Das Chemische Gleichgewicht
Massenwirkungsgesetz

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

1) Reversible Reaktionen:

Edukt (Reaktanden) $\rightleftharpoons$ Produkt

- Beispiel 1:
  (Bodenstein 1899)

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

Beobachtung: Die Reaktion verläuft unvollständig!
D.h. nicht alle H_2 – und I_2 – Moleküle reagieren zu HI.

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Experiment a) Bildung von HI.

Gemisch (Stoffmengen)	H_2	I_2	HI
Anfang	1 mol	1 mol	0 mol
Im Gleichgewicht (bei 490 °C)	0,228 mol	0,228 mol	1,544 mol

Experiment b) Zerfall von HI.

Gemisch (Stoffmengen)	H_2	I_2	HI
Anfang	0 mol	0 mol	2 mol
Im Gleichgewicht (bei 490 °C)	0,228 mol	0,228 mol	1,544 mol

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- Beispiel 2: Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren)

Hinreaktion: $N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$

Rückreaktion: $2\,NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\,H_2(g)$

Zusammengefasst: $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

- Befunde:
  - Alle reversiblen Prozesse tendieren zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes.
  - Gleichgewichtszustand: keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches.
  - Das Gleichgewicht ist dynamisch und läßt sich beeinflussen.

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

2) Einige wichtige reversible Prozesse

- Bouduard-Gleichgewicht: $C(f) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g)$
  (Hochofen-Prozess, T_R 1000 °C)
- Schwefelsäure-Darstellung: $SO_2(g) + ½\,O_2(g) \overset{\text{Kat.}}{\rightleftharpoons} SO_3(g)$
- Kohlevergasung: $C(f) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
  (Endotherme Reaktion)
- Reaktionen mit Synthesegas: Gemisch CO / H_2
  (wichtig für organische Vor- und Zwischenprodukte)
  - $CO(g) + 2\,H_2(g) \overset{[Kat]}{\rightleftharpoons} CH_3OH(g)$ $\Delta H = -92\ kJmol^{-1}$
  - $CO_2(g) + 3\,H_2(g) \overset{[Kat]}{\rightleftharpoons} CH_3OH(g) + H_2O$ $\Delta H = -50\ kJmol^{-1}$

(p ≈ 350 bar; T ≈ 350 °C)

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- $CH_3OH(g) + HCl(g) \rightleftharpoons CH_3Cl(g) + H_2O(g)$ $\Delta H = -33\ kJmol^{-1}$
- $H_2C = CH_2(g) + H_2O(g) \xrightleftharpoons{Kat.} C_2H_5OH(g)$ $\Delta H = -46\ kJmol^{-1}$
- $CH_3CH = CH_2(g) + H_2O(g) \xrightleftharpoons{Kat.} (CH_3)_2COH(g)$ $\Delta H = -50\ kJmol^{-1}$
- Reduktion (Gewinnung von Metallen):

  $FeO(f) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(f) + CO_2(g)$

  $MoO_3(f) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons Mo(f) + 3\ H_2O(g)$
- Interhalogen-Verbindungen:

  $2\ IBr(g) \rightleftharpoons I_2(g) + Br_2(g)$

  $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ BrCl(g)$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- Zersetzung von Oxiden (u.a.):

  Kalkbrennen:

  $CaCO_3(f) \xrightleftharpoons{\approx 1000\,°C} CaO(f) + CO_2(g)$

  (Kalkstein) (gebrannter Kalk)

  $CaO(f) + H_2O\ (g) \rightleftharpoons Ca(OH)_2(f)$

  (gelöschter Kalk)

  $Ca(OH)_2(f) + CO_2(g) \rightleftharpoons CaCO_3(f) + H_2O\ (g)$

  (Abbinden)

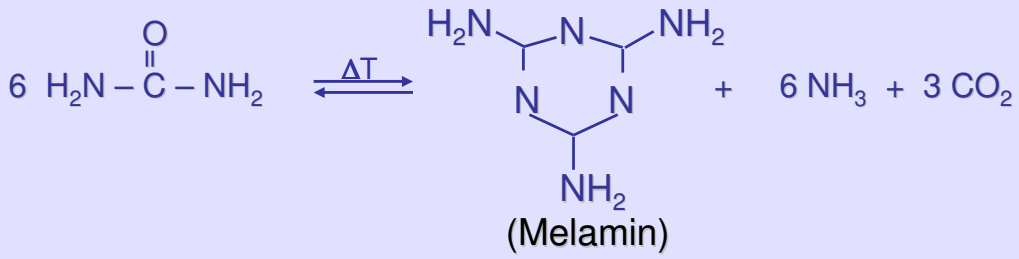
  $2\ HgO(f) \rightleftharpoons 2\ Hg(g) + O_2(g)$

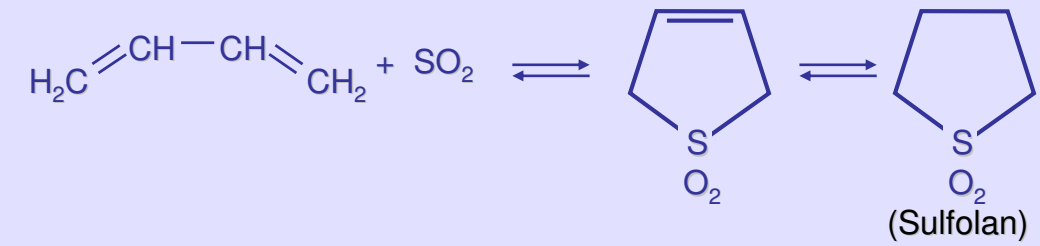
  $2\ Pb_3O_4(f) \rightleftharpoons 6\ PbO(f) + O_2(g)$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- Interessante Gleichgewichtsreaktionen in der organischen Chemie:

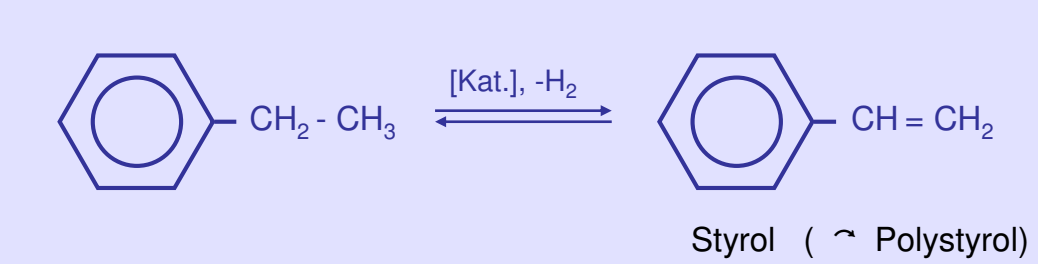




Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- Interessante Gleichgewichtsreaktionen in der organischen Chemie:

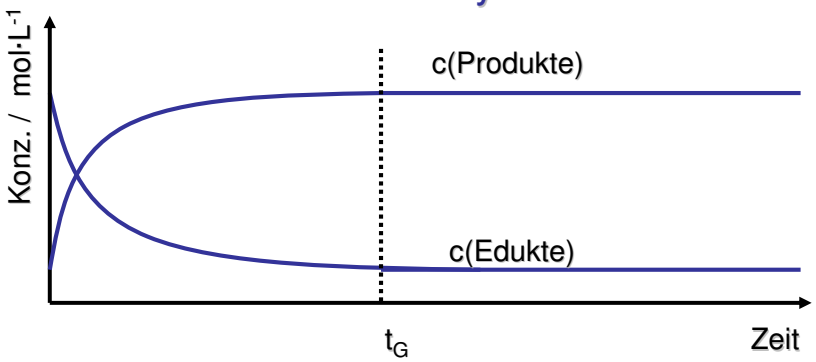


Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

3) Der Gleichgewichtszustand

- Die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben konstant.
- Es handelt sich um ein dynamisches Gleichgewicht.



- Hinreaktion mit $v_{hin} = f\,[c(\text{Edukte})]$
- Rückreaktion mit $v_{rück} = f\,[c(\text{Produkte})]$
- Im Gleichgewicht: $v_{hin} = v_{rück}$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Beispiel: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$

Allgemein: $A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2\,AB(g)$

Annahme: Die Hin- wie auch die Rückreaktion verlaufen in einem Schritt. Dann folgt:

$v_{hin} = k_{hin} \cdot c(A_2) \cdot c(B_2)$ und $v_{rück} = k_{rück} \cdot c^2(AB)$

(v: Reaktionsgeschwindigkeit
k: Geschwindigkeitskonstante)

Im Gleichgewicht: $v_{hin} = v_{rück}$

$$k_{hin} \cdot c(A_2) \cdot c(B_2) = k_{rück} \cdot c^2(AB)$$

$$\boxed{\frac{k_{hin}}{k_{rück}} = K_c = \frac{c^2(AB)}{c(A_2) \cdot c(B_2)}}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

➢ Die Gleichgewichtskonstante $\mathbf{K_c}$

- ist allein von der Temperatur abhängig.
- ist völlig unabhängig von den Stoffmengen,
  vom Druck sowie
  von der An- oder Abwesenheit eines Katalysators.

Nach der Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

gilt: $p = (n/V) \cdot R \cdot T = c \cdot R \cdot T$

Somit gilt analog:

$$K_p = \frac{p^2(AB)}{p(A_2) \cdot p(B_2)}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

4) Formulierung der Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p
(Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG))

➢ Um das MWG zu formulieren sind drei Angaben unabdingbar:

a) Edukte und Produkte müssen definiert sein;

b) Stöchiometrie der Reaktionsgleichung;

c) Zustände der beteiligten Stoffe (gasförmig, flüssig, fest).

zu a) Ohne diese Kenntnis ist überhaupt keine Aussage möglich!

zu b) Die Zahlenwerte und Dimensionen von K_c und K_p sind entscheidend:

Beispiel: $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

<u>Beispiel:</u> $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$

Mit dem MWG folgt:

$$K_c = \frac{c(CO_2)\cdot c(H_2)}{c(CO)\cdot c(H_2O)} \quad \text{bzw.} \quad K_p = \frac{p(CO_2)\cdot p(H_2)}{p(CO)\cdot p(H_2O)}$$

Die Werte für K_c und K_p dieser Reaktion sind dimensionslos!

<u>Beispiel:</u> $N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g)$

$$K_c = \frac{c^2(NH_3)}{c(N_2)\cdot c^3(H_2)}$$

Dimension hier für: K_c : $(mol/L)^{-2}$
K_p : bar^{-2}

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Völlig äquivalent, aber anders formuliert:

$$1/2\,N_2(g) + 3/2\,H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

führt zu:

$$K_c = \frac{c(NH_3)}{c^{1/2}(N_2)\cdot c^{3/2}(H_2)}$$

K_c hat hier die Einheit $(mol/L)^{-1}$ und vor allem einen ganz anderen Zahlenwert!!!

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

zu c) Heterogene Systeme:

Definition: Die Konzentration in einem reinen Feststoff oder in einer reinen Flüssigkeit ist konstant, wenn der Druck p und die Temperatur T konstant sind.

Daher werden diese Stoffe dann im MWG nicht aufgeführt!

Beispiele:

$$NiO(f) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_2(g)$$

$$K_c = \frac{c(CO_2)}{c(CO)} \quad \text{bzw.} \quad K_p = \frac{p(CO_2)}{p(CO)}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

$$3Fe(f) + 4\,H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4\,H_2(g)$$

$$K_c = \frac{c^4(H_2)}{c^4(H_2O)} \quad \text{bzw.} \quad K_p = \frac{p^4(H_2)}{p^4(H_2O)}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

$$NO_2Cl\,(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + Cl\bullet(g) \qquad K_1$$
$$NO_2Cl\,(g) + Cl\bullet(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + Cl_2(g) \qquad K_2$$
$$2\,NO_2Cl\,(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g) + Cl_2(g) \qquad K$$

Für die Gleichgewichtskonstante K_c der Gesamtreaktion kann man daher die folgende Gleichung formulieren:

$$K_c = \frac{c^2(NO_2)\cdot c(Cl_2)}{c^2(NO_2Cl)} = K_1 \cdot K_2 = \frac{c(NO_2)\cdot c(Cl\bullet)}{c(NO_2Cl)} \cdot \frac{c(NO_2)\cdot c(Cl_2)}{c(NO_2Cl)\cdot c(Cl\bullet)}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

5) Bedeutung der Zahlenwerte von K_c und K_p

- Die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p machen konkrete Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes.

a) Wenn $K_c, K_p \gg 1$

Die Reaktion läuft nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab.

Beispiel: $H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,H_2O(g)$

$K_p(25\,°C) = 10^{80}\ bar^{-1}$, d.h. *sehr großer* Wert!
Daher: Keine Zersetzung von Wasser bei 25 °C.

b) Wenn $K_c, K_p \approx 1$

Die Konzentrationen c(Edukt) und c(Produkt) im Gleichgewicht sind vergleichbar groß, wie z.B. im System $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI$.

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

c) Wenn K_c, $K_p \ll 1$

Die Reaktion läuft praktisch nicht ab.

Beispiel: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2\,NO(g)$

$K_p(25\,°C) = 10^{-30}$, d.h. *sehr kleiner* Wert!

Daher: Aus dem Luftgemisch entsteht bei dieser Temperatur *kein* NO!

6) Einzelheiten über die Gleichgewichtskonstanten K_c und K_p

a) Temperaturabhängigkeit

- Die Zahlenwerte von K_c bzw. K_p sind temperaturabhängig.

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- Die Zahlenwerte von K_c bzw. K_p sind temperaturabhängig.
- Bei exothermen Reaktionen ($\Delta H° < 0$):

  Temperaturerhöhung: K_c, K_p werden kleiner.
  Das Gleichgewicht verschiebt sich nach links, zum Edukt.
  („*Prinzip des kleinsten Zwangs*“)
- Bei endothermen Reaktionen ($\Delta H° > 0$):

  Temperaturerhöhung: K_c, K_p werden größer.
  Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts, zum Produkt. („*Prinzip des kleinsten Zwangs*“)
- Quantitative Beschreibung der Änderung von K_c und K_p als Funktion der Temperatur T:

  Aus der Thermodynamik: $$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{R \cdot T^2}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

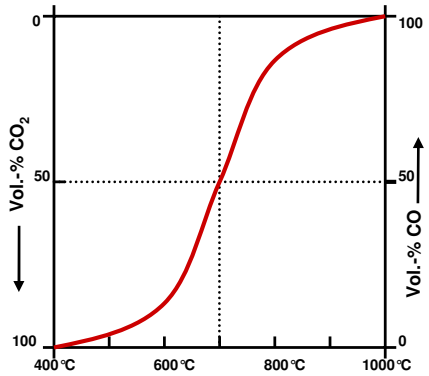
Die Integration liefert:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^o}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \log\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^o}{2{,}3\cdot R}\cdot\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

Beispiel: Temperaturabhängigkeit des Bouduard-Gleichgewichts

$$C(f) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) \qquad \Delta H > 0,\ \text{endotherm}$$

Bei p_{ges} = 1 bar:



Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

b) Zusammenhang zwischen K_c und K_p

Für die allgemeine Reaktion

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad \text{mit:} \quad K_p = \frac{p^c(C)\cdot p^d(D)}{p^a(A)\cdot p^b(B)}$$

Gilt die Beziehung: $K_p = K_c\cdot(R\cdot T)^{(c+d-a-b)}$

Ableitung: Aus dem idealen Gasgesetz: $p\cdot V = n\cdot R\cdot T$

Folgt für die Konzentration: $\frac{n}{V} = \frac{p}{R\cdot T}$

Somit:

$$K_c = \frac{c^c(C)\cdot c^d(D)}{c^a(A)\cdot c^b(B)} = \frac{\left(\frac{p_C}{R\cdot T}\right)^c\cdot\left(\frac{p_D}{R\cdot T}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{R\cdot T}\right)^a\cdot\left(\frac{p_B}{R\cdot T}\right)^b} = \frac{p_C^c\cdot p_D^d}{p_A^a\cdot p_B^b}\cdot(R\cdot T)^{(a+b-c-d)}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Es folgt: $K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{(a+b-c-d)}$

Bzw.: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{(c+d-a-b)}$

Mit: $\Delta n = c + d - a - b$ folgt: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$

Wir können nun 3 mögliche Fälle für Δn diskutieren:

$\Delta n = 0$, $\Delta n < 0$, $\Delta n > 0$.

(1) $\Delta n = 0$

Somit: $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0$ und $K_c = K_p$

Das gilt für Reaktionen ohne Volumenänderungen (keine Molzahländerung).

Beispiele:

$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\,NO(g)$ $\Delta n = 2 - 1 - 1 = 0$ $K_c = K_p$

$2\,IBr(g) \rightleftharpoons I_2(g) + Br_2(g)$ $\Delta n = 0$ $K_c = K_p$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Folge: Man findet **keine** Verschiebung des Gleichgewichtes durch Veränderung des Gesamtdruckes.

(2) $\Delta n > 0$

Die Reaktion ist mit Druckzunahme verbunden!

Beispiel:

$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\,NO_2(g)$ $\Delta n = 2 - 1 = 1$ $K_p = K_c \cdot (R \cdot T)$

Folge: Bei Erhöhung des Gesamtdruckes findet man eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach **links**.

(3) $\Delta n < 0$

Die Reaktion ist mit Druckabnahme verbunden! Verringerung der Molzahl.

Beispiel:

$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ $\Delta n = 1 - 2 = -1$

$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{-1}$

Folge: Bei Erhöhung des Gesamtdruckes findet man eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach **rechts**.

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Zu Verdeutlichung: Bouduard-Gleichgewicht

$$C(f) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\,CO(g) \qquad K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}\ ; \quad \Delta n = 1;\ \ K_p = K_c \cdot (R \cdot T)$$

Qualitativ: Die Erhöhung von p_{ges} führt zur Erniedrigung des CO-Anteils im System.

Quantitativ: P_{ges} wird hier von 1 bar auf 10 bar erhöht.
(K_p=0,81 bei T=700 °C)
Es soll das Verhältnis $p_{(CO_2)}/p_{(CO)}$ bestimmt werden.

$$K_p = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \frac{p_{CO}^2}{(p_{ges} - p_{CO})} \qquad \text{somit:} \quad p_{CO}^2 + K_p \cdot p_{CO} - K_p \cdot p_{ges} = 0$$

Die Lösung der quadratischen Gleichung ist:

$$p_{CO} = -\tfrac{1}{2} \cdot K_p + \sqrt{\tfrac{1}{4} K_p^2 + K_p \cdot p_{ges}}$$

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Ergebnis:

P_{ges} [bar]	$P_{(CO)}$	$P_{(CO_2)}$	$P_{(CO_2)}/P_{(CO)}$	K_p
1	0,58	0,42	0,72	0,81
10	2,47	7,53	3,05	0,81

c) Erhöhung der Ausbeute einer Gleichgewichtsreaktion durch Änderung der Konzentration

Hier existieren zwei Möglichkeiten:

- Erhöhung der Konzentration der Ausgangskomponenten
- Ständige Entfernung der Produkte aus dem Gleichgewicht.

<u>Zusammengefasst</u>: Die Beeinflussung chemischer Reaktionen durch die Änderung von c, T, p (Le Chatelier Prinzip).

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

Aufgabe:

Gegeben sei eine exotherme Reaktion des Typs

$$2\,X(g) + Y(g) \rightleftarrows 2\,Z(g) \qquad \Delta H < 0$$

Frage:

Bei welchem der vier folgenden Fälle ist mit der größten Ausbeute am Produkt Z zu rechnen? Begründung!

a) 100 bar und 120 °C

b) 100 bar und 300 °C

c) 400 bar und 120 °C

d) 400 bar und 300 °C

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

7) Voraussagen über die Richtung einer Umsetzung mit Hilfe von bekannten Gleichgewichtskonstanten (K_c, K_p)

➢ Der Reaktionsquotient Q

Für die allgemeine Reaktion $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ gilt:

$$K_c = \frac{[C]_{Gl}^{c} \cdot [D]_{Gl}^{d}}{[A]_{Gl}^{a} \cdot [B]_{Gl}^{b}} \qquad \text{Analog:} \qquad Q = \frac{[C]^{c} \cdot [D]^{d}}{[A]^{a} \cdot [B]^{b}}$$

Wobei: $[A]_{Gl}$: Gleichgewichtskonzentration des Stoffes A
$[A]$: Gegebene, aktuelle Konzentration des Stoffes A

Wir vergleichen Q mit K_c: Drei Möglichkeiten

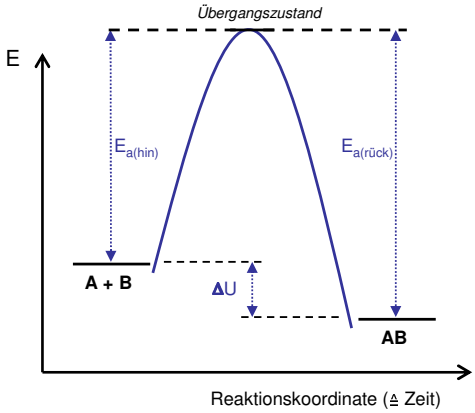
- $Q < K_c$: Die Reaktion wird von links nach rechts ablaufen, bis zum Gleichgewicht.
- $Q = K_c$: Gleichgewichtszustand.
- $Q > K_c$: Die Reaktion wird von rechts nach links ablaufen, bis zum Gleichgewicht.

Das Chemische Gleichgewicht

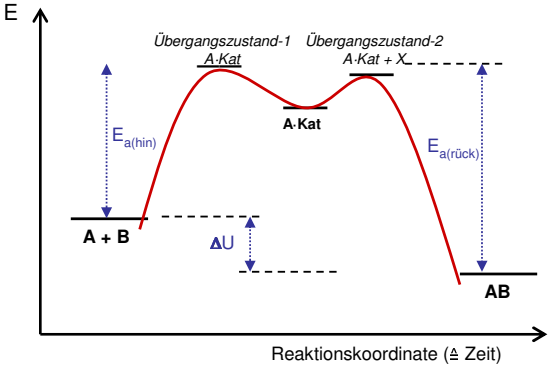
I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

8) Katalysatorwirkung

- Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit
  - Das Gleichgewicht wird schneller eingestellt.
  - Der Katalysator hat keinerlei Einfluss auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes.



Ohne Katalysator



Mit Katalysator

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

- Der Katalysator begünstigt die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen.
- Die Aktivierungsenergie $E_{a(rück)}$ für die Rückreaktion wird in Anwesenheit eines Katalysators ebenfalls um den gleichen Betrag gesenkt wie $E_{a(hin)}$ für die Hinreaktion.

Das Chemische Gleichgewicht

I. Gleichgewichte in gasförmigen Systemen

9) Zusammenfassung

- Reversible Prozesse
- Reaktionsgleichungen, Zustände der beteiligten Stoffe
- Stöchiometrie, $\Delta H°$ (endo- oder exotherm)
- K_c, K_p, Q; $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$
- Verschiebung des Gleichgewichts (Le Chatelier Prinzip)
- Übungsaufgaben:
  - Anwendung des idealen Gasgesetzes.
  - Stoffmengenanteil x_i; $x_i = p_i/p_{ges} = n_i/n_{ges} = V_i/V_{ges}$
  - Lösung der quadratischen Gleichung

$$x^2 + ax + b = 0 \quad \text{zu:} \quad x_{1,2} = -\tfrac{1}{2} \cdot a \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b}$$