

Übungsaufgaben PC: Gleichgewicht

- 1) Für die Reaktion $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ wurde (bei 45 °C) der Dissoziationsgrad $\alpha = 0,128$ bestimmt. Der Gesamtdruck war 10.130 hPa. Berechnen Sie K_p .

- 1) Schema für die Gleichgewichtsanteile:

Reaktion	N_2O_4	2NO_2	
Anfang	n_0	0	
Gleichgewicht	$n_0 (1 - \alpha)$	$2 n_0 \alpha$	Gesamt $n_0 (1 + \alpha)$
Stoffmengenanteil	$(1-\alpha)/(1+\alpha)$	$2\alpha/(1+\alpha)$	

$$\begin{aligned} K_p &= p^2(\text{NO}_2) / p(\text{N}_2\text{O}_4) = 4 \alpha^2 / (1 + \alpha)^2 \cdot p^2 \cdot (1 + \alpha) / (1 - \alpha) \cdot p^{-1} = \\ &= 4 \alpha^2 / [(1 + \alpha) (1 - \alpha)] \cdot p = 4 \alpha^2 / (1 - \alpha^2) \cdot p = \\ &= 4 \cdot 0,128^2 / (1 - 0,128^2) \cdot 10.130 = 674,66 \approx \mathbf{675} \text{ (hPa)} \end{aligned}$$

- 2) Berechnen Sie die Zusammensetzung (Stoffmengenanteile), die man beim Erhitzen von Iodwasserstoff erhält. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2$ ist 0,0144 (bei der Temperatur dieses Versuchs).

- 2) Keine Änderung der Molekülzahl, also $K_p = K_c = K_x$.

Schema {x = Anteil an gebildetem Produkt}

Reaktion	2HI	I_2	H_2
Anfang	1	0	0
Gleichgewicht	$1 - 2 x$	x	x

{Bei "Anfang" wurde eine beliebige Startmenge an HI eingesetzt; für die Aufgabe sind nur relative Anteile wichtig; "1" erleichtert die nachfolgende Rechnung. }

Einsetzen in K_c

$$\begin{aligned} K_c &= c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) / c^2(\text{HI}) = x^2 / (1 - 2 x)^2 = [x / (1 - 2 x)]^2 \\ \sqrt{K_c} &= 0,12 = x / (1 - 2 x); 0,12 - 0,24 x = x; x = 0,12 / 1,24 = 0,09677 \\ \text{Stoffmengenanteile } \text{H}_2 &\mathbf{9,7\%}; \text{I}_2 \mathbf{9,7\%}; \text{HI } \mathbf{80,6\%}. \end{aligned}$$

- 3) Die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion $\text{A} + 3 \text{B} \rightleftharpoons 2 \text{C}$ sei $K_p = 100 \text{ (hPa}^2\text{)}$.

Welchen Zahlenwert hat K_p für

a) $2\text{C} \rightleftharpoons \text{A} + 3 \text{B}$ (links/rechts vertauscht)

b) $1/2 \text{A} + 3/2 \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ (andere stöchiometrische Koeffizienten)?

- 3) Originalgleichung: $K_p = p^2(\text{C}) / [p(\text{A}) p^3(\text{B})] = 100$

a) $K_p^{\text{I}} = [p(\text{A}) p^3(\text{B})] / p^2(\text{C}) = 1 / K_p = \mathbf{0,01}$

b) $K_p^{\text{II}} = p(\text{C}) / [p^{1/2}(\text{A}) p^{3/2}(\text{B})] = \sqrt{K_p} = \mathbf{10}$.

Der Ausdruck für K ist eindeutig auf die Form der Reaktionsgleichung bezogen!

- 4) Gegeben ist eine chemische Reaktion $\text{A} + 2 \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$. Alle drei Stoffe seien ideale Gase. Ausgehend von stöchiometrischen Mengen an A und B haben im Gleichgewicht 80% von A reagiert. Dabei stellt sich ein Gesamtdruck von 700 hPa ein. Berechnen Sie K_x und K_p .

4) Schema

Reaktion	A	2B	C	
Anfang	n_0	$2 n_0$	0	stöchiometrische Mengen!
Gleichgewicht	$n_0 - 0,8 n_0$	$2 n_0 - 1,6 n_0$	$0,8 n_0$	80% reagiert gesamt: $1,4 n_0$
Anteile	$\frac{0,2 n_0}{1,4 n_0} = \frac{0,2}{1,4}$	$\frac{0,4}{1,4}$	$\frac{0,8}{1,4}$	

$$K_x = x(C) / [x(A) x^2(B)] = 49$$

$$K_p = p(C) / [p(A) p^2(B)] = x(C) \cdot p / [x(A) \cdot p x^2(B) \cdot p] = K_x / p^2 = 0,0001 \text{ (hPa}^{-2}\text{)}.$$

5) Wie viel mol HI enthält die Gleichgewichtsmischung, wenn man von 6,2 mol H₂ und 8 mol I₂ ausgeht? Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion H₂ + I₂ ⇌ 2 HI ist (bei der entsprechenden Versuchstemperatur) 50,1.

5) Schema { x = Anteil an Produkt. Besser: Anteil des Stoffs auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung(!) }

Reaktion	H ₂	I ₂	2 HI	
Anfang	6,2	8	0	gesamt: 14,2
Gleichgewicht	6,2 - x	8 - x	2 x	gesamt: 14,2
Anteil	(6,2 - x)/14,2	(8 - x)/14,2	2 x/14,2	

Die Gesamtanzahl bleibt bei der Einstellung des Gleichgewichts erhalten, wie es auch die Reaktionsgleichung fordert.

$$K = K_x = x^2(\text{HI}) / [x(\text{H}_2) x(\text{I}_2)]$$

{ Verglichen mit dem Ausdruck in Aufgabe 2 sind Zähler und Nenner vertauscht, weil auch in der angeschriebenen Reaktionsgleichung linke und rechte Seite vertauscht sind! }

$$K = (2 x / 14,2)^2 / [(6,2-x)/14,2 \cdot (8-x)/14,2] = 4 x^2 / [(6,2-x) \cdot (8-x)] =$$

$$= 4 x^2 / [49,6 - 14,2 x + x^2]$$

$$4 x^2 = 49,6 K - 14,2 K x + K x^2 ; 4 x^2 = 2.484,96 - 711,42 x + 50,1 x^2$$

$$46,1 x^2 - 711,42 x + 2.484,96 = 0; x_{1,2} = 7,716 \pm 2,374$$

"+" ist physikalisch unmöglich; damit würden die Anteile von H₂ und I₂ negativ; "es kann nicht mehr an Stoff verschwinden als vorhanden ist!"

Damit (physikalische mögliche Lösung) x = 5,342

Menge an **HI** = 2 x = **10,684 mol**.

(H₂ 0,876; I₂ 2,658)

6) Verifizieren Sie, dass der Zusammenhang "angeschriebene Reaktionsgleichung / Zahlenwert für K_p" mit der thermodynamischen Definition $\Delta G^{\circ}_R = - RT \ln(K_p)$ übereinstimmt. (Verwenden Sie die Reaktion von Aufgabe 3)

- 6) Die Freie Standardenthalpie einer chemischen Reaktion ist die Differenz der Freien Standardenthalpien der Produkte und der Edukte. In einer "richtigen" Reaktionsgleichung stehen dabei die Produkte auf der rechten Seite.

$$\Delta G^{\circ}_R = \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \Delta G^{\circ}_i - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta G^{\circ}_i$$

$$\text{Original: } \Delta G^{\circ}_R = 2 \Delta G^{\circ}(\text{C}) - \Delta G^{\circ}(\text{A}) - 3 \Delta G^{\circ}(\text{B}) \quad [\text{Gl. 1}]$$

$$\text{a) } \Delta G^{\circ}_R^{(\text{I})} = \Delta G^{\circ}(\text{A}) + 3 \Delta G^{\circ}(\text{B}) - 2 \Delta G^{\circ}(\text{C}) \quad [\text{Gl. 2}]$$

$$\text{b) } \Delta G^{\circ}_R^{(\text{II})} = \Delta G^{\circ}(\text{C}) - 1/2 \Delta G^{\circ}(\text{A}) - 3/2 \Delta G^{\circ}(\text{B}) \quad [\text{Gl. 3}]$$

Vergleich Gl. 1 / Gl. 2

$$\Delta G^{\circ}_R^{(\text{I})} = - \Delta G^{\circ}_R; \text{ also } \ln(K_p^{\text{I}}) = - \ln(K_p) = + \ln(1 / K_p) \text{ und } K_p^{\text{I}} = 1 / K_p$$

Vergleich Gl. 1 / Gl. 3

$$\Delta G^{\circ}_R^{(\text{II})} = 1/2 \Delta G^{\circ}_R; \text{ also } \ln(K_p^{\text{II}}) = 1/2 \ln(K_p) = \ln(\sqrt{K_p}) \text{ und } K_p^{\text{II}} = \sqrt{K_p}$$

- 7) Verifizieren Sie, dass für eine bestimmte Reaktion K_p von der Schreibweise "(1): $\text{A} + 3 \text{B} \rightleftharpoons 2 \text{C}$ " bzw. "(2): $2\text{C} \rightleftharpoons \text{A} + 3 \text{B}$ " abhängt, aber messbare Größen (selbstverständlich) unabhängig von der Schreibweise der Reaktionsgleichung sind. Die Partialdrücke im Gleichgewicht sind $p(\text{A}) = 20$, $p(\text{B}) = 10$ und $K_p^{(1)} = 0,08$. (Alles mit entsprechenden Einheiten) Berechnen Sie $K_p^{(2)}$ und $p(\text{C})$ aus $K_p^{(1)}$ und $K_p^{(2)}$.

- 7) $K_p^{(2)} = 1 / K_p^{(1)} = 12,5$. (linke/rechte Seite vertauscht)

$$K_p^{(1)} = p^2(\text{C}) / [p(\text{A}) p^3(\text{B})]; \mathbf{p(\text{C}) = \{ 0,08 \cdot 20 \cdot 10^3 \}^{1/2} = 40}$$

$$K_p^{(2)} = [p(\text{A}) p^3(\text{B})] / p^2(\text{C}); \mathbf{p(\text{C}) = \{ 20 \cdot 10^3 / 12,5 \}^{1/2} = 40}$$

Die Gleichgewichtskonstante ist eine formale Größe, deren Zahlenwert sich mit der Zuordnung "Was sind Edukte, was sind Produkte" ändert. Messbare Größen, wie der Partialdruck eines Stoffs, haben einen eindeutigen Wert.

- 8) Gegeben ist eine chemische Reaktion $\text{AB}_2 \rightleftharpoons \text{A} + 2 \text{B}$. Alle drei Stoffe seien ideale Gase. Zu Beginn liegt nur AB_2 vor. Geben Sie K_p als Funktion des Dissoziationsgrad α an. α ist dabei als Quotient "verschwundene Stoffmenge Edukt / Anfangsmenge Edukt" definiert.

- 8) Schema

Reaktion	AB_2	A	2B	
Anfang	n_0	0	0	
Gleichgewicht	$n_0 - \alpha n_0$	αn_0	$2 \alpha n_0$	gesamt: $n_0 (1 + 2 \alpha)$
Anteile x	$\frac{1 - \alpha}{1 + 2 \alpha}$	$\frac{\alpha}{1 + 2 \alpha}$	$\frac{2 \alpha}{1 + 2 \alpha}$	

Partialdrücke $p_i = x_i \cdot p$

$$K_p = p(\text{A}) p^2(\text{B}) / p(\text{AB}_2) = 4 \alpha^3 / [(1 - \alpha) (1 + 2 \alpha)] \cdot p^2.$$

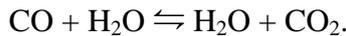
- 9) PCl_5 dissoziiert bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ teilweise in PCl_3 und Cl_2 . $0,1 \text{ mol } \text{PCl}_5$ werden in einen Behälter mit dem Volumen 3 dm^3 eingebracht, der bereits Cl_2 mit einem Druck 100 hPa enthält. Im Gleichgewicht wurde ein Dissoziationsgrad (verschwundene Stoffmenge PCl_5 / Anfangsmenge PCl_5) $\alpha = 0,574$ bestimmt. Berechnen Sie den Gesamtdruck der Gleichgewichtsmischung; alle Stoffe seien bei der Versuchstemperatur ideale Gase.

9) Schema für $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

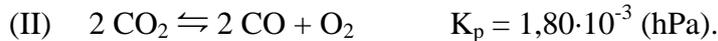
Reaktion	PCl_5	PCl_3	Cl_2	
Anfang	0,1	0	n_0	n_0 so, dass $p = 100$
Gleichgewicht	$0,1 - 0,1 \alpha$	$0,1 \alpha$	$n_0 + 0,1 \alpha$	gesamt: $0,1 + 0,1 \alpha + n_0$

Mit $p V = n R T$: Gesamtdruck = $(0,1 + 0,1 \alpha + n_0) RT/V = 0,1 + 0,1 \alpha + n_0 RT/V$
 Der letzte Term ist schon bekannt: 100 hPa.
 $0,1 (1+\alpha) RT/V = 0,1574 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 523,15 \text{ K} / 0,003 \text{ m}^3 =$
 $= 228.202 \text{ Pa} = 2.282 \text{ hPa} \{ \text{J} / \text{m}^3 = \text{N m} / \text{m}^3 = \text{N} / \text{m}^2 = \text{Pa} \}$
 Gesamtdruck: $p = \mathbf{2.382}$ hPa.

10) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_p der Reaktion



Bei der gegebenen Temperatur sind folgende Gleichgewichtskonstanten bekannt:



10) $K_p^{(I)} = p^2(\text{H}_2) p(\text{O}_2) / p^2(\text{H}_2\text{O})$ und $K_p^{(II)} = p^2(\text{CO}) p(\text{O}_2) / p^2(\text{CO}_2)$

Der Partialdruck des Sauerstoffs kann aus beiden Gleichgewichten eliminiert werden; er muss in der Gesamtreaktion gleich sein. {Formal bildet H_2O in (I) O_2 ; dieses reagiert in der Umkehrung von (II) mit CO zum Produkt CO_2 . }

$$p(\text{O}_2) = K_p^{(I)} p^2(\text{H}_2\text{O}) / p^2(\text{H}_2) = K_p^{(II)} p^2(\text{CO}_2) / p^2(\text{CO})$$

$$\text{Also: } K_p^{(I)} p^2(\text{H}_2\text{O}) p^2(\text{CO}) = K_p^{(II)} p^2(\text{CO}_2) p^2(\text{H}_2)$$

$$[p^2(\text{CO}_2) p^2(\text{H}_2)] / [p^2(\text{H}_2\text{O}) p^2(\text{CO})] = K_p^{(I)} / K_p^{(II)}$$

$$\text{Damit: } K_p = [K_p^{(I)} / K_p^{(II)}]^{1/2} = [p(\text{CO}_2) p(\text{H}_2)] / [p(\text{H}_2\text{O}) p(\text{CO})];$$

$$\text{Das ist die gesuchte Gleichgewichtskonstante; } K_p = [9,24 \cdot 10^{-5} / 1,80 \cdot 10^{-3}]^{1/2} = \mathbf{0,227}.$$