

## Musterlösung Übung 10

### Aufgabe 1: Isotherme Titrationskalorimetrie

- Exothermic: It leads to an increase in  $T$  and a compensating decrease in applied power.
- After the 18th injection, the lysozyme is completely saturated with TAG and the heat evolved during each subsequent injection is from the enthalpy of dilution. This small but measurable enthalpy indicates that the solutions are not identical. In fact, small differences in salt or buffer concentrations between the sample and injectant solutions will give rise to heats that are much larger than typical binding enthalpies. Therefore, care needs to be taken to match the two solutions, typically achieved by dialysis against the same solution. In order to obtain the corrected values of the molar heats of injection shown in the lower plot of figure 1-2, the heat of dilution needs to be subtracted from each injection.
- If the TAG in the first injection is fully bound by lysozyme, then the enthalpy of binding is simply the change in heat in the sample per mol of the injected TAG, or  $\approx 11 \text{ kcal mol}^{-1}$
- By combining two expressions for the molar free enthalpy,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (1.2)$$

we can describe the entropy of binding as a function of enthalpy of binding and the equilibrium association constant

$$\Delta S = \Delta H + RT \ln K_a \quad (1.3)$$

Using the values given in the exercise sheet ( $T=298\text{K}$ ,  $\Delta H = -12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $K_a = 3.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ ) we can obtain the entropy of the binding  $\Delta S = -16.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- With equation (1.2) we can find the change in the free enthalpy of binding for a 100-fold change in  $K_a$ .

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = -(RT \ln K_2 - RT \ln K_1) \quad (1.4)$$

$$\Delta\Delta G = -RT \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (1.5)$$

$$= -1.986 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 310 \text{ K} \cdot \ln(100) \quad (1.6)$$

$$= -2.8 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (1.7)$$

- The first injection caused an increase in the temperature that required a compensating decrease in the heat supplied to the cell of about 11 kcal/mol of TAG. The change in temperature that would have resulted without the compensating decrease in power to the sample cell would be:

$$\Delta T = \frac{q_{\text{sample}}}{c_p} = \frac{-\Delta h_{\text{binding}}}{c_p} = \frac{-\Delta h_{\text{binding}}}{c_{p,\text{H}_2\text{O}}^{\text{sp}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \quad (1.8)$$

$$= \frac{11000 \text{ cal mol}^{-1} \cdot 450 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot 10 \times 10^{-6} \text{ l}}{1 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 0.3 \text{ ml} \cdot 1 \text{ g ml}^{-1}} \quad (1.9)$$

$$= 165 \mu\text{K} \quad (1.10)$$

The relationship used in equation (1.8) that  $q_{\text{sample}} = -\Delta h_{\text{binding}}$  is based on the fact that (after the injection, but before the feedback heating power is changed) the system is isolated and at constant volume and pressure. Therefore no work is done and there is no change in the internal energy of the system. In other words:  $\Delta u = q = 0 = q_{\text{sample}} + h_{\text{chemical}}$ .

- g) An increased affinity between TAG and lysozyme would result in a steeper slope for the transition in the lower plot that occurs near the molar ratio of 1. This is due to the larger amount of TAG that binds to the lysozyme during each injection, up until the point that all of the binding sites are occupied.

## Aufgabe 2: Chlorierung von Phosphotrichlorid

- a) Von 1 mol ursprünglichem  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  wären 0.515 mol zu  $\text{PCl}_5$  reagiert und 0.485 mol verblieben. Mit  $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$  ergeben sich die Molenbrüche zu  $x_{\text{PCl}_5} = 0.3468$  und  $x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2} = 0.3266$ . Mit  $p_i = p_{\text{ges}} x_i$  erhält man für die Partialdrücke  $p_{\text{PCl}_5} = 0.3468$  bar und  $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 0.3266$  bar bei einem Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  gleich dem Standarddruck  $p^\circ$  von  $p_{\text{ges}} = p^\circ = 1$  bar. Daraus ergibt sich für  $K_p$

$$K_p = \frac{p_{\text{PCl}_5}}{p_{\text{PCl}_3} \cdot p_{\text{Cl}_2}} = \frac{0.3468 \text{ bar}}{(0.3266 \text{ bar})^2} = 3.251 \text{ bar}^{-1} \quad (2.1)$$

Mit Gl. (325) des Skriptes  $K^\dagger = K_p p^\circ^{-\sum \nu_i(\text{g})}$  und  $\sum \nu_i = -1$  ergibt sich  $K^\dagger = K_p 1 \text{ bar} = 3.251$ . Mit der Standardreaktionsenthalpie von  $\Delta_{\text{R}}H = -72.17 \text{ kJ/mol}$  und der freien Standardreaktionsenthalpie von

$$\Delta_{\text{R}}G = -RT \ln K^\dagger = -8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 473 \text{ K} \cdot \ln(3.251) = -4.636 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.2)$$

ergibt sich die Standardreaktionsentropie zu

$$\Delta_{\text{R}}S = \frac{\Delta_{\text{R}}H - \Delta_{\text{R}}G}{T} = \frac{-72.17 \text{ kJ mol}^{-1} + 4.636 \text{ kJ mol}^{-1}}{473 \text{ K}} = -142.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \quad (2.3)$$

- b) Nach van't Hoff gilt (s. Skript Gleichungen (340) und (341))

$$\ln K_2^\dagger = \ln K_1^\dagger - \frac{\Delta_{\text{R}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.4)$$

$$K_2^\dagger = K_1^\dagger \exp^{-\frac{\Delta_{\text{R}}H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (2.5)$$

$$K_2^\dagger = 3.251 e^{\left( \frac{72.103 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{573 \text{ K}} - \frac{1}{473 \text{ K}} \right) \right)} = 0.1322. \quad (2.6)$$

Mit  $K_{x,2} = K_2^\dagger \left( \frac{p^\circ}{p_{\text{ges}}} \right)^{\sum \nu_i(\text{g})}$  und  $\sum \nu_i = -1$  erhalten wir  $K_{x,2} = K_2^\dagger = 0.1322$ . Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich mit  $x_{\text{PCl}_3} = x_{\text{Cl}_2}$  und  $x_{\text{PCl}_5} = 1 - 2x_{\text{Cl}_2}$  und somit

$$K_{x,2} = \frac{1 - 2x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{Cl}_2}^2} \quad (2.7)$$

$$0 = x_{\text{Cl}_2}^2 + \frac{2x_{\text{Cl}_2}}{K_{x,2}} - \frac{1}{K_{x,2}} \quad (2.8)$$

$$x_{\text{Cl}_2} = -K_{x,2}^{-1} \pm \sqrt{K_{x,2}^{-2} + K_{x,2}^{-1}} \quad (2.9)$$

$$x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{PCl}_3} = 0.4845 \quad (2.10)$$

$$x_{\text{PCl}_5} = 1 - 2x_{\text{Cl}_2} = 0.0310 \quad (2.11)$$

Das zweite Ergebnis in Gl. (2.9) mit negativer Wurzel kann verworfen werden, da negative Molenbrüche keine physikalische Lösung darstellen. Mit  $p_i = p_{\text{ges}} x_i$  erhalten wir  $p_{\text{PCl}_5} = 0.0310$  bar und  $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 0.4845$  bar. Der Partialdruck von  $\text{PCl}_5$  ist durch die Temperaturerhöhung von 0.3468 bar auf 0.0310 bar gefallen, was für eine kleinere Ausbeute spricht und den Vorschlag nicht sinnvoll erscheinen lässt.

c) Bei der Kompression auf  $p_{ges} = 2$  bar bei 473K erhalten wir nach  $K_p = K^\dagger p^{\sum \nu_i(g)}$

für  $K_p = K^\dagger \cdot 1\text{bar}^{-1} = 3.251\text{ bar}^{-1}$ . Mit  $K_x = K^\dagger \left(\frac{p^\circ}{p_{ges}}\right)^{\sum \nu_i(g)}$  und  $\sum \nu_i = -1$  ergibt  $K_x = 6.502$ .

Für  $x_{\text{Cl}_2}$ ,  $x_{\text{PCl}_3}$  und  $x_{\text{PCl}_5}$  erhalten wir

$$x_{\text{Cl}_2} = -K_x^{-1} + \sqrt{K_x^{-2} + K_x^{-1}} \quad (2.12)$$

$$x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{PCl}_3} = 0.2674 \quad (2.13)$$

$$x_{\text{PCl}_5} = 1 - 2x_{\text{Cl}_2} = 0.4651 \quad (2.14)$$

Damit ergeben sich  $p_{\text{PCl}_5} = 0.9302$  bar und  $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 0.5348$  bar. Bei Druckerhöhung wird das Reaktionsgleichgewicht, an den Molenbrüchen besser ersichtlich, in Richtung höherer Ausbeute von  $\text{PCl}_5$  verschoben. Diese Variante erscheint besser geeignet als die in b).

d) Mit einer Temperaturabsenkung auf 403 K ergibt sich

$$K_2^\dagger = K_1^\dagger e^{-\frac{\Delta_R H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \quad (2.15)$$

$$K_2^\dagger = 3.251 e^{\left(\frac{72.103 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{403 \text{ K}} - \frac{1}{473 \text{ K}}\right)\right)} = 78.77. \quad (2.16)$$

Es ergibt sich  $K_{x,2} = K_2^\dagger = 78.77$  und

$$x_{\text{Cl}_2} = -K_{x,2}^{-1} + \sqrt{K_{x,2}^{-2} + K_{x,2}^{-1}} \quad (2.17)$$

$$x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{PCl}_3} = 0.1007 \quad (2.18)$$

$$x_{\text{PCl}_5} = 1 - 2x_{\text{Cl}_2} = 0.7986 \quad (2.19)$$

Wir erhalten für  $p_{\text{PCl}_5} = 0.7986$  bar und  $p_{\text{PCl}_3} = p_{\text{Cl}_2} = 0.1007$  bar. Durch die Temperaturabsenkung ist das Gleichgewicht stark zugunsten einer guten Ausbeute an  $\text{PCl}_5$  verschoben worden. Diese Variante wurde letztendlich durchgeführt, allerdings aus einem wichtigeren Grund.  $\text{PCl}_5$  desublimiert bei 435.65 K. Die beiden anderen Komponenten sind bei dieser Temperatur noch gasförmig. Damit ergibt sich eine einfache Methode dem Gleichgewicht schlagartig das gewünschte Produkt zu entziehen.

### Aufgabe 3: Hydrierung von Ethen

a) Die Reaktionsenthalpie ist direkt aus den in der Aufgabenstellung tabellierten Standardbildungsenthalpien von Ethen und Ethan gemäss

$$\Delta_R H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_B H^\circ \quad (3.1)$$

$$= -102.8 \text{ kJ mol}^{-1} - 55.1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.2)$$

$$= -157.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3.3)$$

zugänglich. Die freie Reaktionsenthalpie lässt sich über den Zusammenhang mit der gegebenen Gleichgewichtskonstanten  $K^\dagger$  berechnen.

$$\Delta_R G^\circ = -RT \ln K^\dagger \quad (3.4)$$

$$= -8.3145 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 800 \text{ K} \cdot \ln(2000) \quad (3.5)$$

$$= -50.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \quad (3.6)$$

Die Entropie ergibt sich nun durch Umstellung der Definitionsgleichung der freien Enthalpie

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ \quad (3.7)$$

$$\Delta_R S^\circ = \frac{\Delta_R H^\circ - \Delta_R G^\circ}{T} \quad (3.8)$$

$$= \frac{[(-157.9) - (-50.6)] \text{ kJ mol}^{-1}}{800 \text{ K}} \quad (3.9)$$

$$= -134.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}. \quad (3.10)$$

Da  $\Delta_R H^\circ < 0$  ist, liegt eine exotherme Reaktion vor.

- b) Die Aufgabenstellung erfordert die Anwendung des Satzes von Hess, der besagt, dass sich die Enthalpieänderung einer Reaktionsfolge als Summe der Enthalpiebeiträge der einzelnen Reaktionsschritte ergibt. Mithilfe des Satzes von Hess lassen sich Reaktionsenthalpien von Reaktionen berechnen, wenn die Reaktionsenthalpien von Reaktionen bekannt sind, die über einen alternativen Reaktionsweg von den gleichen Edukten zu den gleichen Produkten führen. Das ist besonders nützlich für Reaktionen, für welche sich (z.B. aufgrund von zu niedriger Reaktionsgeschwindigkeit) in der Praxis keine Messungen durchführen lassen. Hier lassen sich die drei Reaktionen mit gegebener, bzw. berechneter Reaktionsenthalpie folgendermassen zu der gesuchten Reaktion kombinieren:

	Reaktion	$\Delta_R H^\circ$
(I):	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	$-157.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
(II):	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \frac{7}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$-1560 \text{ kJ mol}^{-1}$
(III):	$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-286 \text{ kJ mol}^{-1}$
(I+II-III):	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$-1431.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

Die gesuchte Reaktionsenthalpie ergibt sich also gemäss

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\circ &= -157.9 \text{ kJ mol}^{-1} + (-1560 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-286 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -1432 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

- c) Entscheidend für die Druckabhängigkeit von  $K_x$  ist nach Gl. (325) des Skriptes

$$K_x p^{\sum_i \nu_i(\text{g})} = K^\dagger (p^\circ)^{\sum_i \nu_i(\text{g})} \quad (3.12)$$

der Umsatz an Teilchen in der Gasphase.

Zunächst berechnen wir die druckunabhängige Gleichgewichtskonstante  $K^\dagger$  bei der neuen Temperatur  $T_1$  durch Einsetzen in Gl. (3.12) gemäss

$$\begin{aligned} K_1^\dagger &= K_{x,1} \left( \frac{p_1}{p^\circ} \right)^{\sum_i \nu_i(\text{g})} \\ &= 2 \cdot 10^4 * \left( \frac{400 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \right)^{-1} \\ &= 5000. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Temperaturänderung auf  $T_1$  hat das Gleichgewicht der exothermen Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben ( $K^\dagger < K_1^\dagger$ ). Daraus lässt sich schliessen, dass  $T_1 < 800 \text{ K}$  sein muss. Da  $K^\dagger$  nicht druckabhängig ist, gilt

$$K_2^\dagger = K_1^\dagger = 5000 \quad (3.14)$$

und somit

$$K_{x,2} = K_2^\dagger \left( \frac{p_1}{p^\ominus} \right)^{-\sum_i \nu_i(\text{g})} \quad (3.15)$$

$$= K_2^\dagger \cdot 8 = 4 \cdot 10^4. \quad (3.16)$$

Die Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht also erwartungsgemäss zu dem Produkt.

d) (i) – Es muss die Rückreaktion, d.h. die Reaktion zu den Edukten Ethen und Wasserstoff, abgelaufen sein, da die Hinreaktion aufgrund des fehlenden Ethen im Startzustand natürlich nicht ablaufen kann und sich weiterhin Ethen und Wasserstoff gebildet haben. Das Ablaufen der Rückreaktion wird ausserdem durch die gegebene negative Reaktionslaufzahl impliziert.

(ii) – Um diese Frage zu beantworten, muss die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die Reaktion berechnet und mit den vorliegenden Bedingungen verglichen werden. Es gilt

$$K_p = K^\dagger (p^\ominus)^{\sum_i \nu_i(\text{g})} \quad (3.17)$$

$$= \frac{2000}{10^5} = 0.02 \text{ Pa}^{-1}. \quad (3.18)$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt weiterhin  $K_p = \prod_i p_i^{\nu_i}$ . Dieser Ausdruck wird nun mit den gegebenen Partialdrücken der Reaktionskomponenten berechnet und mit dem Wert im Gleichgewicht verglichen.

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot p_{\text{H}_2}} \quad (3.19)$$

$$= \frac{49925 \text{ Pa}}{50 \text{ Pa} \cdot 50025 \text{ Pa}} = 0.02 \text{ Pa}^{-1} = K_p. \quad (3.20)$$

Das System hat also in sehr guter Näherung das Gleichgewicht erreicht. Die Reaktion wird daher nicht spontan weiter in diese Richtung laufen.

(iii) – Da zu Anfang kein Ethen vorhanden war und die Reaktionslaufzahl  $\xi = -1$  beträgt, muss sich genau 1 mol Ethen gebildet haben. Bei idealen Gasen sind die Molenbrüche  $x_i = \frac{n_i}{n}$  der Komponenten gleich dem Verhältnis von Partialdruck  $p_i$  der Komponente zum Gesamtdruck  $p$ .

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p}. \quad (3.21)$$

Für die Gesamtstoffmenge  $n$  nach Ablauf der Reaktion erhalten wir demnach

$$n = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_4}}{x_{\text{C}_2\text{H}_4}} = n_{\text{C}_2\text{H}_4} \frac{p}{p_{\text{C}_2\text{H}_4}} = 1 \text{ mol} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{50 \text{ Pa}} \quad (3.22)$$

$$= 2000 \text{ mol} \quad (3.23)$$

unter Verwendung der Partialdruck- und Stoffmengenangaben für Ethen. Vor der Reaktion lag demnach eine Gesamtstoffmenge von 1999 mol vor.

(iv) – Zunächst werden die Stoffmengen von Ethan und Wasserstoff nach der Reaktion mittels

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_6}}{p} n = 998.5 \text{ mol} \quad (3.24)$$

$$n_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p} n = 1000.5 \text{ mol} \quad (3.25)$$

berechnet. Unter Berücksichtigung der Reaktionslaufzahl betrugen die Stoffmengen vor der Reaktion demnach

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 998.5 \text{ mol} + 1 \text{ mol} = 999.5 \text{ mol} \quad (3.26)$$

$$n_{\text{H}_2} = 1000.5 \text{ mol} - 1 \text{ mol} = 999.5 \text{ mol}. \quad (3.27)$$

Bei einem Gesamtdruck von  $10^5 \text{ Pa}$  und zwei gasförmigen Komponenten gleicher Stoffmengen ergibt sich für die Partialdrücke

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = p_{\text{H}_2} = \frac{1}{2} 10^5 \text{ Pa} = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}. \quad (3.28)$$

## Aufgabe 4: Mehrfach Gleichgewichte

Alle Reaktionsgleichgewichte stellen sich bei  $1000 \text{ K}$  ein, damit sind alle Komponenten stets gasförmig.

- a) Die Stoffmenge nach Einstellung des Gleichgewichts ergibt sich mit einer Dissoziation von  $\alpha = 22.3\%$  an HI aus der Reaktionsgleichung über



Aus  $2n \text{ mol HI}$  ergeben sich nach der Dissoziation  $2(1-\alpha)n \text{ mol HI}$ ,  $\alpha n \text{ mol H}_2$  und  $\alpha n \text{ mol I}_2$ . Mit  $x_i = n_i / \sum n_i$  erhält man für die Molenbrüche

$$x_{\text{HI}} = \frac{2n - 2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + \alpha n + \alpha n} = 1 - \alpha = \underline{\underline{0.777}} \quad (4.2)$$

$$x_{\text{H}_2} = x_{\text{I}_2} = \frac{\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + \alpha n + \alpha n} = \frac{\alpha}{2} = \underline{\underline{0.1115}}. \quad (4.3)$$

Mit  $p_i = p_{\text{ges}} x_i$  und  $p_{\text{ges}} = p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}$  erhält man

	$x_i$	$p_i [\text{Pa}]$
HI	0.777	77700
H <sub>2</sub>	0.1115	11150
I <sub>2</sub>	0.1115	11150

Einsetzen in den Massenwirkungsquotienten ergibt  $K_p$  bei  $T = 730.8 \text{ K}$ .

$$K_{p,730.8\text{K}} = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2} \quad (4.4)$$

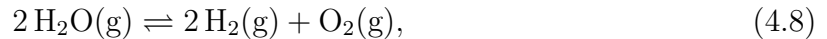
Mit der van't Hoffschen Reaktionsisobare (Gl. 341 in Skript) erhalten wir für  $K_p$  bei  $T = 1000 \text{ K}$

$$K_{p,1000\text{K}} = K_{p,730.8\text{K}} \cdot e^{-\frac{\Delta_R H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (4.5)$$

$$= \frac{(11150 \text{ Pa})^2}{(77700 \text{ Pa})^2} \cdot e^{\frac{9440 \text{ Jmol}^{-1}}{R} \left( \frac{1}{1000 \text{ K}} - \frac{1}{730.8 \text{ K}} \right)} \quad (4.6)$$

$$= \underline{\underline{0.01355}}. \quad (4.7)$$

b) Bei einer Dissoziation von  $\alpha = 0.14 \text{ ppm}$  an  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten wir über die Gleichung



dass sich  $2(1 - \alpha)n \text{ mol H}_2\text{O}$ ,  $2\alpha n \text{ mol H}_2$  und  $\alpha n \text{ mol O}_2$  gebildet haben. Mit  $x_i = n_i / \sum n_i$  ergibt sich für die Molenbrüche

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2n - 2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{2 - 2\alpha}{2 + \alpha} = \underline{\underline{1 - 2.1 \cdot 10^{-7} \approx 1}} \quad (4.9)$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} = \underline{\underline{1.400 \cdot 10^{-7}}} \quad (4.10)$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{\alpha n}{(2n - 2\alpha n) + 2\alpha n + \alpha n} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} = \frac{1}{2} x_{\text{H}_2} = \underline{\underline{7.000 \cdot 10^{-8}}}. \quad (4.11)$$

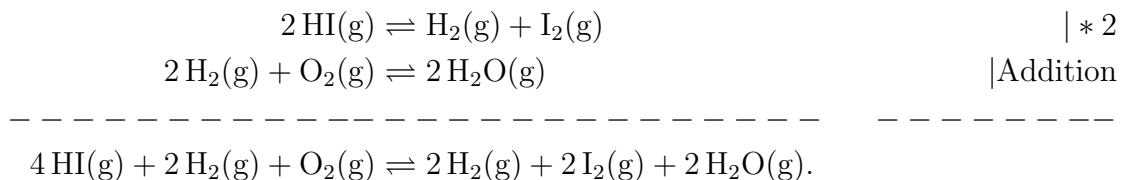
Über  $p_i = p_{\text{ges}} x_i$  und  $p_{\text{ges}} = 10^5 \text{ Pa}$  erhält man

	$x_i$	$p_i, / [\text{Pa}]$
$\text{H}_2\text{O}$	1	$1.000 \cdot 10^5$
$\text{H}_2$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$1.400 \cdot 10^{-2}$
$\text{O}_2$	$7.0 \cdot 10^{-8}$	$7.000 \cdot 10^{-3}$

und für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{(1.4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa})^2 \cdot (7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa})}{(10^5 \text{ Pa})^2} = \underline{\underline{1.372 \cdot 10^{-16} \text{ Pa}}}. \quad (4.12)$$

c) Die Gleichgewichtsreaktion in Aufgabe c) kann über die beiden Reaktionsgleichungen in a) und b) formuliert werden. Durch Multiplikation von Gleichung (4.1) mit 2, Vertauschen von Produkt- und Eduktseite von Gleichung (4.8) und Addition beider ergibt sich



Die Wasserstoffmenge ist auf beiden Seiten die Gleiche. Wenn man sie weglässt ergibt sich die gesuchte Reaktionsgleichung. Über den Massenwirkungsquotienten erhalten wir

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{I}_2}^2}{p_{\text{HI}}^4} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} \quad (4.13)$$

$$= K_{p,(a)}^2 \cdot K_{p,(b)}^{-1} = \underline{\underline{1.33 \cdot 10^{12} \text{ Pa}^{-1}}}. \quad (4.14)$$