

Vorlesung
„Allgemeine und Anorganische Chemie für Human-, Zahn-, und Veterinärmediziner“

Vorlesung 8

Das Massenwirkungsgesetz, Kinetische Betrachtungen, Das chemische Gleichgewicht, Die Gleichgewichtskonstante K_c und K_p , Das Prinzip des kleinsten Zwanges

Das Massenwirkungsgesetz, reversible chemische Reaktionen

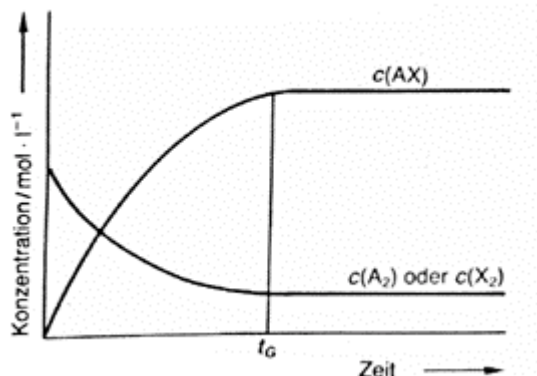
- Reaktionen, die unter geeigneten Bedingungen umkehrbar sind, bezeichnet man als **reversible Prozesse**.
- Die Umkehrbarkeit einer Reaktion wird durch einen Doppelpfeil symbolisiert: \rightleftharpoons
- Bei **reversiblen Reaktionen** wird ein **Gleichgewichtszustand** erreicht, wenn die Hinreaktion genauso schnell abläuft wie die Rückreaktion.

Beispiel: **Gesamtreaktion:** $A_2 + X_2 \rightleftharpoons 2 AX$

Hinreaktion: $A_2 + X_2 \rightarrow 2 AX$

Rückreaktion: $2 AX \rightarrow A_2 + X_2$

- A_2 und X_2 werden in einem Reaktionsgefäß eingeschlossen
- Die Konzentrationen von A_2 und X_2 nehmen ab (und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit)
- Wenn die Geschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktionen gleich groß sind, ist das Chemische Gleichgewicht erreicht (statistisch zerfallen pro Zeiteinheit genauso viele AX-Moleküle wie gebildet werden)
- Es entsteht ein dynamisches Gleichgewicht (die Einzelschritte der Reaktion sind nicht zum Stillstand gekommen)



Kinetische Betrachtung der Reaktion



- Hinreaktion: $v_h = k_h \cdot c(A_2) \cdot c(X_2)$

- Rückreaktion: $v_r = k_r \cdot c^2(AX)$

- Gleichgewicht: $v_h = v_r$

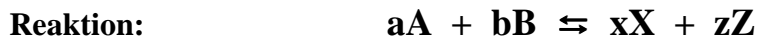
$$k_h \cdot c(A_2) \cdot c(X_2) = k_r \cdot c^2(AX)$$

$$\frac{c^2(AX)}{c(A_2) \cdot c(X_2)} = \frac{k_h}{k_r} = K$$

K = Gleichgewichtskonstante

- gestattet Aussagen über die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht

Allgemeine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes:



Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c^x(X) \cdot c^z(Z)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K$$

Nach Konvention werden die Konzentrationen der Substanzen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung in den Zähler geschrieben, die auf der linken Seite in den Nenner

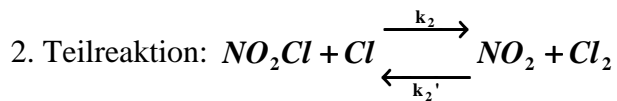
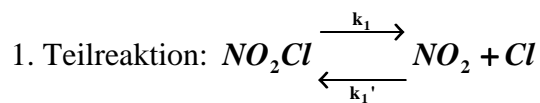
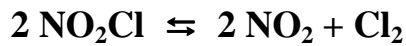
Das Massenwirkungsgesetz gilt allgemein für beliebig-mehrstufige Reaktionen, sofern sie reversibel sind.

Komplexe Reaktionen

Bei komplexen Reaktionen gilt:

Ist die Gesamtreaktion reversibel, müssen auch die Einzelreaktionen reversibel sein (die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion ergibt sich aus dem Produkt der Einzelkonstanten).

- Beispiel für eine mehrstufige Reaktion:



$$K_1 = \frac{k_1}{k_1'} = \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{Cl})}{c(\text{NO}_2\text{Cl})}$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_2'} = \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c(\text{NO}_2\text{Cl}) \cdot c(\text{Cl})}$$

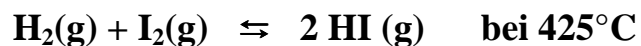
$$K = K_1 \cdot K_2 = \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{Cl})}{c(\text{NO}_2\text{Cl})} \cdot \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c(\text{NO}_2\text{Cl}) \cdot c(\text{Cl})}$$

$$K = \frac{c^2(\text{NO}_2) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c^2(\text{NO}_2\text{Cl})}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c

- Bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes sind Stoffmengenkonzentrationen (mol/l) einzusetzen. Deshalb wird die dazugehörige Gleichgewichtskonstante oft als K_c bezeichnet.
- K_c muß für eine gegebene Reaktion und Temperatur (**die Gleichgewichtskonstante ist temperaturabhängig**) experimentell bestimmt werden.

- Rechenbeispiel: Das chemische Gleichgewicht für die Reaktion**



Ver- such	Anfangskonzentrationen/mol·l ⁻¹			Gleichgewichtskonzentrationen/ mol·l ⁻¹			Gleichgewichts- konstante $K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$
	c(H ₂)	c(I ₂)	c(HI)	c(H ₂)	c(I ₂)	c(HI)	
1.	0	0	0,0150	0,00160	0,00160	0,0118	54,4
2.	0,00932	0,00805	0	0,00257	0,00130	0,0135	54,5
3.	0,00104	0	0,0145	0,00224	0,00120	0,0120	54,5
4.	0,00375	0,00375	0,00375	0,00120	0,00120	0,00886	54,5

Unabhängig von der Ausgangsposition der Reaktion ergibt sich nach Einsetzen der Gleichgewichtskonzentration in das gültige Massenwirkungsgesetz der gleiche Wert für K_c .

Welche Konzentrationen von $\text{H}_2(\text{g})$ und $\text{I}_2(\text{g})$ befinden sich im Gleichgewicht mit $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HI}(\text{g})$?

- nach der Reaktionsgleichung entstehen gleiche Stoffmengen von H_2 und I_2 , d.h. $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2)$

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{c^2(\text{HI})}{c^2(\text{H}_2)} = 54,5 \quad (\text{siehe Tabelle})$$

$$c^2(\text{H}_2) = \frac{c^2(\text{HI})}{54,5} = \frac{(0,5 \text{ mol/l})^2}{54,5}$$

$$\underline{c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0,068 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten vermittelt einen Eindruck von der Lage des Gleichgewichts.

Konzentration der Stoffe auf der rechten Seite stehen im Zähler des Massenwirkungsgesetzes

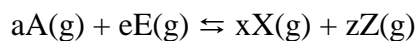
⇒ hoher Wert von K bedeutet, das Gleichgewicht „liegt auf der rechten Seite“

Aussagen aus dem Massenwirkungsgesetz

- Das Massenwirkungsgesetz gestattet eine **Voraussage über die Richtung**, in der eine Reaktion ablaufen wird.
 - Hilfsmittel ist der Reaktionsquotient Q .
 - Q wird durch Einsetzen der aktuell vorliegenden Anfangskonzentrationen in das Massenwirkungsgesetz einer Reaktion bestimmt, d.h., $Q \neq K$
 - ist $Q \leq K$, dann läuft die Reaktion von links nach rechts ab
 - ist $Q \geq K$, dann läuft die Reaktion von rechts nach links ab.

Die Gleichgewichtskonstante K_p

- Für Gasreaktionen kann anstelle der Stoffmengenkonzentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) der Partialdruck verwendet werden.
- Die Gleichgewichtskonstante hat dann allerdings einen anderen Zahlenwert, sie heißt K_p . Formulierung des Massenwirkungsgesetzes, wenn alle beteiligten Stoffe Gase sind:



$$K_p = \frac{p^x(X) \cdot p^z(Z)}{p^a(A) \cdot p^e(E)}$$

- K_p und K_c stehen über folgende Gleichung in Beziehung:

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

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Δn = Differenz der Molzahlen der Gase auf der rechten und der linken Seite

Das Prinzip des kleinsten Zwanges

- *Henry Le Chatelier (1850 – 1936)*

Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem äußeren Zwang aus, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Jede Änderung von Reaktionsbedingungen ist ein solcher Zwang.

-Konzentrationsänderungen

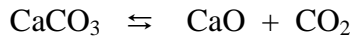
-Druckänderungen (bei Gasreaktionen)

-Temperaturänderungen

Konzentrationsänderungen

- Wird die Konzentration einer Substanz erhöht, wird das Gleichgewicht so verlagert, daß die betreffende Substanz verbraucht wird.
- Wird die Konzentration eines Reaktanden erniedrigt, so wird das Gleichgewicht so verschoben, daß diese Substanz nachgebildet wird.

Beispiel:

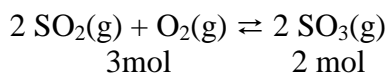


-Durch Entfernen von CO_2 wird das Gleichgewicht praktisch quantitativ auf die rechte Seite verschoben.

Druckänderungen

- Bei Gasreaktionen, bei denen unterschiedliche Stoffmengen (Molzahlen) bei der Hin- und Rückreaktion entstehen, kann das chemische Gleichgewicht durch Druckerhöhung auf die Seite mit der kleineren Stoffmenge verschoben werden.

Beispiel:



- Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht nach rechts.

- Reaktionen, bei denen nur Flüssigkeiten und Feststoffe beteiligt sind, werden im allgemeinen von Druckerhöhungen nur wenig beeinflusst.

Temperaturerhöhungen

- Temperaturerhöhung oder –erniedrigung bevorzugen endotherme bzw. exotherme Reaktionen.
- Exotherme Reaktion ($\Delta H = \text{negativ}$)
 - setzt Wärme frei
 - wird durch Temperaturerniedrigung gefördert
 - wird durch Temperaturerhöhung gehemmt
- Endotherme Reaktion ($\Delta H = \text{positiv}$)
 - verbraucht Wärme
 - wird durch Temperaturerniedrigung gehemmt
 - wird durch Temperaturerhöhung gefördert

Katalysatorwirkung

- Katalysatoren haben keinerlei Einfluß auf die Gleichgewichtslage.
- Katalysatoren führen nur zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts. Sie begünstigen Hin- und Rückreaktion gleichermaßen.