11 Zusammenfassung Chemie - Gleichgewichte

Chemisches Gleichgewicht

<u>Allg.</u>: Man spricht von einem chemischen Gleichgewicht, wenn Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen.

Für ein chemisches Gleichgewicht gilt:

- (1) Das chemische Gleichgewicht einer Reaktion stellt sich erst nach einer gewissen Induktionszeit ein, davor variieren die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion.
- (2) Ein Gleichgewicht bleibt bestehen so lange bei konstanten Reaktionsbedingungen gearbeitet wird (T, P = konst.).

Bsp.:

$$N_2O_4 \Longrightarrow 2NO_2$$

Hinreaktion: $N_2O_4 \longrightarrow 2 NO_2$ $r_{Hin} = k_{Hin}[N_2O_4]$ Rückreaktion: $2 \text{ NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2 \text{O}_4$ $r_{\text{Rück}} = k_{R \text{ü}ck} [\text{NO}_2]^2$

Im Gleichgewicht gilt nach obiger Definition $r_{\text{Hin}} = r_{\text{R\"uck}}$:

$$k_{\text{Hin}}[N_2O_4] = k_{R\ddot{u}ck}[NO_2]^2$$

Es lässt sich eine neue Konstante bestimmen - die *Gleichgewichtskonstante*, welche der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ist.

$$\Rightarrow \qquad K = \frac{k_{\rm Hin}}{k_{\rm R\"{u}ck}} = \frac{[{\rm NO_2}]^2}{[{\rm N_2O_4}]}$$

Definition der Gleichgewichtskonstanten

Befindet sich eine chemische Reaktion im Gleichgewicht wird dies mit dem Pfeil \implies ausgedrückt. Generell lässt sich die Gleichgewichtskonstante einer beliebigen Reaktion der Form

$$\nu_{A}A + \nu_{B}B \rightleftharpoons \nu_{C}C + \nu_{D}D$$

auf zwei Arten^a ausdrücken:

(1) Mittels Konzentrationen:

$$K_C = \frac{[\mathrm{C}]^{\nu_{\mathrm{C}}}[\mathrm{D}]^{\nu_{\mathrm{D}}}}{[\mathrm{A}]^{\nu_{\mathrm{A}}}[\mathrm{B}]^{\nu_{\mathrm{B}}}}$$

(2) Mittels Partialdrücke:

$$K_p = \frac{(P_{\rm C})^{\nu_{\rm C}} (P_{\rm D})^{\nu_{\rm D}}}{(P_{\rm A})^{\nu_{\rm A}} (P_{\rm B})^{\nu_{\rm B}}}$$

^aEs gilt jedoch immer $K = \frac{\text{Produkte}}{\text{Edukte}}$

Wobei sich die beiden Ausdrücke mit folgender Relation ineinander überführen lassen:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$
 Δn : Moldifferenz Produkte und Edukte

Arbeiten mit der Gleichgewichtskonstanten

Mittels der Gleichgewichtskonstanten können wir sagen, auf welcher Seite der Reaktion sich das Gleichgewicht befindet.

- K>1 Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite der Reaktion: Produkte überwiegen im Gleichgewicht
- K<1 Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite der Reaktion: Edukte überwiegen im Gleichgewicht

Heterogene Gleichgewichte - reduzierte K-Ausdrücke

Konzetration von Feststoffen, bzw. reiner Flüssigkeiten die in grossen Mengen vorliegen (Bsp.: Wasser in stark verdünnten Lösungen), haben keinen Einfluss auf das Gleichgewicht, da ihre Konzentrationen effektiv konstant sind. Es lässt sich eine reduzierte Form für unser K aufstellen.

Bsp:

$$PbCl_{2}(s) \Longrightarrow Pb_{(aq)}^{2+} + 2 Cl_{(aq)}^{-}$$
$$[PbCl_{2}(s)] = konst. \Rightarrow K = [Pb^{2+}][Cl^{-}]^{2}$$

Das Prinzip von Le Châtelier

Aussage:

Wird ein chemisches Gleichgewicht gestört, versucht das System dem Zwang auszuweichen, indem es einen Gleichgewichtszustand wieder herstellt.

Das Prinzip von Le Châtelier hilft uns nun dabei die Verschiebung des Gleichgewichts bei einer Temperatur- bzw. Druckänderung zu bestimmen.

- (1) Änderung von Volumen und Druck:
 - Wird das Volumen eines Systems im Gleichgewicht verändert, verschiebt sich das Gleichgewicht immer in die Richtung, welche zu einem geringeren Gesamtdruck führt.
 - Bsp.: $N_2(g) + 3H_2(g) \Longrightarrow 2NH_3(g)$: Wird nun das Volumen verringert, wird sich das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschieben, da hier weniger Gasteilchen freigestzt werden, was zum geringsten Gesamtdruck führt.
- (2) Änderung der Temperatur:

Anders als bei einer Konzentration-, Druckänderung, beeinflusst eine Temperaturänderung neben dem Gleichgewicht ebenfalls die Gleichgewichtskonstante K.

Endotherme Reaktion:

Bei einer Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite. Des Weiteren wird K grösser.

Exotherme Reaktion:

Bei einer Erhöhung der Temperatur verscheibt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite. Des Weiteren wird K kleiner.

⇒ Kühlen einer Reaktion führt zur Umkehrung der oben genannten Auswirkungen auf endotherme/ exotherme Reaktionen.

Säuren und Basen

Definition einer Brønsted Säure - Brønsted Base - Ampholyte

Brønsted Säure:

Eine Säure gilt als Brønsted Säure, wenn sie ein Proton abgeben kann - Sie wird daher auch als *Protonendonator* bezeichnet.

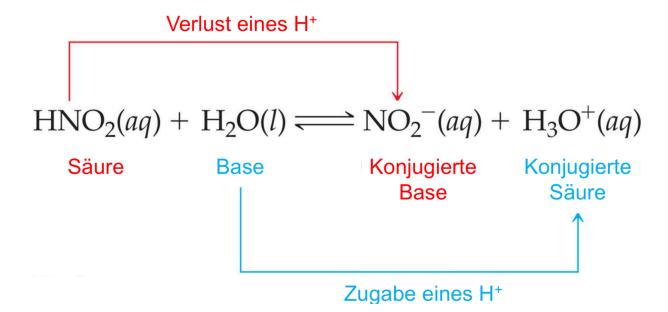
Brønsted Base:

Eine Base gilt als Brønsted Base, wenn sie ein Proton aufnehmen kann - Sie wird daher auch als *Protonenakzeptor* bezeichnet.

Ampholyte:

Je nach Reaktionspartner können diese Moleküle Protonen aufnehmen, bzw. abgeben - Sie reagieren daher entweder als Base oder als Säure. (Bsp: Wasser - H_3O^+ und OH^-)

Nomenklatur einer Säure-Base Reaktion



Säure-Basen Gleichgewichte

- (1) Säure-Basen Reaktionen sind chemische Gleichgewichtsreaktionen. Dabei agiert immer derjenige Rekationspartner als Säure (Base), welche die stärkere Säure (Base) ist.
- (2) Autoprotolyse von Wasser

$$H_2O_{(1)} + H_2O_{(1)} \Longrightarrow OH_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$$

Da die Konzentration von Wasser als Konstant angesehen werden kann, könenn wir folgenden Ausdruck für K_C definieren - Ionenprodukt von Wasser:

$$K_C = K_W = [H_3O^+][OH^-] = 1.4 \times 10^{-14}$$
 bei $T = 25$ °C

Messen des Säuregehalts

Die Konzentration des Hydonium-Ion (H_3O^+) wird mittels negativem dekadischem Logarithmus des Zahlenwerts der Hydronium-Ionenkonzentration angegeben - auch pH-Wert genannt:

$$pH = -\log\left[H_3O^+\right]$$

Bemerkungen:

- i. In Wasser liegt der pH-Wert im Normalfall zwischen pH = 0 bis 14.
- ii. Neben dem pH-Wert wird ebenfalls die Konzentration der Hydroxid-Ionen (OH¯) mittels dem negativem dekadischen Logarithmus der Hydroxidkonzentration angegeben der pOH-Wert. Es folgt:

$$K_W = [\mathrm{H_3O}^+][\mathrm{OH}^-] = 1.4 \times 10^{-14}$$

 $-\log K_W = -\log [\mathrm{H_3O}^+] + (-\log [\mathrm{OH}^-]) = 14.00$
 $\mathrm{p}K_W = \mathrm{pH} + \mathrm{pOH} = 14.00$

iii. Der Wert für K_W setzt ein Limit für die maximale Konzentration an Hydroxid-/ Hydronium-Ionen.

Dissozaitonskonstante K_a

Allgemeine Dissoziationsreaktion einer Säure in Wasser:

$$HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} \Longrightarrow A_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$$

Nehmen wir die Konzentration von Wasser wieder als konstant an, erhalten wir folgenden Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K - auch als Dissoziationskonstante K_a bezeichnet

$$K_a = \frac{[\mathrm{H}_3\mathrm{O}^+][\mathrm{A}^-]}{HA}$$

- i. Wenn $K_a >> 1$ wissen wir, dass die Säure quasi vollständig dissoziert vorliegt. \rightarrow Je grösser der Wert für K_a , desto stärker ist die Säure.
- ii. Handlicher ist es mit einer logarithmischen Skala zu arbeiten, weshalb die Säurestärke mittels dem negativem dekadischem Logartihmus der Dissoziationskonstante angegeben wird

$$pK_a = -\log K_a$$

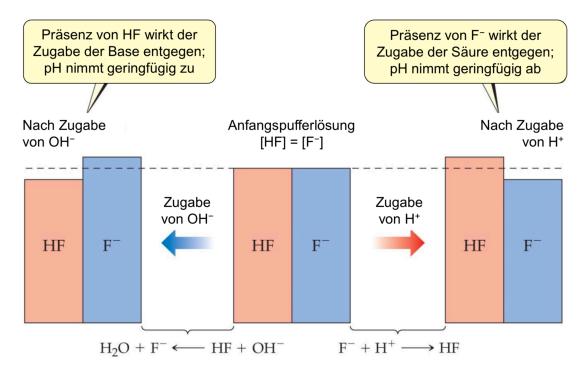
- \rightarrow Je kleiner der p K_a -Wert, desto stärker ist die Säure!
- iii. Neben der Dissoziationskonstante für Säuren, lässt sich ebenfalls eine Dissoziationskonstante für Basen aufstellen. Dies führt zu einer Definition der Basenstärke, welche mit Hilfe des p K_b -Wert angegeben wird.

Puffer

Ein Puffer besteht aus einer schwachen Säure gemischt mit der entsprechenden konjugierten Base und hat die Aufgabe eine Lösung innerhalb eines spezifischen pH-Bereich zu halten.

Die Kapazität mit der ein Puffersystem pH-Veränderungen stabilisieren kann, wird als *Pufferka-pazität* bezeichnet.

Wirkungsweise eines Puffers



Da es sich bei Säure-Base Reaktionen um Gleichgewichtsreaktion handelt, wird das Sytsem bei einer Veränderung der Konzentration versuchen, die Veränderung auszugleichen, um wieder in ein Gleichgewicht zu gelangen.

→ Das Prinzip von Le Châtelier hilft uns das Verhalten des Puffersystems zu beschreiben.

Berechnenvon Pufferlösungen

Mit Hilfe der Henderson-Hasselbach Gleichung lässt sich der pH-Wert eines Puffers berechnen, wobei die Dissoziation der Säure vernachlässigt wird (ist zulässig, da Puffer aus schwachen Säuren bestehen)

 $pH = pK_a + \log \frac{[Base]}{[S\"{a}ure]}$

Definition einer Lewis Säure - Lewis Base

Lewis Säure: Elektronenpaarakzeptoren Lewis Base: Elektronenpaardonatoren