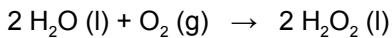
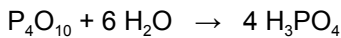
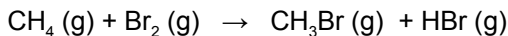
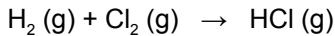


Übungsaufgaben Chemisches Gleichgewicht

1. Die Freie Enthalpie

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S$ gibt Auskunft darüber, ob eine chemische Reaktion grundsätzlich freiwillig abläuft ($\Delta_R G < 0$, exergonisch) oder nicht ($\Delta_R G > 0$, endergonisch). Diese thermodynamische Aussage („freiwillig oder nicht freiwillig“) ist nur in einem grundsätzlichen Sinn zu verstehen; aus kinetischen Gründen kann immer noch Aktivierungsenergie nötig sein, um die Reaktion tatsächlich zu starten.

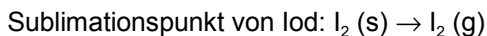
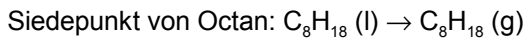
a) Laufen die folgenden Reaktionen, bei $T = 25^\circ\text{C}$ freiwillig ab? Für diese Temperatur sind die $\Delta_B G$ -Werte direkt tabelliert.



b) Ermitteln Sie für Reaktionen aus Teil (a), in welchem Temperaturbereich sie freiwillig ablaufen. Bestimmen Sie hierfür zunächst $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$.

2. Phasenumwandlungen

Schätzen Sie für die folgenden Phasenumwandlungsreaktionen aus der freien Enthalpie $\Delta_R G$ ab, bei welcher Temperatur die betreffende Umwandlung stattfindet, d.h. Schmelz-, Siede- oder Sublimationstemperatur. Verwenden Sie als Ansatz die Bedingung $\Delta_R G = 0$.



3. Das SO_2/SO_3 -Gleichgewicht

In Gegenwart von Sauerstoff kann Schwefeldioxid SO_2 zu Schwefeltrioxid SO_3 reagieren. Dabei stellt sich in der Gasphase das folgende Gleichgewicht ein:



a) Ermitteln Sie die Gleichgewichtskonstante K_C für Temperaturen 800 K bis 1800 K (z.B. in Schritten von 200 K) und geben Sie den Verlauf von $\ln K_C$ als Funktion von T grafisch in einem Diagramm an. Nutzen Sie dafür die Beziehung:

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln K = -\frac{\Delta_R G}{RT}$$

Hinweis: Wenn Sie K_C ermitteln, stellen Sie fest, dass es sehr unhandlich wäre, die Werte von K_C in ein Diagramm einzuzeichnen. Daher verwendet man besser den natürlichen Logarithmus $\ln K_C$.

b) Bei welcher Temperatur ist das Gleichgewicht „ausbalanciert“, d.h. $K_C = 1$? Welchen Wert nimmt dann die Gleichgewichtskonstante der Partialdrücke K_P an?

c) Diskutieren Sie, wie Sie die Lage des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte oder Edukte durch die Wahl der äußeren Parameter (Temperatur, Druck, Partialdrücke) beeinflussen können.

Übungsaufgaben Chemisches Gleichgewicht

4. Löslichkeitsgleichgewicht: Umrechnung von Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Schätzen Sie für die folgenden Salze die Löslichkeit L (in g/Liter) bzw. das Löslichkeitsprodukt K_L aus dem gegebenen Wert ab.

Calciumfluorid, CaF_2	$K_L = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$
Silberfluorid, AgF	$L = 575 \text{ g/l}$
Blei(II)bromid, PbBr_2	$K_L = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}^3/\text{l}^3$
Blei(II)fluorid, PbF_2	$L = 0,50 \text{ g/l}$

5. Fällung von Halogeniden

Eine Mineralwasserprobe enthält die Anionen der Halogenide (Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid). Die Halogenid-Konzentrationen liegen in einer Größenordnung von 10 mmol/l und sollen einzeln durch Fällung bestimmt werden. Als Kationen für die Fällung stehen Ag^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} und Tl^+ in wässriger Lösung bereit.

a) Ermitteln Sie aus den folgenden $\text{p}K_L$ -Werten, bei welcher Kationenkonzentration die Fällung der jeweiligen Salze gerade einsetzt, wenn man von einer Anionenkonzentration von 10 mmol/l ausgeht. In der Praxis wären jeweils die Kationen für die Fällung geeignet, bei denen eine Kationenkonzentration von 0,01 mol/l zur Ausfällung führt.

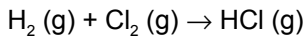
p K_L -Werte				
	Ag	Pb	Ca	Tl
Fluorid	-1,3	7,5	10,5	gut löslich
Chlorid	9,8	4,7	gut löslich	3,7
Bromid	12,2	5,2	gut löslich	5,4
Iodid	15,8	8,1	gut löslich	7,3

b) In welchen Restkonzentrationen liegen die Halogenid-Ionen vor, wenn man die Kationenkonzentrationen jeweils auf 0,1 mol/l eingestellt hat? In der Praxis kann man von einer vollständigen Fällung sprechen, wenn die Restkonzentration der Anionen nach der Fällung unter 1% der Ausgangskonzentration liegt.

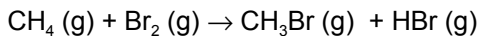
Lösungen Chemisches Gleichgewicht

1. Die Freie Enthalpie

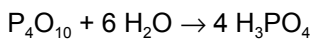
a) & b)



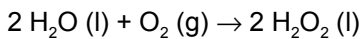
$$\Delta_{\text{R}}G = -190 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{R}}G < 0 \text{ für alle } T$$



$$\Delta_{\text{R}}G = -32 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{R}}G < 0 \text{ für alle } T$$



$$\Delta_{\text{R}}G = -331 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{R}}G < 0 \text{ für } T < 1866 \text{ K}$$



$$\Delta_{\text{R}}G = 234 \text{ kJ/mol}; \Delta_{\text{R}}G > 0 \text{ für alle } T$$

2. Phasenumwandlungen

$$\text{Siedepunkt von Benzol: } \text{C}_6\text{H}_6(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g}) \quad T = 354,2 \text{ K} \quad (\text{tatsächlich } T = 353,2 \text{ K})$$

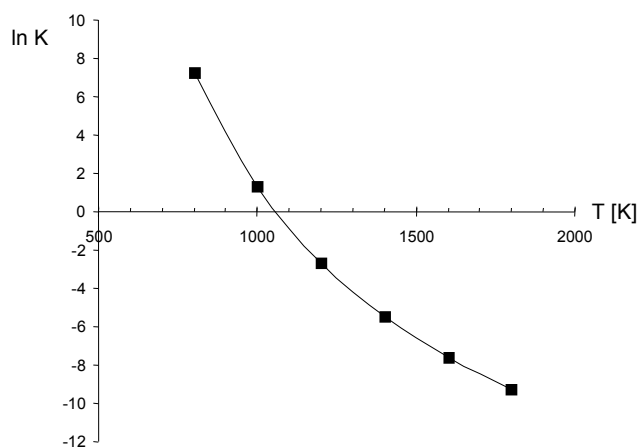
$$\text{Siedepunkt von Octan: } \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18}(\text{g}) \quad T = 396,2 \text{ K} \quad (\text{tatsächlich } T = 399 \text{ K})$$

$$\text{Sublimationspunkt von Iod: } \text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g}) \quad T = 427,6 \text{ K} \quad (\text{tatsächlich } T = 456 \text{ K})$$

3. Das SO_2/SO_3 -Gleichgewicht

a)

T [K]	298	800	1000	1200	1400	1600	1800
$\Delta_{\text{R}}G$ [kJ/mol]	-142,274	-48,4	-11	26,4	63,8	101,2	138,6
K	8,69E+24	1,45E+03	3,75E+00	7,09E-02	4,16E-03	4,97E-04	9,50E-05
ln K	57,4	7,3	1,3	-2,6	-5,5	-7,6	-9,3



b) $T = 1058,8 \text{ K}$. $K_{\text{P}} = K_{\text{C}} / RT$

c) Temperatur: Je höher T, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte, denn $K < 1$ bedeutet, dass die Edukte im Übergewicht sind. Je kleiner K wird, desto stärker liegen die Edukte vor (siehe auch Diagramm aus Teil a).

Druck: Je höher der Druck, desto schwieriger wird es für die Teilchen, Raum für Bewegung zu finden. Das Gleichgewicht reagiert darauf, indem es versucht, die Teilchenzahl möglichst zu verringern, so dass der Platzbedarf möglichst gering wird. Die kleinere Teilchenzahl ist auf der Seite des Produkts SO_3 erreicht, weil dort nur noch zwei Moleküle vorliegen, während es auf der Eduktseite drei sind. Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht also zum SO_3 .

Partialdrücke: Zugabe von SO_2 oder O_2 verschiebt das Gleichgewicht genauso auf die Seite von SO_3 , wie das Entfernen von SO_3 aus der Reaktionsmischung. Umgekehrt würde SO_3 stärker in SO_2 und O_2 zerfallen, wenn man SO_2 oder O_2 entzieht bzw. SO_3 zuführt.

Lösungen Chemisches Gleichgewicht

4. Löslichkeitsgleichgewicht: Umrechnung von Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Salz	Kationen : Anionen		Löslichkeit [g/l]	Molmasse [g/mol]	pK _L	K _L
AgF	1	1	575	126,9	-1,3	2,1E+01
PbF ₂	1	2	0,5	245,2	7,5	3,4E-08
PbBr ₂	1	2	4,34	367	5,2	6,6E-06
CaF ₂	1	2	0,0168	78	10,4	4,0E-11

5. Fällung von Halogeniden

a)

	Ag	Pb	Ca	TI
Fluorid	2,0E+03	3,2E-04	3,5E-07	-
Chlorid	1,6E-08	2,0E-01	-	1,9E-02
Bromid	6,3E-11	6,3E-02	-	3,7E-04
Iodid	1,6E-14	7,9E-05	-	5,5E-06

b)

	Ag	Pb	Ca	TI
Fluorid	2,0E+02	5,6E-04	1,9E-05	-
Chlorid	1,6E-09	1,4E-02	-	1,9E-03
Bromid	6,3E-12	7,9E-03	-	3,7E-05
Iodid	1,6E-15	2,8E-04	-	5,5E-07