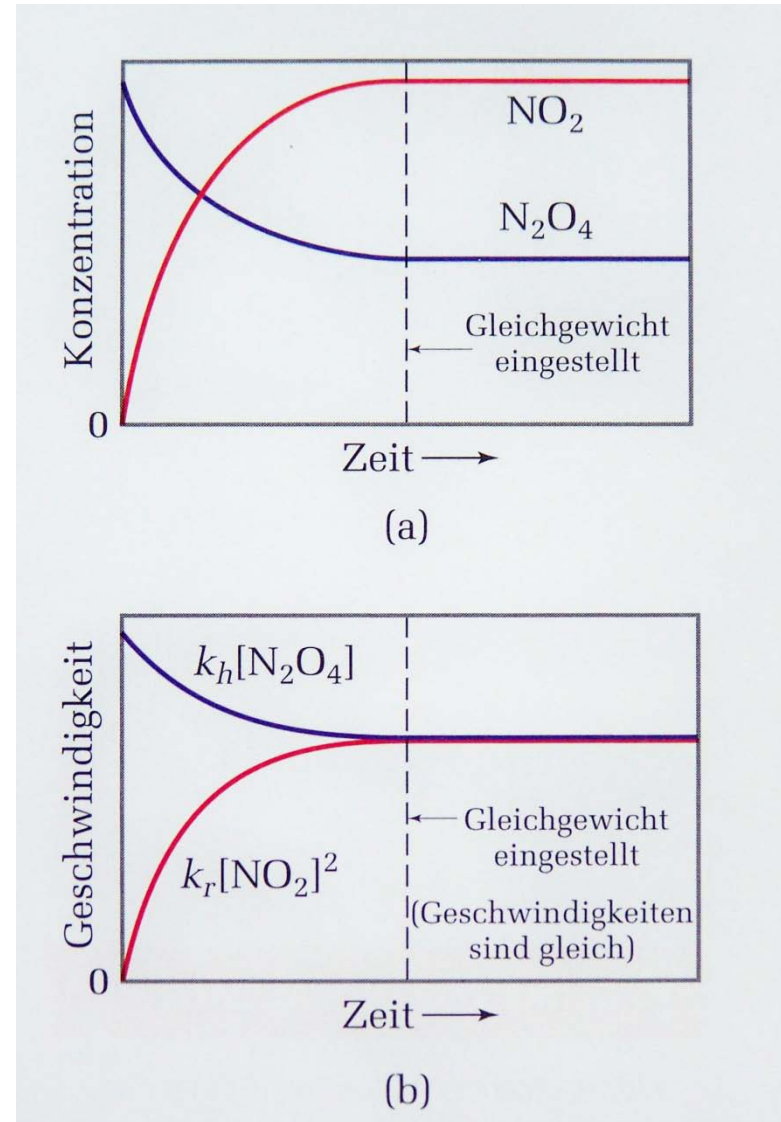
$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = \frac{c^{\bullet 2}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^{\bullet 2}(\text{SO}_2) \cdot c^{\bullet 2}(\text{H}_2\text{O}) \cdot c^{\bullet}(\text{O}_2)} = K_{\text{gesamt}}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{gesamt} einer Reaktion aus mehreren gekoppelten Gleichgewichten ist das Produkt der Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen.



$$k_h \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4) = k_r \cdot c^2(\text{NO}_2)$$

$$\frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{k_h}{k_r} = K$$



Anfangs- und Gleichgewichtskonzentrationen von N_2O_4 und NO_2 in der Gasphase bei 100°C

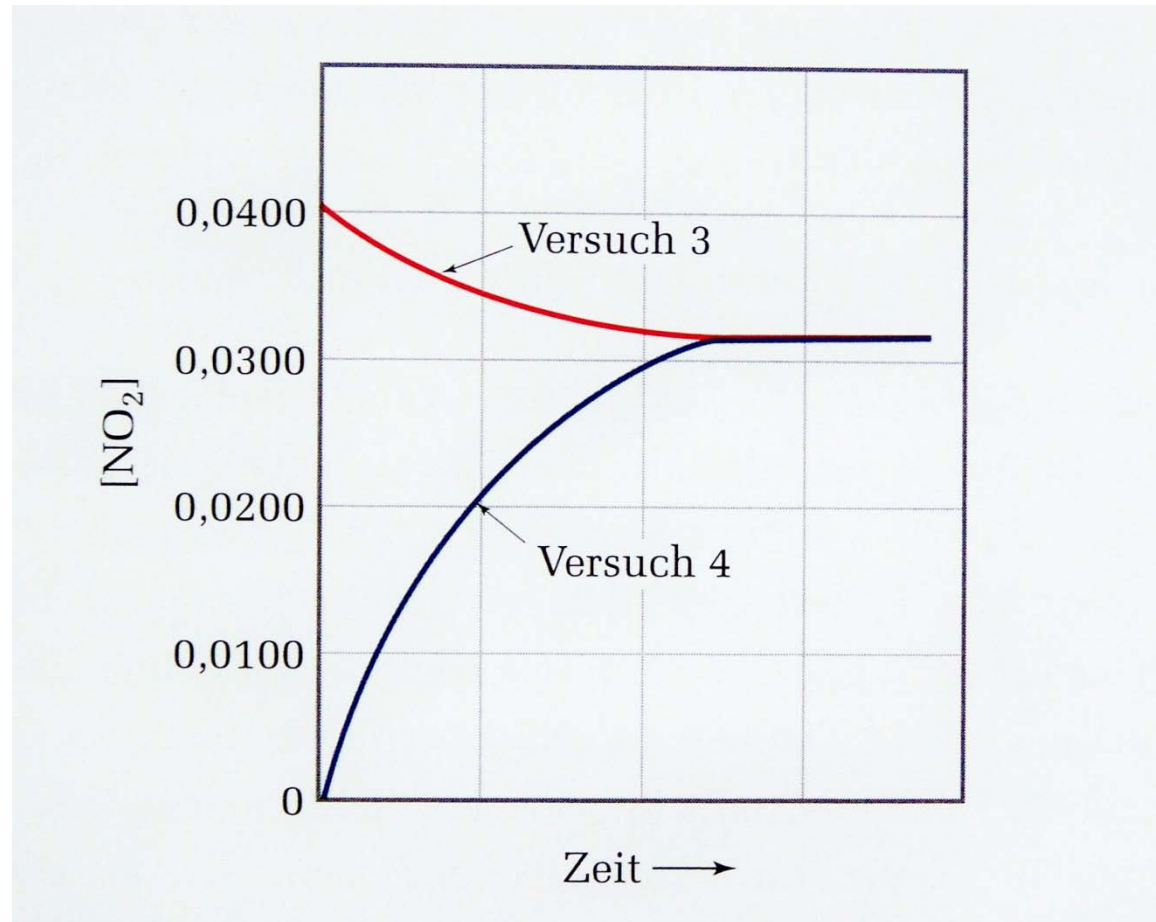
Nr.	N_2O_4 -Anfangs-konz. (M)	NO_2 -Anfangs-konz. (M)	N_2O_4 -GGW-konz. (M)	NO_2 -GGW-konz. (M)	K_c
1	0.0	0.0200	0.00140	0.0172	0.211
2	0.0	0.0300	0.00280	0.0243	0.211
3	0.0	0.0400	0.00452	0.0310	0.213
4	0.0200	0.0	0.00452	0.0310	0.213

Berechnung von K aus bekannten GGW-Konzentrationen

Beispiel 1:

$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{(0.0172)^2}{0.00140} = 0.211 = K_c$$

Konzentrationsverlauf für $c(\text{NO}_2)$ bei den Versuchen 3 und 4



**Berechnung der GGW-Konzentrationen bei bekannten
Anfangs-Konzentrationen und bekanntem K_c**



$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = 0.211$$

**Anfangskonzentrationen: $c_0(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.0100 \text{ M}$
 $c_0(\text{NO}_2) = 0.0300 \text{ M}$**

$$\frac{c_0^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c_0^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{0.0300^2}{0.0100} = 0.090 = Q < K$$

Q: Reaktionsquotient

Q < K: Reaktion läuft nach rechts

Q > K: Reaktion läuft nach links

Q = K: Reaktion befindet sich im Gleichgewicht

$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{[c_0^{\bullet}(\text{NO}_2) + 2x]^2}{[c_0^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4) - x]} = 0.211$$

$$\frac{[0.0300 + 2x]^2}{[0.0100 - x]} = 0.211$$

$$[0.0300 + 2x]^2 = 0.211 \cdot [0.0100 - x]$$

Lösung der quadratischen Gleichung: $x = 0.0035$

Gleichgewichtskonzentrationen:

$$c(\text{NO}_2) = c_0(\text{NO}_2) + 2x = (0.0300 + 0.0070)M = 0.0370M$$

$$c(\text{N}_2\text{O}_4) = c_0(\text{N}_2\text{O}_4) - x = (0.0100 - 0.0035)M = 0.0065M$$

Probe:

$$\frac{c^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{[0.0370]^2}{[0.0065]} = 0.211$$

Die Gleichgewichtskonstante K_p

Bei Gasreaktionen kann das Massenwirkungsgesetz mittels der Partialdrücke anstatt der Stoffmengenkonzentrationen formuliert werden:

$$\frac{p^{\bullet 2}(\text{NO}_2)}{p^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = K_p$$

$$\frac{p^{\bullet\ 2}(\text{NO}_2)}{p^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = K_p$$

$$\frac{c^{\bullet\ 2}(\text{NO}_2)}{c^{\bullet}(\text{N}_2\text{O}_4)} = K_c$$

$$p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$$

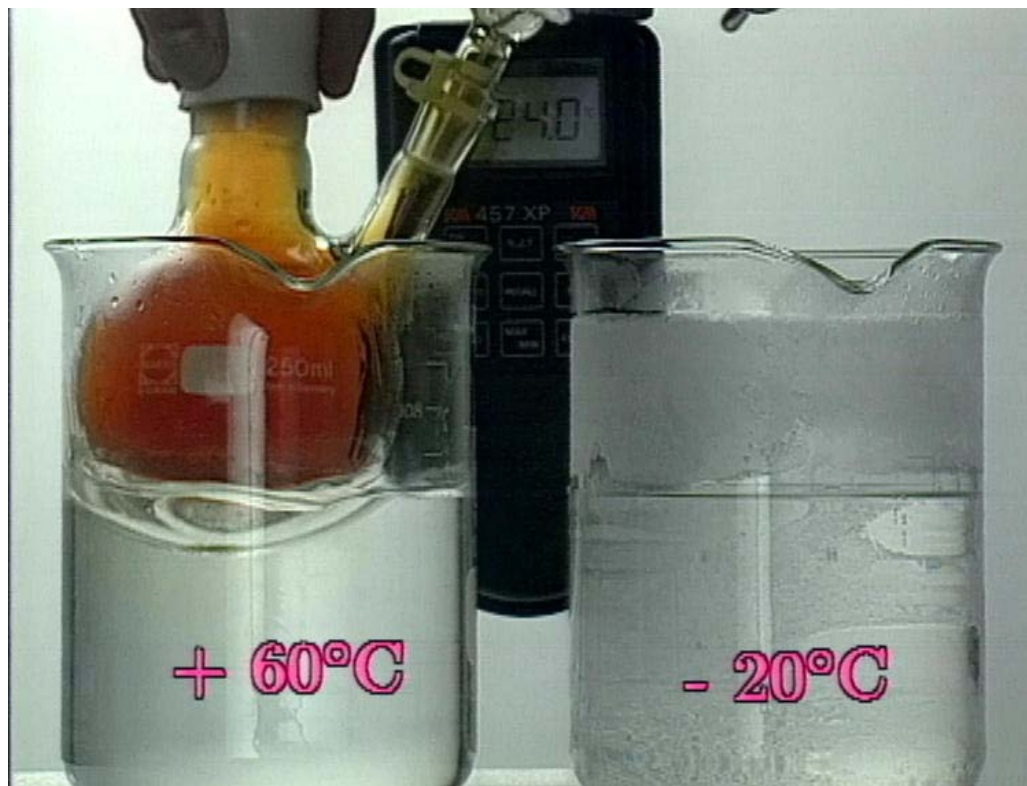
$$\frac{(c^\bullet(\text{NO}_2) \cdot R \cdot T)^2}{c^\bullet(\text{N}_2\text{O}_4) \cdot R \cdot T} = K_p$$

$$\frac{c^{\bullet^2}(\text{NO}_2) \cdot R \cdot T}{c^\bullet(\text{N}_2\text{O}_4)} = K_p$$

$$K_c \cdot R \cdot T = K_p$$

Allgemeine Formulierung: $K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} = K_p$

Gleichgewicht $\text{NO}_2 - \text{N}_2\text{O}_4$



<https://www.cci.ethz.ch/mainpic.html?picnum=-1&control=0&language=0&ismovie=1&expnum=61>

Das Prinzip von Le Chatelier

„Wird ein im Gleichgewicht befindliches System durch eine Änderung von Temperatur, Druck oder Konzentration gestört, so reagiert das Gleichgewicht des Systems derart, dass es der Störung entgegenwirkt.“

„Prinzip des kleinsten Zwangs“



$$\Delta_R H^\circ = (2 \cdot 33.2 - 9.2) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 57.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Die Reaktion ist endotherm und verläuft unter Volumenvergrößerung.

Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

Bei Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

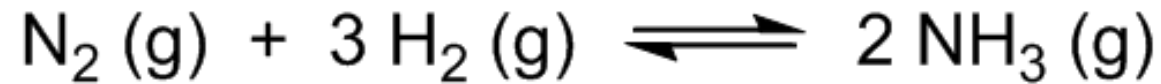
Die Gleichgewichtskonstante K ist temperaturabhängig:

Bei endothermen Reaktionen wird K mit steigender Temperatur grösser.

Bei exothermen Reaktionen wird K mit sinkender Temperatur grösser.

Die Gleichgewichtskonstante K ist nicht druckabhängig. Das Gleichgewicht kann aber druckabhängig sein.

Beispiel: Ammoniaksynthese



$$\Delta H^\circ = -92.4 \text{ kJ/mol}$$

Exotherme Reaktion unter Volumenverminderung.

$$\frac{p^\bullet{}^2(\text{NH}_3)}{p^\bullet(\text{N}_2) \cdot p^\bullet{}^3(\text{H}_2)} = K_p$$

Veränderung von K_p als Funktion der Temperatur

Temperatur (°C)	K_p
300	$4.3 \cdot 10^{-3}$
400	$1.6 \cdot 10^{-4}$
450	$4.5 \cdot 10^{-5}$
500	$1.4 \cdot 10^{-5}$
550	$5.4 \cdot 10^{-6}$
600	$2.2 \cdot 10^{-6}$

Die Synthese von Ammoniak wird durch niedrige Temperaturen begünstigt.

Berechnung des Reaktionsquotienten Q bei verschiedenen Partialdrücken der Gase und konstanter Temperatur

a) $p(\text{NH}_3) = 10 \text{ bar}$; $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$; $p(\text{N}_2) = 10 \text{ bar}$

$$\frac{10^2}{10 \cdot 10^3} = 10^{-2} = Q$$

Für 300°C gilt: $K_p = 4.3 \cdot 10^{-3}$ $Q > K_p$

Das Gleichgewicht verschiebt sich nach links.

a) $p(\text{NH}_3) = 100 \text{ bar}$; $p(\text{H}_2) = 100 \text{ bar}$; $p(\text{N}_2) = 100 \text{ bar}$

$$\frac{100^2}{100 \cdot 100^3} = \frac{10^4}{10^2 \cdot 10^6} = 10^{-4} = Q$$

Für 300°C gilt: $K_p = 4.3 \cdot 10^{-3}$ $Q < K_p$

Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts.

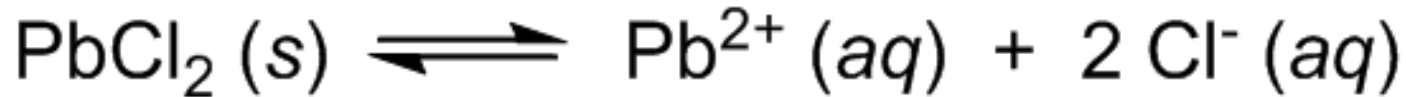
Druckerhöhung begünstigt die Ammoniaksynthese.

Heterogene Gleichgewichte

Homogene Gleichgewichte: Alle Reaktanden und Produkte eines Gleichgewichts liegen im gleichen Aggregatzustand vor.

Heterogene Gleichgewichte: Reaktanden und Produkte eines Gleichgewichts liegen in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor.

Beispiel:



$$\frac{c^\bullet (\text{Pb}^{2+}) \cdot c^{\bullet 2} (\text{Cl}^-)}{c^\bullet (\text{PbCl}_2)} = K_c$$

Die Konzentration eines Feststoffes ist konstant.

Die „Aktivität“ des Feststoffes ist 1.

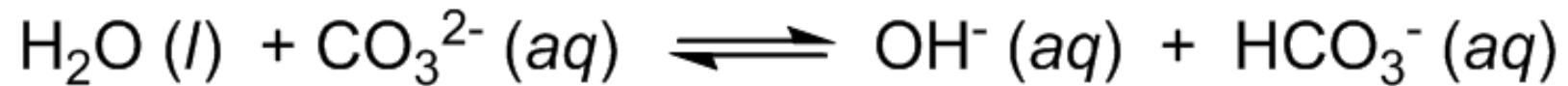
$$\frac{c^\bullet (\text{Pb}^{2+}) \cdot c^{\bullet 2} (\text{Cl}^-)}{1} = c^\bullet (\text{Pb}^{2+}) \cdot c^{\bullet 2} (\text{Cl}^-) = K_c$$

Wenn ein Lösungsmittel als Reaktant oder Produkt an einem Gleichgewicht beteiligt ist, ist seine Konzentration ebenfalls konstant (Aktivität = 1).

Voraussetzung ist, dass die Konzentrationen der Reaktanden und Produkte niedrig sind.

Das Lösungsmittel liegt dann im Wesentlichen als reine Substanz vor.

Beispiel:



$$\frac{c^\bullet (\text{OH}^-) \cdot c^\bullet (\text{HCO}_3^-)}{c^\bullet (\text{H}_2\text{O}) \cdot c^\bullet (\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c^\bullet (\text{OH}^-) \cdot c^\bullet (\text{HCO}_3^-)}{1 \cdot c^\bullet (\text{CO}_3^{2-})} = K_c$$

$$\frac{c^\bullet (\text{OH}^-) \cdot c^\bullet (\text{HCO}_3^-)}{c^\bullet (\text{CO}_3^{2-})} = K_c$$