

Chemische Gleichgewichte

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Umkehrbare Reaktionen	5
1.2	Unvollständig ablaufende Reaktionen	6
2	Gleichgewichtszustand	9
2.1	Massenwirkungsgesetz	10
	Experimentelle Bestätigung des chemischen Gleichgewichts	10
	Anwendung des MWGs	13
	Reaktionsquotient Q	16
	Heterogene Gleichgewichte	20
2.2	Prinzip von LE CHATELIER	20
3	Beispiele	25
3.1	Ammoniaksynthese – Haber-Bosch-Verfahren	25
	Erzeugung des Synthesegases	26
	Schema einer großtechnischen Anlage	26
3.2	Technische Gewinnung von Salpetersäure – Ostwald-Verfahren	27
	Ammonsalpeter	28
3.3	Technische Gewinnung von Schwefelsäure	28
	Historische Verfahren	28
	Bleikammerverfahren	30
	Kontaktverfahren	31
A	Lösungen	35

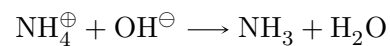
1 Einleitung

Chemische Reaktionen verlaufen nur in eine Richtung und vollständig. Gar nicht wahr!

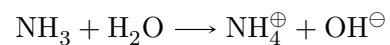
1.1 Umkehrbare Reaktionen

Beispiel 1:

Konzentrierter Ammoniak und NaOH-Plätzchen



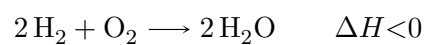
Ammoniak-Gas und Wasser



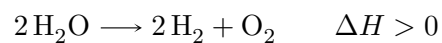
Ergebnis: die Reaktion von Ammoniak mit Wasser ist umkehrbar.

Beispiel 2:

Knallgasreaktion

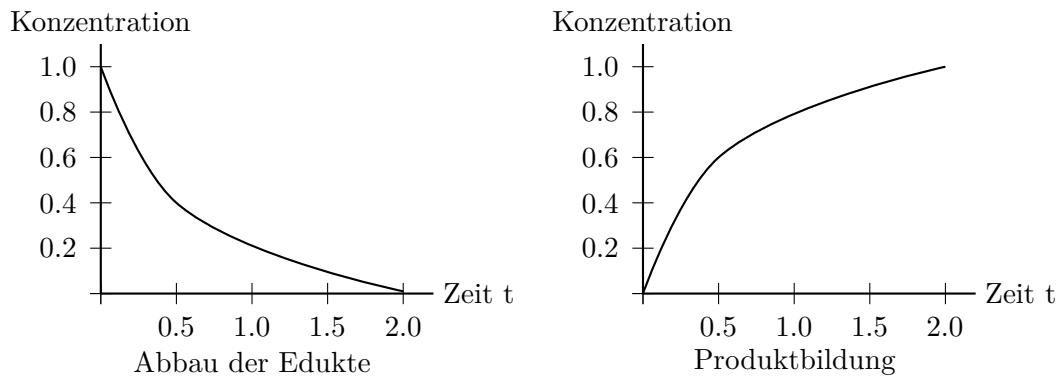


Elektrolyse von Wasser



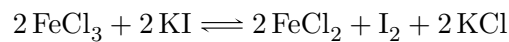
Ergebnis: Auch diese Reaktion kann in beide Richtungen verlaufen.

Die Ausgangsstoffe reagieren anscheinend vollständig miteinander, ihre Konzentration sinkt dabei auf null.

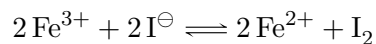


1.2 Unvollständig ablaufende Reaktionen

Reaktion von FeCl_3 mit KI-Lösung



vereinfacht:



Beob: Farbtintensivierung von gelb nach bernsteinfarben

Nachweisreaktionen:

Fe^{2+} mit rotem Blutlaugensalz $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: blauer Farbstoff

I_2 in Benzin ausschütteln: violett

I^{\ominus} mit AgNO_3 : gelber Niederschlag

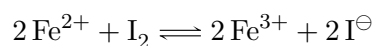
Fe^{3+} mit KSCN : Rotfärbung

Ergebnis: Es gibt Produkte, aber auch Edukte.

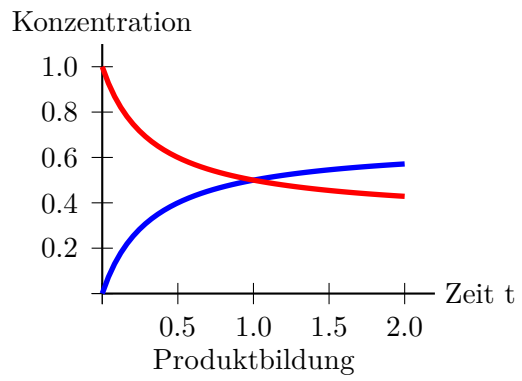
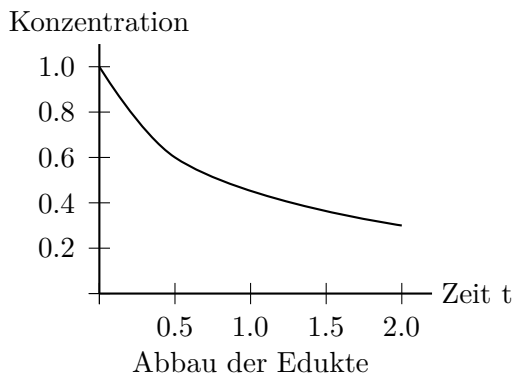
Reaktion von FeSO_4 -Lösung mit I_2 -Lösung

Nachweisreaktionen auf Produkte und Ausgangsstoffe

Ergebnis: Die Reaktion ist umkehrbar und unvollständig.



Graphische Darstellung:

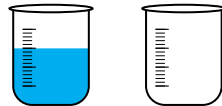


Das hier ist noch nicht fertig! Das habt ihr im Heft schon besser!

2 Gleichgewichtszustand

Modellversuch: Einstellung eines Wasserstand-Gleichgewichtes

Material: 2 Glaswannen, 2 verschieden große Bechergläser oder 2 Standzylinder, 2 verschieden dicke Glasrohre, mit Indikator gefärbtes Wasser.



$$v_{\text{hin}} = k_1 \cdot c^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{I}_2)$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante und c = Konzentration des Stoffes

$$v_{\text{rück}} = k_2 \cdot c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^2(\text{I}^{\ominus})$$

Im chemischen Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion:

$$\begin{aligned} v_{\text{hin}} &= v_{\text{rück}} \\ k_1 \cdot c^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{I}_2) &= k_2 \cdot c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^2(\text{I}^{\ominus}) && | : k_2 \quad : c(\text{Fe}^{2+}) \quad : c(\text{I}_2) \\ \frac{k_1}{k_2} &= \frac{c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^2(\text{I}^{\ominus})}{c^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{I}_2)} \end{aligned}$$

Der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ergibt die neue Gleichgewichtskonstante K_c :

$$K_c = \frac{c^2(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^2(\text{I}^{\ominus})}{c^2(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{I}_2)}$$

Anstatt mit den Konzentrationen der beteiligten Stoffe zu arbeiten, bieten sich bei Gasreaktionen die Partialdrücke p der Reaktionsteilnehmer an. Entsprechend lautet die zugehörige Gleichgewichtskonstante K_p . Der Zusammenhang von K_p und K_c kann über das ideale Gasgesetz abgeleitet werden, führt hier aber zu weit:

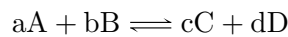
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_{eq} sind temperaturabhängig, strenge Leute schreiben daher K_T^c . Wir befinden uns aber in bester Gesellschaft, wenn wir wie im Schulbuch [1] oder im Mortimer [3] nur K_c schreiben.

Aus dieser Erkenntnis leiteten 1867 die Norweger C. M. GULDBERG und P. WAAGE das Massenwirkungsgesetz ab.

2.1 Massenwirkungsgesetz

Für eine allgemeine chemische Reaktion



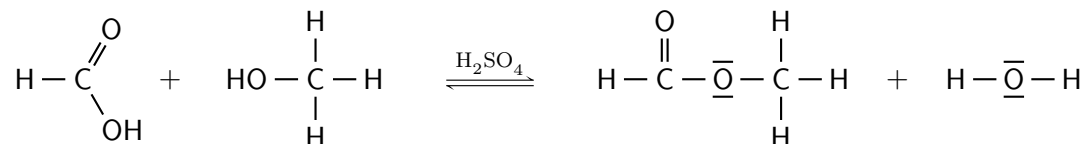
gilt:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten vermittelt einen Eindruck von der Lage des Gleichgewichtes. Da die Konzentrationen der Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung im MWG in den Zähler kommen, bedeutet ein großer Wert K_c ein Gleichgewicht mit hohen Konzentrationen dieser Substanzen. Man sagt "das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite".

Experimentelle Bestätigung des chemischen Gleichgewichts

Methanol und Methansäure reagieren zu Methansäuremethylester und Wasser. Die Einstellung des Gleichgewichtes kann über die Änderung der Methansäure-Konzentration verfolgt werden. Dazu wird alle 5 Minuten deren Konzentration durch Titration gegen Natronlauge bestimmt.



Durchführung:

- Methansäure und Methanol

- In einen 100-mL-Erlenmeyerkolben vermischt man 1/3 mol Methansäure und 1/3 mol Methanol sowie 0,3 mL konzentrierte Schwefelsäure.
 - Entnehme sofort eine 1-mL-Probe, gebe diese in einen 100-mL-Erlenmeyerkolben, füge 50 mL kaltes Wasser und einige Tropfen Phenolphthalein-Indikator hinzu.
 - Titriere zügig mit 1 m Natronlauge bis zur ersten kompletten Rotfärbung.
 - Entnehme nach 5 Minuten eine weitere 1-mL-Probe und titriere diese. Wiederhole das solange bis sich der Natronlaugeverbrauch nicht mehr ändert.
- Methansäuremethylester und Wasser
 - In einem weiteren 100-mL-Erlenmeyerkolben vermischt man 1/3 mol Methansäuremethylester und 1/3 mol Wasser sowie 0,3 mL konzentrierte Schwefelsäure.
 - Wie schon bei Methansäure/Methanol titriert man solange, bis sich der Natronlaugeverbrauch nicht mehr ändert.

Angaben:

	Methanol	Methansäure	Ester	Wasser	konz. Schwefelsäure
Dichte in g/mL	0,79	1,22	1,34	1,00	1,83

Berechnung der einzusetzenden Volumen:

Gegeben ist die Dichte als Masse je Volumen:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Umformen:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Die Masse berechnet sich aus Molmasse mal Teilchenanzahl:

$$m_{exp} = M \cdot n_{exp}$$

Eingesetzt:

$$V = \frac{M \cdot n}{\rho}$$

Ergibt:

$$\begin{aligned} V(\text{Methansäure}) &= \frac{46 \text{ g/mol} \cdot 1/3 \text{ mol}}{1,22 \text{ g/mL}} \\ &= 12,6 \text{ mL} \\ V(\text{Methanol}) &= \frac{32 \text{ g/mol} \cdot 1/3 \text{ mol}}{0,79 \text{ g/mL}} \\ &= 13,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

2 Gleichgewichtszustand

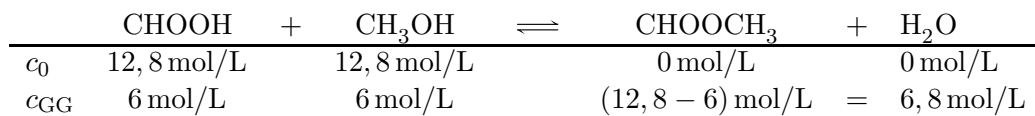
Es sind also 12,6 mL Methansäure und 13,5 mL Methanol in den Erlenmeyerkolben zu geben. Damit steht auch die Anfangskonzentration von Methansäure und Methanol fest:

$$\begin{aligned}c_0(\text{Methansäure}) = c_0(\text{Methanol}) &= \frac{1/3 \text{ mol}}{12,6 \text{ mL} + 13,5 \text{ mL}} \\ &= 12,8 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Nach Einstellung des Gleichgewichtes werden 6 mL der 1 m Natronlauge für die Titration der 1-mL-Probe gebraucht.

$$\begin{aligned}n_{\text{GG}}(\text{Methansäure}) &= n(\text{Natronlauge}) \\ c_{\text{GG}}(\text{Methansäure}) \cdot V(\text{Methansäure}) &= c(\text{Natronlauge}) \cdot V(\text{Natronlauge}) \\ c_{\text{GG}}(\text{Methansäure}) &= \frac{c(\text{Natronlauge}) \cdot V(\text{Natronlauge})}{V(\text{Methansäure})} \\ &= \frac{1 \text{ mol/L} \cdot 6 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \\ &= 6 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonzentration der Methansäure beträgt also 6 mol/L. Damit können nun die anderen Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden:



Einsetzen in das Massenwirkungsgesetz:

$$\begin{aligned}K_c &= \frac{[\text{CHOOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CHOOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]} \\ &= \frac{6,8 \text{ mol/L} \cdot 6,8 \text{ mol/L}}{6 \text{ mol/L} \cdot 6 \text{ mol/L}} \\ &= 1,28 \qquad \qquad \qquad \text{Lit: 4}\end{aligned}$$

Fehlerbetrachtung:

- Schwefelsäuregehalt nicht berücksichtigt,
- Verdünnung der Probe mit Wasser verschiebt das Gleichgewicht,
- Entzug der Säure verschiebt das Gleichgewicht.

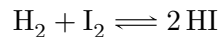
Alle drei Punkte täuschen zuviel Edukte vor, K_c ist daher zu klein.

Besser ist Bestimmung der Gleichgewichtslage über die von der Methansäure bedingte Erhöhung der Leitfähigkeit, denn hier werden weder Edukte noch Produkte beeinflusst.

Anwendung des MWGs

Beispiel 1: Wasserstoff und Iod reagieren zu Iodwasserstoff. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes bei ca. 450 °C finden sich $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,22 \text{ mol/L}$ und $c(\text{HI}) = 1,56 \text{ mol/L}$. Berechne die Gleichgewichtskonstante K .

1. Schritt: Aufstellen der Reaktionsgleichung



2. Schritt: Formulieren des zugehörigen MWG und Einsetzen der Werte

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} \\ &= \frac{(1,56 \text{ mol/L})^2}{(0,22 \text{ mol/L}) \cdot (0,22 \text{ mol/L})} \\ &= 50,28 \end{aligned}$$

Beispiel 2: Selbst in der Hochschulliteratur sind Fehler zu finden. In [2] auf S. 168 findet sich folgende Aufgabe: Welche Menge von HI liegt im Gleichgewichtsfall in der Gasmischung vor, wenn ein 1 L-Kolben anfangs jeweils $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$ und I_2 bei 448 °C enthält?

Es wird diese Lösung angeboten:

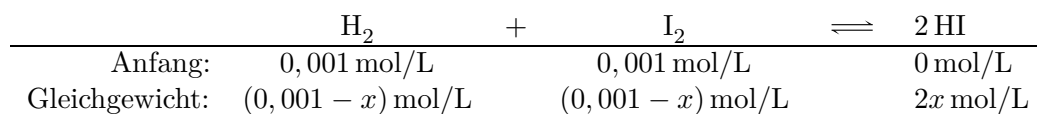
$$\frac{[\text{HI}]^2}{(1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L})^2} = K_c = 50,53$$

$$[\text{HI}]^2 = 50,53 \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{HI}] = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Wenn aber nur $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$ eingesetzt werden, dann könnten maximal, also bei vollständiger Reaktion $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol HI}$ entstehen und nicht die behaupteten $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol HI}$!

Doch wo liegt der Fehler? Hier wurden die Ausgangskonzentrationen c_0 gleich den Gleichgewichtskonzentrationen c_{GG} gesetzt, diese müssen aber erstmal überlegt werden. Dazu brauchen wir die Reaktionsgleichung. Der richtige Ansatz wäre:



2 Gleichgewichtszustand

Beachte: Wenn x Moleküle H_2 reagieren, dann entstehen $2x$ Moleküle HI! Damit ergibt sich das MWG zu:

$$50,53 = \frac{(2x \text{ mol/L})^2}{(0,001 \text{ mol/L} - x)^2} \quad (1)$$

Nun kann die Quadratwurzel gezogen werden:

$$\begin{aligned} 7,11 &= \frac{2x}{0,001 \text{ mol/L} - x} && | \cdot (0,001 \text{ mol/L} - x) \\ 7,11 \cdot (0,001 \text{ mol/L} - x) &= 2x && | \text{ausklammern} \\ 0,00711 \text{ mol/L} - 7,11x &= 2x && | + 7,11x \\ 0,00711 \text{ mol/L} &= 9,11x && | : 9,11 \\ x &= \frac{0,00711 \text{ mol/L}}{9,11} \\ &= 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Dieser Wert ist zumindest physikalisch vernünftig, denn damit ergeben sich folgende Konzentrationen:

$$\begin{aligned} [\text{HI}] &= 2 \cdot 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{H}_2] = [\text{I}_2] &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} - 0,78 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

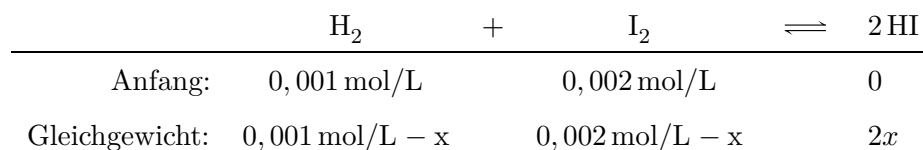
Beispiel 3: Wieviel HI wird im Gleichgewicht vorhanden sein, wenn 0,005 mol Wasserstoffgas und 0,01 mol Iodgas bei 448°C in einen 5 L-Behälter gefüllt werden?

Lösung:

Die Anfangskonzentrationen in mol/L von H_2 und I_2 betragen

$$\begin{aligned} [\text{H}_2]_0 &= \frac{0,005 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,001 \text{ mol/L} \\ [\text{I}_2]_0 &= \frac{0,01 \text{ mol}}{5 \text{ L}} = 0,002 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Konzentrationen im Gleichgewicht



Massenwirkungsgesetz

$$50,53 = \frac{(2x)^2}{(0,001 \text{ mol/L} - x)(0,002 \text{ mol/L} - x)}$$

Quadratwurzel ziehen wie bei (1) geht jetzt nicht mehr, da die Konzentrationen von H_2 und I_2 ungleich sind. Es muss in die Normalform einer quadratischen Gleichung umgewandelt werden.

$$\begin{aligned} 50,53 \cdot (0,001 \text{ mol/L} - x)(0,002 \text{ mol/L} - x) &= (2x)^2 \\ 50,53 \cdot (2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2 - 0,001 \text{ mol/L} x - 0,002 \text{ mol/L} x + x^2) &= 4x^2 \\ 50,53 \cdot (2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2 - 0,003 \text{ mol/L} x + x^2) &= 4x^2 \\ 101,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^2/\text{L}^2 - 0,1519 \text{ mol/L} x + 50,53x^2 &= 4x^2 \\ 46,53x^2 - 0,1519 \text{ mol/L} x + 1,016 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2 &= 0 \end{aligned}$$

Für eine quadratische Gleichung der Form $ax^2 + bx + c = 0$ gilt

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Einsetzen

$$\begin{aligned} x_{1,2} &= \frac{0,1519 \pm \sqrt{0,02528 - 0,01890}}{93,06} \text{ mol/L} \\ x_1 &= 2,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ x_2 &= 0,938 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

Die erste Lösung ist physikalisch unmöglich, da aus $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$ bei vollständiger Reaktion höchstens $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol HI}$ entstehen könnten. Der zweite Wert ist also richtig. Damit erhalten wir für die Gleichgewichtskonzentration von Iodwasserstoff:

$$[\text{HI}] = 2 \cdot (0,938 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L} = 1,876 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Beispiel 4: 8,10 mol Wasserstoff und 2,94 mol Iod werden in einem Gefäß ($V = 2,5 \text{ L}$) auf 448°C erhitzt. Nach dem Einstellen des Gleichgewichts ist $n(\text{HI}) = 5,64 \text{ mol}$. Berechne die Gleichgewichtskonstante K_c .

Berechnen der Konzentration pro Liter

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= \frac{8,10 \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = 3,24 \text{ mol/L} \\ [\text{I}_2] &= \frac{2,94 \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = 1,176 \text{ mol/L} \\ [\text{HI}] &= \frac{5,64 \text{ mol}}{2,5 \text{ L}} = 2,256 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

2 Gleichgewichtszustand

Berechnen der Konzentrationen im Gleichgewicht — beachte: aus 1 Molekül H_2 entstehen 2 Moleküle HI, d.h. wenn x Moleküle HI entstanden sind, wurden $\frac{x}{2}$ Moleküle H_2 verbraucht!

	H_2	+	I_2	\rightleftharpoons	2 HI
Anfang:	3,24 mol/L		1,176 mol/L		0 mol/L
Gleichgewicht:	$3,24 - \frac{2,256}{2}$ mol/L		$1,176 - \frac{2,256}{2}$ mol/L		2,256 mol/L

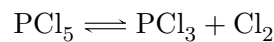
Massenwirkungsgesetz

$$K_c = \frac{(2,256 \text{ mol/L})^2}{(2,112 \text{ mol/L})(0,048 \text{ mol/L})} = 50,39$$

Reaktionsquotient Q

Das Massenwirkungsgesetz gestattet die Voraussage über die Richtung, in der eine Reaktion ablaufen wird.

Beispiel 5: Nehmen wir einmal an, wir haben bei 250 °C ein Gemisch von 0,100 mol $\text{PCl}_5(\text{g})$, 0,050 mol $\text{PCl}_3(\text{g})$ und 0,030 mol $\text{Cl}_2(\text{g})$ in einem Einliter-Gefäß. In welche Richtung wird eine Reaktion ablaufen? ($K_c = 0,0415 \text{ mol/L}$)



$$\begin{aligned} Q &= \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \\ &= \frac{0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,03 \text{ mol/L}}{0,1 \text{ mol/L}} \\ &= 0,015 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

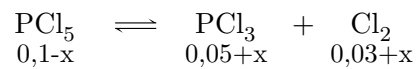
Ergebnis:

$$Q < K_c$$

Diese Reaktion ist noch nicht im Gleichgewichtszustand, weil $Q \neq K_c$. Damit Q den Wert von K_c erreicht, muß die Konzentration der Produkte, die im Zähler des MWGs stehen, zunehmen. Gleichzeitig wird die Konzentration der im Nenner stehenden Edukte abnehmen. Da Q hier kleiner ist als K_c , wird die Reaktion also von links nach rechts ablaufen, bis $Q = K_c$.

- Gleichgewichtsreaktionen werden so formuliert, dass die Hinreaktion die exotherme Reaktion darstellt und die Rückreaktion die endotherme Reaktion.
- Wenn $Q < K_c$, dann wird die Reaktion von links nach rechts ablaufen.
- Wenn $Q > K_c$, dann wird die Reaktion von rechts nach links ablaufen.
- Wenn $Q = K_c$, dann befindet sich das System im dynamischen Gleichgewicht.

Der Ansatz zur Berechnung der Konzentrationen im Gleichgewicht ergibt sich damit zu:

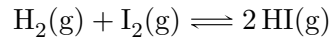


$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \\ 0,0415 \text{ mol/L} &= \frac{(0,05+x) \text{ mol/L} \cdot (0,03+x) \text{ mol/L}}{(0,1-x) \text{ mol/L}} \\ 0,0415 \cdot (0,1-x) &= 0,0015 + 0,05x + 0,03x + x^2 \\ 0,00415 - 0,0415x &= 0,0015 + 0,08x + x^2 \\ x^2 + 0,1215x - 0,00265 &= 0 \\ x_{1,2} &= \frac{-p \pm \sqrt{p^2 - 4q}}{2} \\ &= \frac{-0,1215 \pm \sqrt{0,01476 + 0,0106}}{2} \\ &= \frac{-0,1215 \pm 0,159}{2} \\ x_1 &= +0,01875 \text{ mol/L} && \text{das ist die richtige Lösung} \\ x_2 &= -0,14025 \text{ mol/L} && \text{physikalisch unmöglich} \end{aligned}$$

Die Konzentrationen betragen

$$\begin{aligned} [\text{PCl}_5] &= (0,10 - 0,0188) \text{ mol/L} = 0,0812 \text{ mol/L} \\ [\text{PCl}_3] &= (0,05 + 0,0188) \text{ mol/L} = 0,0688 \text{ mol/L} \\ [\text{Cl}_2] &= (0,03 + 0,0188) \text{ mol/L} = 0,0488 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

A1: Berechne K_c für das Gleichgewicht



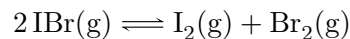
aus den Gleichgewichtskonzentrationen $c_{\text{GG}}(\text{H}_2) = 0,0064 \text{ mol/L}$, $c_{\text{GG}}(\text{I}_2) = 0,0016 \text{ mol/L}$ und $c_{\text{GG}}(\text{HI}) = 0,0250 \text{ mol/L}$ bei 395°C .

A2: $0,074 \text{ mol PCl}_5(\text{g})$ werden in ein 1 L -Gefäß eingebracht. Nachdem sich bei einer bestimmten Temperatur das Gleichgewicht



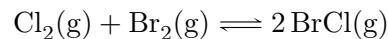
eingestellt hat, ist $c_{\text{GG}}(\text{PCl}_3) = 0,050 \text{ mol/L}$. Welche sind die Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{Cl}_2(\text{g})$ und $\text{PCl}_5(\text{g})$? Wie groß ist K_c ?

A3: Für das Gleichgewicht



ist $K_c = 8,5 \cdot 10^{-3}$ bei 150°C . Wenn $0,060 \text{ mol IBr}(\text{g})$ in 1 L Volumen auf 150°C erwärmt werden, welche Konzentrationen stellen sich dann für die drei Substanzen ein?

A4: Für das Gleichgewicht



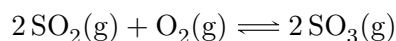
ist $K_c = 7,0$ bei 400 K . Wenn je $0,0450 \text{ mol Br}_2$, Cl_2 und BrCl in einem Volumen von 1 L vermischt werden, welche Konzentrationen stellen sich dann bei 400 K ein?

A5: In den Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen bildet sich aus Luftstickstoff und Sauerstoff in einer Gleichgewichtsreaktion das Gas Stickstoffmonoxid.

Bei 2400 Kelvin ist $K_c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ und bei 2100 Kelvin ist $K_c = 6,85 \cdot 10^{-4}$.

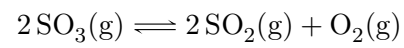
Wie groß ist die Konzentration aller am Gleichgewicht beteiligten Stoffe, wenn die Ausgangskonzentration von Stickstoff und Sauerstoff jeweils 1 mol/l betrug?

A6: Für die Reaktion



ist $K_c = 36,9 \text{ L/mol}$ bei 827°C . In welche Richtung läuft die Reaktion, wenn sich $0,050 \text{ mol SO}_2(\text{g})$, $0,030 \text{ mol O}_2(\text{g})$ und $0,125 \text{ mol SO}_3(\text{g})$ bei 827°C in einem Volumen von 1 L befinden? Wie hoch sind die Gleichgewichtskonzentrationen der drei Stoffe?

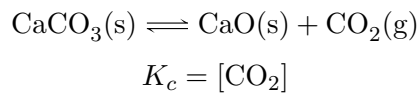
A7: Wenn $0,060 \text{ mol SO}_3(\text{g})$ in einem 1-L-Gefäß auf 1000 K erwärmt werden, dissoziieren $36,7\%$ des SO_3 gemäß



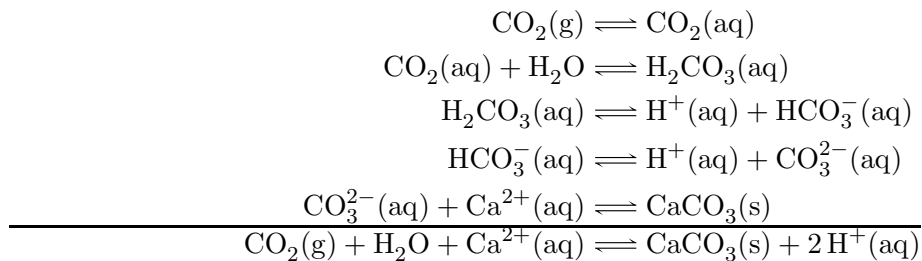
Wie groß sind die Gleichgewichtskonzentrationen der drei beteiligten Substanzen? Wie groß ist K_c ?

Heterogene Gleichgewichte

Wenn die reagierenden Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen, dann kann die Konzentration eines Feststoffes oder einer reinen Flüssigkeit als konstant angenommen werden und wird deshalb in die Konstante K_c einbezogen.



Kalkgleichgewicht



Löslichkeitsprodukt

2.2 Prinzip von Le Chatelier

Die Erhöhung oder Erniedrigung der Konzentration eines Reaktionsteilnehmers stellt eine *Störung des Gleichgewichts* dar. In der Folge läuft der Vorgang ab, der der Störung entgegen wirkt — bis sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat.

Die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen kann durch

- die Änderung der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer,
- die Temperaturänderung,
- bei Reaktionen, bei denen sich die Gesamtstoffmenge der gasförmigen Reaktionspartner ändert, durch Änderung des Gesamtdruckes

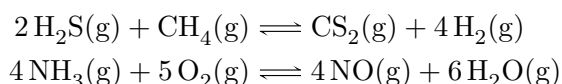
beeinflusst werden.

Allgemein formulierte dies LE CHATELIER 1884 als das *Prinzip der Flucht vor dem Zwang*:

Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Ändern der äußeren Bedingungen (Druck, Temperatur, Stoffmenge) ein Zwang ausgeübt, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem Zwang ausweicht. Es stellt sich ein Gleichgewicht unter vermindertem Zwang ein.

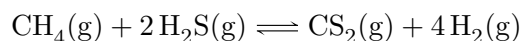
Störung des Gleichgewichts	
durch	bewirkt
Temperaturerhöhung	Verbrauch der zugeführten Wärme, Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der endothermen Seite
Temperatursenkung	Freisetzung von Wärme, Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der exothermen Seite
Druckerhöhung	Drucksenkung durch Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Seite mit geringerem Volumen
Drucksenkung	Druckerhöhung durch Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Seite mit höherem Volumen
Konzentrationserhöhung eines Stoffes	Konzentrationsenkung durch Verbrauch des Stoffes
Konzentrationsenkung eines Stoffes	Konzentrationserhöhung durch Neubildung des Stoffes

A8: Formuliere das Massenwirkungsgesetz für folgende Reaktionen mit den Gleichgewichtskonstanten K_c :



A9: Nach welcher Seite verschieben sich die Gleichgewichte von Aufgabe 8 bei Druckerhöhung?

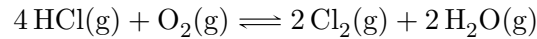
A10: Die Reaktion



ist von links nach rechts exotherm. Wie wird das Gleichgewicht verlagert, wenn:

- Die Temperatur erhöht wird?
- $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ zugesetzt wird?
- $\text{CS}_2(\text{g})$ entfernt wird?
- Der Druck erhöht wird?
- Ein Katalysator eingebracht wird?

A11: Für das Gleichgewicht



ist $K_c = 889 \text{ L/mol}$ bei 480°C .

- Wenn $0,030 \text{ mol HCl}(\text{g})$, $0,020 \text{ mol O}_2(\text{g})$, $0,080 \text{ mol Cl}_2(\text{g})$ und $0,070 \text{ mol H}_2\text{O}(\text{g})$ in einem 1-L-Gefäß vermischt werden, in welche Richtung wird die Reaktion verlaufen?
- In welche Richtung wird sich das Gleichgewicht verlagern, wenn anschließend der Druck vermindert wird?

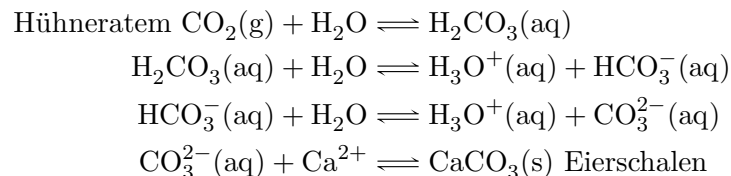
A12: Für die Umsetzung von Essigsäure CH_3COOH mit Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu Essigsäureethylester $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ und H_2O hat die Gleichgewichtskonstante bei 25°C den Wert 4.

- Berechne die Gleichgewichtskonzentration aller beteiligten Stoffe, wenn die Ausgangsstoffe im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden.
- Berechne die Gleichgewichtskonzentration des Esters, wenn die Ausgangskonzentration der Essigsäure verdoppelt wird.
- Wie groß ist die Gleichgewichtskonzentration an Ester, wenn dem Gleichgewicht Wasser entzogen wird und dessen Konzentration nur noch $0,08 \text{ mol}$ beträgt? Die Ausgangsstoffe werden im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt.

A13: Luftgekühlte Hühner und stabile Eierschalen

Es ist eine bekannte Tatsache, dass Hühner unter tropischen und subtropischen Klimabedingungen infolge ihres dichten Federkleides unter der Hitze leiden, was schlechte Futerausbeute und langsames Wachstum der Muskulatur zur Folge hat. Einem Team von israelischen, ägyptischen und deutschen Wissenschaftern ist es nun gelungen, Hühner mit federfreiem, nacktem Kopf und Hals zu züchten. Dies ermöglicht es dem Tier, seine Körperwärme auf effiziente Weise abzustrahlen. Die neue Rasse soll nun noch in Bezug auf die Fleischausbeute und Krankheitsresistenz optimiert werden.

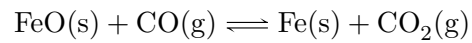
Weil Hühner nicht schwitzen können, geben sie die überschüssige Wärme durch Keuchen ab (ähnlich dem Hecheln der Hunde). Diese einfache Tatsache hat ernsthafte Konsequenzen für Eierproduzenten: Bei heissem Wetter legen die Hühner Eier mit dünnen, oft zerbrochenen Schalen. Eine mögliche Erklärung kann das Kohlensäure-Kalk-Gleichgewicht liefern:



Durch das verstärkte Keuchen wird mehr CO_2 ausgeschieden. Das Gleichgewicht wird Richtung CO_2 verlagert, was eine Minderproduktion von Kalk zur Folge hat.

Aufgabe: Geben Sie einige Möglichkeiten um die Eierschalenprobleme zu lösen. nach [4]

A14: Für das Gleichgewicht



ist $K_c = 0,403$ bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

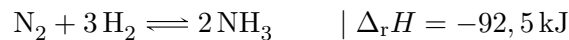
- a) Wenn $0,0500\text{ mol CO(g)}$ und überschüssiges FeO in einem Volumen von 1 L bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten werden, welche Konzentrationen von CO(g) und $\text{CO}_2\text{(g)}$ stellen sich dann ein?
- b) Welche Masse Fe(s) ist im Gleichgewicht vorhanden?

3 Beispiele

3.1 Ammoniaksynthese – Haber-Bosch-Verfahren

Über die Synthese von Ammoniak NH_3 aus dem Stickstoff der Luft ist es möglich, den sehr reaktionsträgen Stickstoff weiteren Verwendungen zuzuführen. Dies ist insbesondere für die Herstellung von Düngemitteln, Kunst- und Farbstoffen, aber auch von Sprengstoffen wichtig. Die Weltjahresproduktion beträgt 125 Millionen Tonnen, dafür werden ca. 3 % der weltweit produzierten Energie eingesetzt [6]. In Deutschland wurden 2006 auf den Stickstoffanteil berechnet 2 717 516 Tonnen Ammoniak hergestellt, mit Düngemitteln und Stickstoffverbindungen wurden 2,43 Milliarden € umgesetzt [7].

Betrachtet man die Historie des Verfahrens, dann war wohl der letztgenannte Zweck entscheidend für die Entwicklung dieses großtechnischen Verfahrens. Die grundlegenden Forschungen wurden von dem Chemiker FRITZ HABER 1909 geliefert und von der BASF 1910 patentiert. Der Ingenieur CARL BOSCH übertrug diesen Laborprozess dann in das großtechnische Verfahren, das in Ludwigshafen 1913 mit einer Tagesproduktion von 30 Tonnen anlief. Damit war das Deutsche Reich von der Einfuhr von Chilesalpeter unabhängig und die Produktion von Munition gesichert, der erste Weltkrieg stand bevor und nochmal sollte Haber in Erscheinung treten: als Vater des Giftgaskrieges.



Anwendung des Massenwirkungsgesetzes:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}$$

Da $[\text{H}_2]$ mit der 3. Potenz in das MWG eingeht, verschiebt eine Druckerhöhung das Gleichgewicht stark auf die Seite der Produkte. Hier dargestellt für eine Druckverdopplung:

$$\begin{aligned} K &= \frac{(2[\text{NH}_3])^2}{(2[\text{N}_2]) \cdot (2[\text{H}_2])^3} \\ &= \frac{1}{4} \cdot \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} \end{aligned}$$

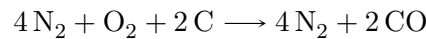
Damit die Konstante K den Wert behält, muß die Konzentration des Zählers vergrößert werden, und die Konzentrationen des Nenners müssen verkleinert werden. Aus Stickstoff und Wasserstoff wird deshalb Ammoniak nachgebildet.

Erzeugung des Synthesegases

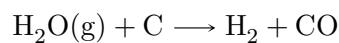
Die Ausgangsstoffe sind Wasser, Luft und Kohlenstoff — in der Form von Koks, Heizöl oder Erdgas.

Anfangs wurden die benötigten Gase mit Koks hergestellt.

- Koks wird mit Luft unvollständig verbrannt, es entsteht das Generatorgas:



- Über den glühenden Koks wird Wasserdampf geleitet, es entsteht das Wassergas:

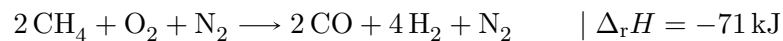


Heute wird statt Koks das billigere Erdgas verwendet.

- Zur Herstellung von Wasserstoff wird Erdgas mit Wasserdampf bei 700 bis 900°C an einem Katalysator umgesetzt.



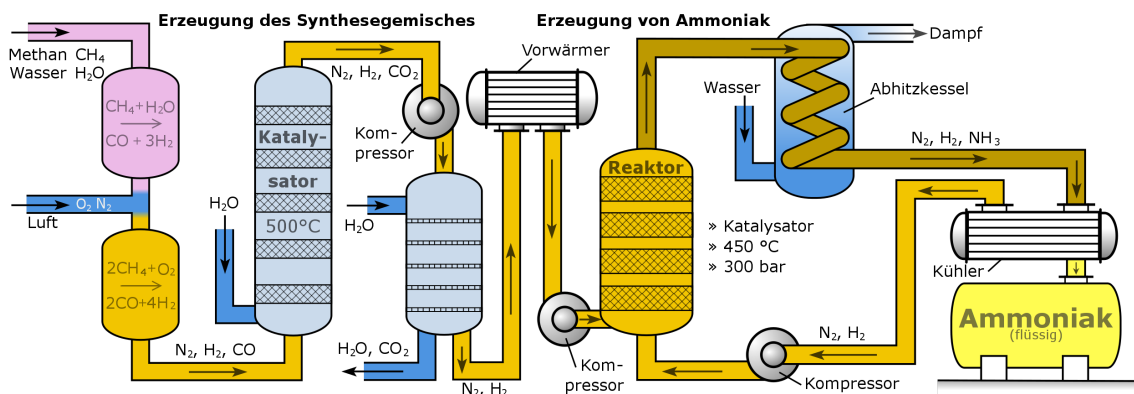
- Nicht umgesetztes Methan wird mit Luft partiell oxidiert. Hier kommt mit der Luft auch der benötigte Stickstoff in das Synthesegas.



Kohlenstoffmonooxid wirkt als Katalysatorgift. Es wird mit weiterem Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt, welches dann ausgewaschen wird.

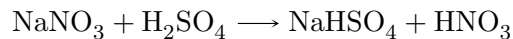


Schema einer großtechnischen Anlage



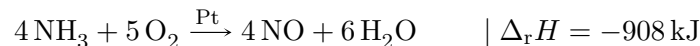
3.2 Technische Gewinnung von Salpetersäure – Ostwald-Verfahren

Salpetersäure wurde früher durch Umsetzung von Chilesalpeter mit Schwefelsäure gewonnen:



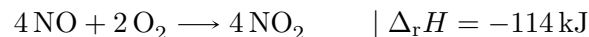
Seit 1905 wurde auch die Luftverbrennung durchgeführt, die wegen der ungünstigen Gleichgewichtslage aber sehr hohe Temperaturen erfordert. Bei 2000°C befinden sich rund 1 und bei 3000°C rund 5 Vol.-% Stickoxid mit Luft im Gleichgewicht. Zur Erreichung einer solchen Temperatur wird der elektrische Lichtbogen benötigt, diese Verfahren waren daher auf erhebliche Mengen von elektrischer Energie angewiesen und blieben deshalb auf Länder mit billigen Wasserkraften — und auch dann noch mit schlechter Ausbeute — beschränkt.

Die katalytische Ammoniakverbrennung ist seit 1908 das technische Verfahren zur Darstellung der Salpetersäure. Nach ihrem Entwickler wird es Ostwald-Verfahren genannt. Dabei wird Ammoniak mit überschüssiger Luft bei 600 – 700°C an einem Platin-Katalysator zu Stickoxid verbrannt:



Die Verweildauer am Katalysator darf nur sehr kurz sein, da sonst das metastabile Stickoxid wieder in die Elemente zerfällt.

Nach Abkühlen unter 50°C verbindet sich das Stickoxid mit noch vorhandenem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid NO_2 :



Dieses wird dann durch Zufuhr von Wasser und Luft in etwa 50% Salpetersäure überführt:



Dieser letzte Schritt läuft aber wieder in mehreren Schritten ab und so kann man je nach Quelle auch eine zweite Reaktionsgleichungen finden:

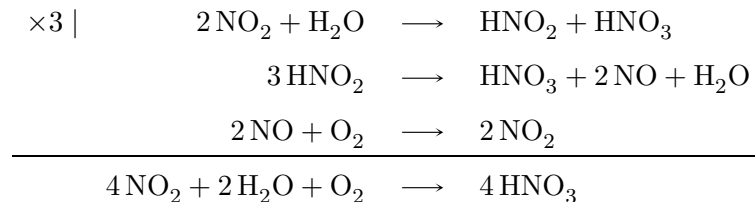


Es wird dann darauf hingewiesen, dass das hier anfallende Stickoxid wieder dem 2. Schritt zugeführt wird.

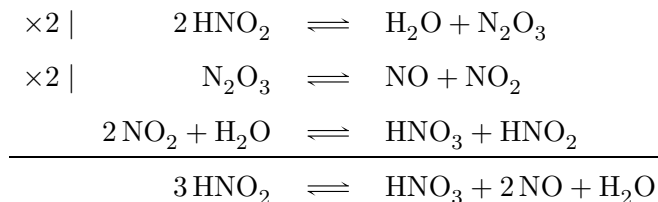
Die Wirklichkeit ist komplizierter: Stickstoffdioxid bildet mit Wasser unter *Disproportionierung* nicht nur Salpeter-, sondern auch salpetrige Säure. Nun ist salpetrige Säure nur

3 Beispiele

in kalten und verdünnten wässrigen Lösungen stabil, bei diesen Bedingungen zersetzt sie sich leicht in Salpetersäure und Stickoxid. Das freiwerdende Stickoxid verbindet sich dann wieder mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid, der dann wieder die erste Reaktion eingeht.



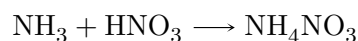
Reaktionsgleichung R 3.1 stellt also die Summe der Reaktionen dar, Reaktionsgleichung R 3.2 deutet den Prozess an. Beide sind vereinfachend, weil sie einzelne Reaktionsschritte verbergen. Dies gilt im übrigen auch für Reaktion ???, sie läuft über diese Stufen:



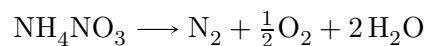
Aufgabe: Bestimme die Oxidationszahlen des Stickstoffs in diesen Verbindungen.

Ammonsalpeter

Durch Neutralisation von Salpetersäure mit Ammoniak erhält man Ammoniumnitrat, das auch unter dem Trivialnamen Ammonsalpeter in den Handel kommt.



Ammoniumnitrat ist explosiv. Die Detonationsgeschwindigkeit ist mit 2500 m/s bedeutend höher als bei Schwarzpulver (300 – 500 m/s).



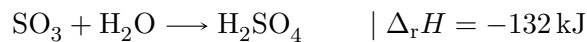
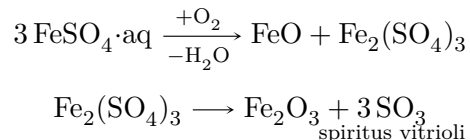
3.3 Technische Gewinnung von Schwefelsäure

Historische Verfahren

“Was für den Mechaniker das Eisen ist, ist für den Chemiker die Schwefelsäure, also das Wichtigste.” A. Stöckhardt, Die Schule der Chemie, 1846

Schwefelsäure ist seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Man stellte sie durch Erhitzen von Vitriolen¹ her, wovon der blaue ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), der grüne ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) und der weiße Vitriol ($\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bekannt waren.

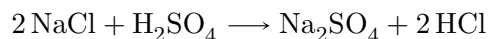
RUDOLF GLAUBER (1604 – 1670) beschäftigte sich mit der Schwefelsäure-Bildung eingehender. Er beobachtete, dass bei der Destillation² der verschiedenen Vitriole immer ein weisser Rauch – der *spiritus vitrioli* – entweicht:



Bereits um 1650 entstanden größere Produktionsstätten in Nordhausen (Harz), im Erzgebirge und im Vogtland. Das Nordhäuser “Vitriol-Öl” war 200 Jahre lang der Marktführer. Es wurde aus dem grünen Vitriol hergestellt; der Rückstand war rotes Eisen-III-oxid, dieses wurde unter der Bezeichnung “caput mortuum” (Totenhaupt) als Malerfarbe verkauft.

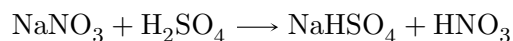
Schwefelsäure diente zur Herstellung anderer Säuren.

- Salzsäure



$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – *sal mirabeli Glauberi* – Glaubers Wundersalz findet als Abfuhrmittel eine Verwendung.

- Salpetersäure



Unter der Bezeichnung Scheidewasser – *aqua forte* – 60 MA-% Salpetersäure ist sie für die Goldschmiede wichtig. Sie löst Silber, aber kein Gold:



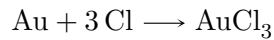
- Königswasser löst selbst den “König der Metalle”, das Gold. Es ist eine Mischung aus Salzsäure und Salpetersäure:



¹vitreus, lat.: Glas

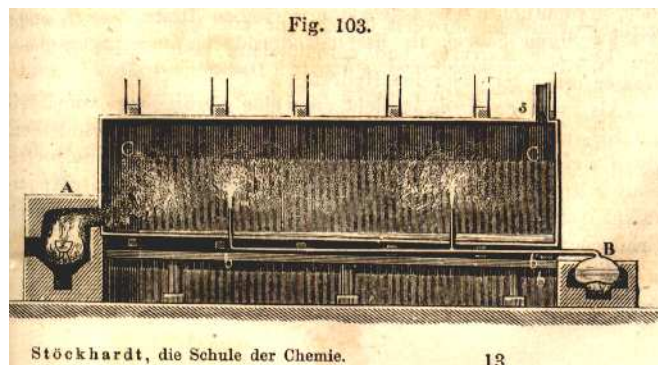
²hier handelt sich um eine thermische Zersetzung, nicht um ein Trennverfahren.

Das *atomare* Chlor ist ein starkes Oxidationsmittel:



Bleikammerverfahren

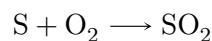
England verfügte über keine Vitriol-Vorkommen, daher nutzte man ein anderes, seit dem Mittelalter von den Alchemisten benutztes Verfahren: die Verbrennung von Schwefel unter Zugabe von Salpeter. 1746 begann in Birmingham die industrielle Herstellung.



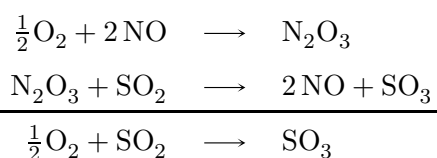
“Eine andere, hier und da noch übliche, einfache Einrichtung der Bleikammer erhellt aus Fig. 103. Sie unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass man statt fertiger Salpetersäure Salpeter (gewöhnlich Chilisalpeter) und Schwefelsäure anwendet, die man auf einem Dreifusse in den brennenden Schwefel des Ofens *A* stellt. Die aus dem Salpeter entwickelte Salpetersäure tritt hier gemeinschaftlich mit der schwefligen Säure in die Kammer *C*, während aus *B* durch die Röhren *b b* zugleich Wasserdampf in selbige einströmt und die unbrauchbaren Luftarten bei *s* entweichen. Man hat Schwefelsäurefabriken von so kolossaler Grösse, dass sie täglich einige hundert Centner fertiger Säure liefern können.”

nach [8], S. 193 f.

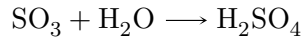
- Verbrennen von elementarem Schwefel aus Sizilien:



- Stickoxide als Katalysator:



- Auswaschen mit Wasser:



Die so erhaltene Schwefelsäure ist max. 78 %.

Als Rohstoff zur Herstellung von Soda Na_2CO_3 , dem Mangelstoff zur Herstellung von Glas und Seife, wurde Schwefelsäure stark nachgefragt.

Zur Herstellung von Soda schrieb die Französische Akademie der Wissenschaft einen Preis aus, NICOLAS LEBLANC gelang schließlich 1791 der Durchbruch und das Patent: Glaubers Wundersalz wird mit Kalk und Kohle gebrannt, neben gasförmigen Kohlendioxid entsteht schwerlösliches Calciumsulfid und gut lösliche Soda, die ausgewaschen und anschließend eingedampft wurde.



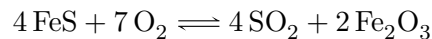
Im Zuge der französischen Revolution waren Patente aber nichts wert. Während viele andere viel Geld mit diesem Verfahren verdienten, blieb ihm selber der wirtschaftliche Erfolg verwehrt, 1806 beging er in einem Armenhaus Selbstmord.

Kontaktverfahren

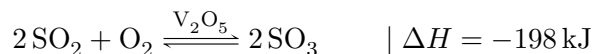
1. Schritt: Gewinnung von Schwefeldioxid, entweder durch Verbrennen von elementarem Schwefel



oder durch Rösten von Erzen

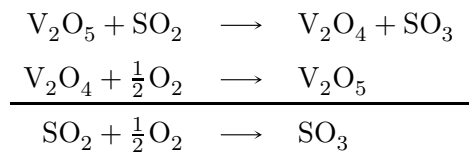


2. Schritt:

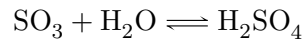


Bei 400 °C liegt das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des SO_3 . Dann ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein. Deshalb werden zwei Kontaktöfen mit verschiedenen Temperaturen nacheinander durchlaufen. Im ersten setzen sich bei 600 °C rund 70 % um. Im zweiten wird die Temperatur auf 450 °C erniedrigt, hier setzen sich das verbliebene Restgemisch größtenteils um und die Ausbeute steigt auf 96 %.

Mechanismus der Katalyse:

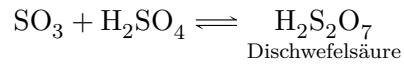


3. Schritt: Die Einleitung von SO_3 direkt in H_2O ist ungünstig.



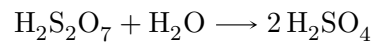
$$K = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad K \text{ ist klein}$$

Besser:



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7]}{[\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad K \text{ ist groß}$$

Dann wird mit Wasser verdünnt.



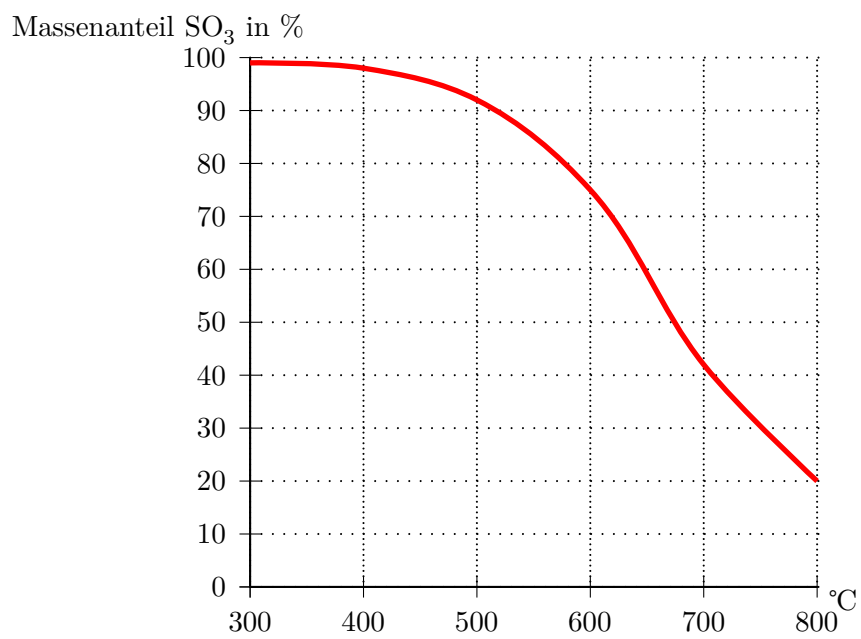


Abbildung 3.1: Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

A Lösungen

A1:

$$K_c = \frac{(0,0250)^2}{(0,0064) \cdot (0,0016)}$$

$$= 61,035$$

A2: Gleichgewichtskonzentrationen:

	PCl ₅	⇌	PCl ₃	+	Cl ₂
<i>c</i> ₀	0,074 mol/L		0 mol/L		0 mol/L
<i>c</i> _{GG}	(0,074 - 0,050) mol/L		0,050 mol/L		0,050 mol/L

$$K_c = \frac{0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ mol/L}}{(0,074 - 0,050) \text{ mol/L}}$$

$$= 0,104 \text{ mol/L}$$

A3: Gleichgewichtskonzentrationen:

	2 IBr	⇌	I ₂	+	Br ₂
<i>c</i> _{GG}	(0,060 - 2 <i>x</i>) mol/L		<i>x</i> mol/L		<i>x</i> mol/L

$$0,0085 = \frac{x^2}{(0,060 - 2x)^2} \quad | \sqrt{\quad}$$

$$0,0922 = \frac{x}{0,060 - 2x} \quad | \cdot (0,060 - 2x)$$

$$0,0922 \cdot (0,060 - 2x) = x \quad | \text{ ausmultiplizieren}$$

$$0,005532 - 0,1844x = x \quad | +0,1844x$$

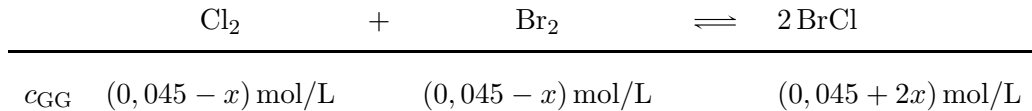
$$0,00532 = 1,1844x \quad | : 1,1844$$

$$x = 0,0046 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{GG}}(\text{I}_2) = c_{\text{GG}}(\text{Br}_2) = 0,0046 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{GG}}(\text{IBr}) = 0,060 - 2 \cdot 0,0046 \text{ mol/L} = 0,0508 \text{ mol/L}$$

A4: Da alle Ausgangskonzentrationen gleich sind, ist $Q = 1$ und damit kleiner als K_c . Die Reaktion verläuft also von links nach rechts.

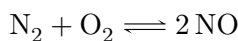


$$7 = \frac{(0,045 + 2x)^2}{(0,045 - x)^2}$$

$$x = 0,0159 \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{GG}}(\text{Cl}_2) = c_{\text{GG}}(\text{Br}_2) = 0,0291 \text{ mol/L} \quad c_{\text{GG}}(\text{BrCl}) = 0,0768 \text{ mol/L}$$

A5:



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

Je x Teilchen N_2 und O_2 reagieren zu $2x$ Teilchen NO . Dann gilt im Gleichgewicht:

$$c(\text{Stickstoff}) = c(\text{Sauerstoff}) = 1-x, \quad c(\text{NO}) = 2x$$

$$\text{Also } 0,0004 = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2}$$

somit ergibt sich für x ungefähr 0,0099

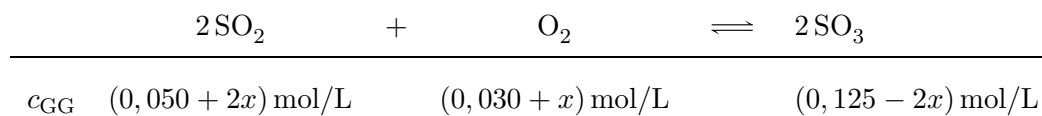
$$\text{Ergebnis: } c(\text{NO}) = \text{ca. } 0,02 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{O}_2) \text{ und } c(\text{N}_2) = \text{ca. } 0,99 \text{ mol/l}$$

A6:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{(0,125 \text{ mol/L})^2}{(0,050 \text{ mol/L})^2 \cdot (0,030 \text{ mol/L})} \\ &= \frac{0,015625}{0,0025 \cdot 0,030} \cdot \frac{1}{\text{mol/L}} \\ &= \frac{0,015625}{0,000075} \text{ L/mol} \\ &= 208,3 \text{ L/mol} \end{aligned}$$

Da $Q > K_c$, wird die Reaktion von rechts nach links verlaufen, SO_3 zerfällt.



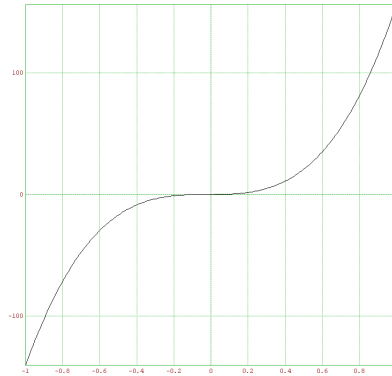
$$36,9 \cdot \frac{1}{\text{mol/L}} = \frac{(0,125 - 2x \text{ mol/L})^2}{(0,050 + 2x \text{ mol/L})^2 \cdot (0,030 + x \text{ mol/L})}$$

Wir erhalten eine Gleichung 3ten Grades, da muss der graphische Taschenrechner oder eine Mathematik-Programm ran. Obige Gleichung führt auf diese eingebbare Form:

$$36,9 \cdot (0,05 + 2x)^2 \cdot (0,03 + x) - (0,125 - 2x)^2 = 0$$

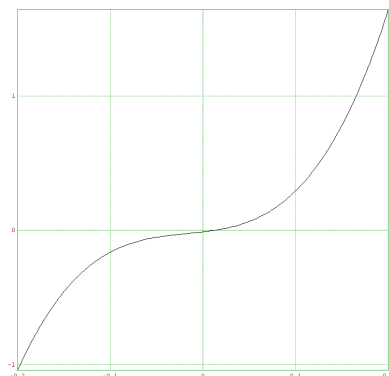
Hier nun die Lösung mit der Euler Math Toolbox¹.

```
>f="36.9*(0.05+2*x)^2*(0.03+x)-(0.125-2*x)^2"
  36.9*(0.05+2*x)^2*(0.03+x)-(0.125-2*x)^2
>fplot(f);
```



Die erst grobe Übersicht zeigt eine Nullstelle in der Nähe von Null, deshalb zoomen wir die graphische Ausgabe auf diesen Bereich:

```
>fplot(f,-0.2,0.2);
```



¹All versions of Euler are freeware and open source under the GNU general license [5]

Der Graph zeigt eine Nullstelle zwischen 0 und 0.1, diese lassen wir jetzt berechnen:

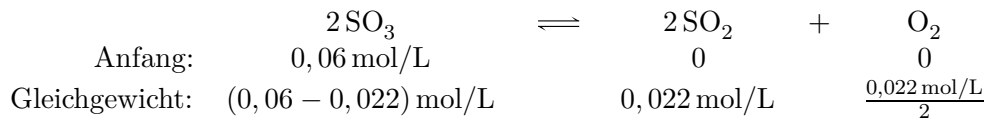
```
>secant(f,0,0.1)
0.0135787032558
```

Die gerundete Lösung lautet also $x=0,0136$

$c(\text{SO}_2)=0,0772$ $c(\text{O}_2)=0,0436$ $c(\text{SO}_3)=0,0978$

A7:

36,7% SO_3 dissoziieren zu SO_2 , also ist $c(\text{SO}_2) = 0,06 \text{ mol/L} \cdot 0,367 = 0,022 \text{ mol/L}$



$$K_c = 3,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

A8:

A9:

A10:

A11:

$$\begin{aligned}
 Q &= \frac{c^2(\text{Cl}_2) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})}{c^4(\text{HCl}) \cdot c(\text{O}_2)} \\
 &= 1936 \text{ L/m}
 \end{aligned}$$

Da $Q > K_c$ wird die Reaktion von rechts nach links laufen.

Links sind 5 mol Gase, rechts 4 mol Gase. Eine Druckverminderung verschiebt zur Seite mit größerem Volumen, also wieder nach links.

A12: Nimm an, die Gleichgewichtskonzentration von Essigsäure (und dann natürlich auch von Ethanol) sei x , die von Essigsäureethylester und Wasser jeweils y , so ergibt sich aus dem MWG:

$\frac{y \cdot y}{x \cdot x} = 4$ und somit: $y = 2x$. Heißt: Die Konzentrationen der Stoffe rechts sind doppelt so hoch wie die links, also z.B.: Jeweils 1 mol Essigsäure und Ethanol und jeweils 2 mol Essigsäureethylester und Wasser sind im Gleichgewicht vorhanden. Wenn die Aussage aber bedeuten soll, dass **anfänglich** jeweils 1 mol Säure + Alkohol vorhanden waren, so sind im Gleichgewicht jeweils $\frac{1}{3}$ mol Essigsäure und Ethanol sowie jeweils $\frac{2}{3}$ mol Ester und Wasser vorhanden.

b) Ich will die Rechnung diesmal nicht allgemein durchführen. Daher wähle ich als Ausgangskonz. der Säure: 2 mol; demnach für den Alkohol: 1 mol.

Im Gleichgewicht gilt dann: Säurekonz: 2-x; Konz. des Alkohols: 1-x; Konz des Esters und des Wassers: jeweils x.

MWG:

$$\frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$$

Daraus ergibt sich:

$$3x^2 - 12x + 8 = 0$$

Einzig brauchbare Lösung:

$$x \approx 0,8453$$

c) überlege Dir erst mal selbst! Frag' nach, wenn Du nicht weiterkommst!

A13:

A14:

	FeO(s)	+	CO(g)	\rightleftharpoons	Fe(s)	+	CO ₂ (g)
Anfang:	genug		0,05 mol/L		0		0
Gleichgewicht:	genug - x		0,05 mol/L - x		x		x

$$\begin{aligned}K_c &= \frac{c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO})} \\0,403 &= \frac{x}{0,05 - x} \\x &= 0,0144 \\c(\text{CO}_2) &= 0,0144 \text{ mol/L} \\c(\text{CO}) &= (0,05 - 0,0144) \text{ mol/L} \\&= 0,0356 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

$$n(\text{Fe}) = n(\text{CO}_2) = c(\text{CO}_2) \cdot V = 0,0144 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} = 0,0144 \text{ mol}$$

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 0,0144 \text{ mol} \cdot 55,8 \text{ g/mol} = 0,804 \text{ g}$$

Literaturverzeichnis

- [1] elemente chemie II, 1. Aufl.
Stuttgart: Klett, 2000. ISBN 3-12-756700-6
- [2] Dickerson, Gray, Haight: Prinzipien der Chemie, 1. Aufl.
Berlin, New York: de Gruyter, 1978. ISBN 3-11-004499-4
- [3] Charles E. Mortimer, Ulrich Müller: Chemie, 8. Aufl.
Stuttgart: Thieme, 2003. ISBN 3-13-484308-0
- [4] http://www.neonlitho.ch/wphchall/chemie_allles/3_teil_12-17/kapitel_13/eierschale_co2.htm
- [5] <http://mathsrv.ku-eichstaett.de/MGF/homes/grothmann/euler/index.html>
- [6] de.wikipedia.org: Ammoniak
- [7] Chemiewirtschaft in Zahlen 2007, Verband der Chemischen Industrie e.V.
- [8] Dr. Julius Adolph Stöckhardt: Die Schule der Chemie, 17. Aufl.
Braunschweig, Vieweg 1873