

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}$$

$$G_{B,n}^\ominus - G_{A,n}^\ominus$$

VII. 1 Gleichgewichtskonstante

Gleichgewicht: $\Delta_R G = 0$

$$0 = \Delta_R G^\ominus + RT \cdot \ln \frac{p_B}{p_A}$$

$$K = \frac{p_B}{p_A}$$

Gleichgewichtskonstante

($p_{A,B}$: Partialdrücke der Mischung)

→ K gibt Zusammensetzung der Mischung an

im Gleichgewicht:

$$RT \cdot \ln K = -\Delta_R G^\ominus$$

K steht (bei einer bestimmten Temperatur!)
in festem Verhältnis zu $\Delta_R G^\ominus$

bei bekannten $\Delta_r G^\circ \rightarrow K$ berechnen



Verhältnis der Partialdrücke im Gleichgewicht

allg. Reaktion: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$K = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Stöchiometrische Faktoren: a, b, c, d



$\nu_a, \nu_b, \nu_c, \nu_d, \dots$

($\nu_j < 0$ für Ausgangsstoffe,
 $\nu_j > 0$ für Produkte)

Substanzen: A, B, C, D



Reaktionsgleichung: $0 = \sum_j \nu_j \downarrow$



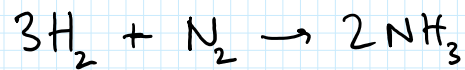
$$K = \prod_j p_j^{\nu_j}$$

$$K = \prod_j P_j^{\nu_j}$$

$$\left(\prod_j x_j = x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \dots \right)$$

K ist dimensionslos!

Bsp.: Ammoniak-Synthese



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

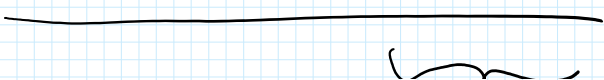
$$[K] \stackrel{?}{=} \frac{1}{\text{Pa}^2}$$

$$\left. \begin{aligned} P_A &= \frac{P_A}{P_A^\ominus} \\ P_B &= \frac{P_B}{P_B^\ominus} \end{aligned} \right\} \text{dimensionslos}$$

Konzentration: $c_j = \frac{n_j}{V}$ $[c_j] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$

$$P_j = \frac{n_j}{V} RT \longrightarrow P_j = c_j RT$$

$$\Rightarrow K = (RT)^{\sum \nu_j} \cdot \prod_j c_j^{\nu_j}$$



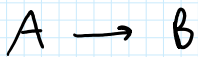
$$K_c$$

$$\text{für } aA + bB \rightarrow cC + dD : K_c = \frac{C_c^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}$$

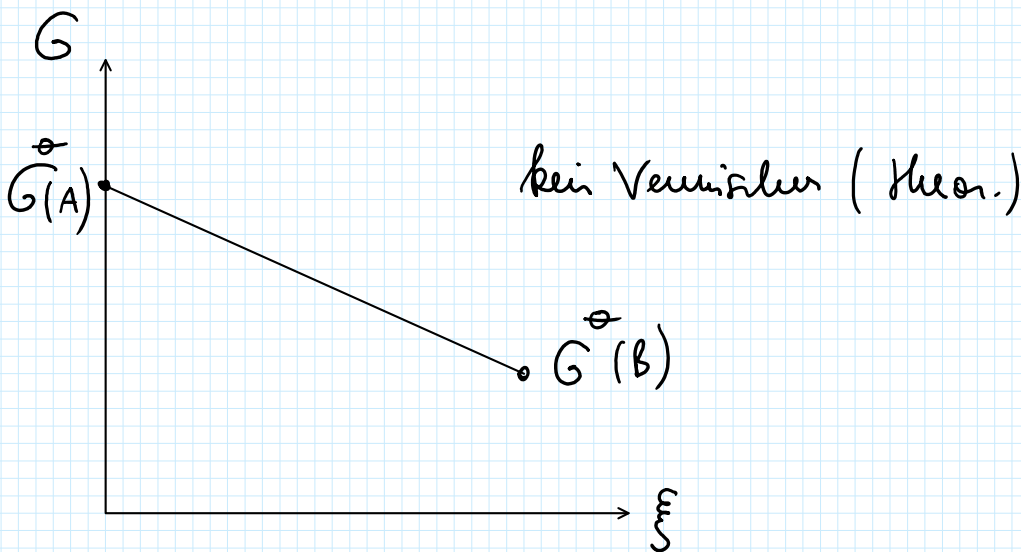
↓

K_c ist nicht dimensionslos (i. allg.)

Gleichgewicht kein Mischen



freie Enthalpien unter Standardbedingungen sind i. allg. unterschiedlich: $G^\circ(A) \neq G^\circ(B)$



Vermischen: es entsteht ein Beitrag zur freien Enthalpie

getrennte Komponenten: $G = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$

nach Vermischen: $G' = n_A \mu_A + n_B \mu_B$

$$G' = n_A (\mu_A^* + RT \cdot \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \cdot \ln x_B)$$

freie Mischungsenthalpie = $\Delta_R G (\text{Mischen}) = G' - G$

freie Mischungsenthalpie = $\Delta_R G (\text{Mischen}) = G' - G$

$$\Delta_R G (\text{Mischen}) = n_A (RT \cdot \ln x_A) + n_B (RT \cdot \ln x_B)$$

$$n_A = x_A n$$

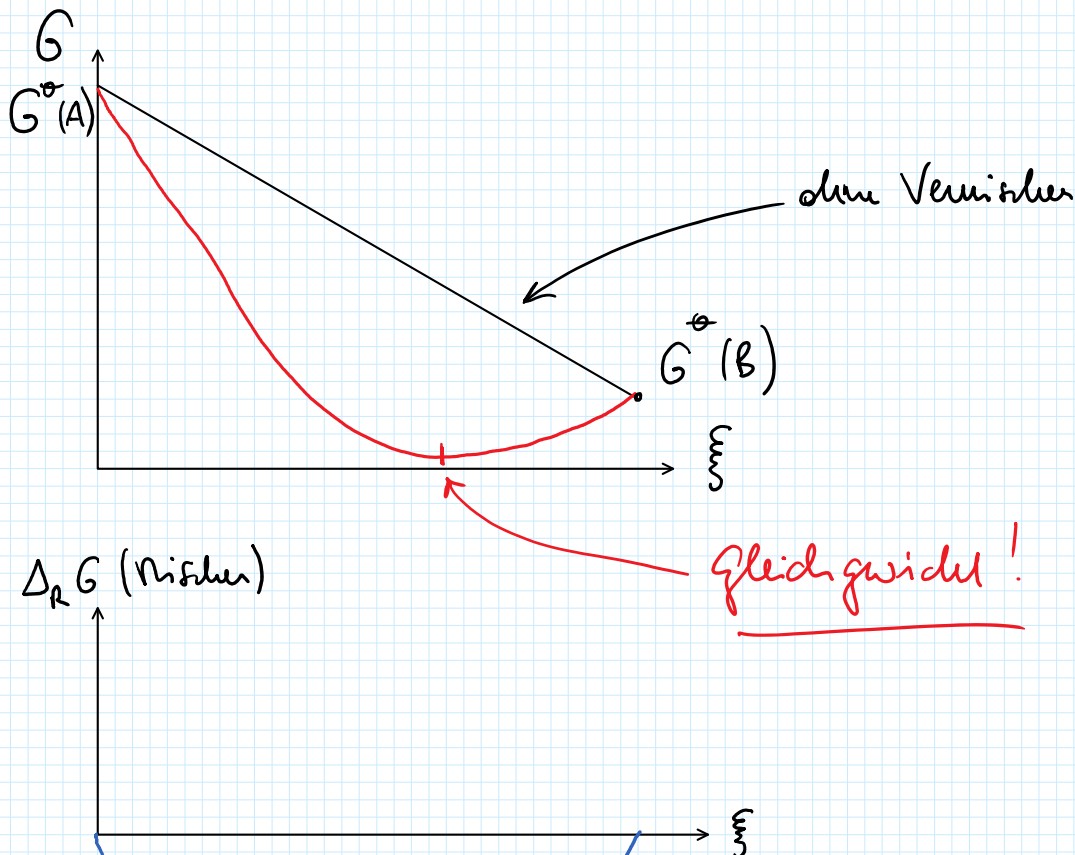
$$n_B = x_B n$$

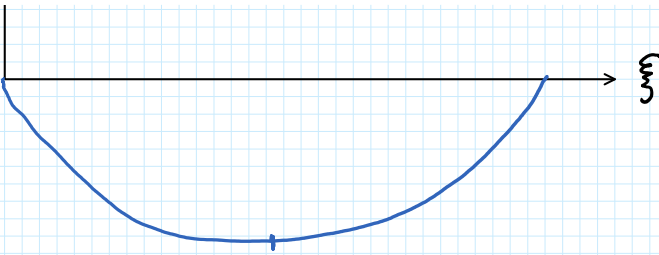
$$\Delta_R G (\text{Mischen}) = nRT (x_A \cdot \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$x_A = 0 \Rightarrow x_B = 1 \rightarrow \ln 1 = 0 \Rightarrow \Delta_R G (\text{Mischen}) = 0$$

$$\text{bei } x_A = 0 \\ x_B = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} 0 < x_A < 1 \\ 0 < x_B < 1 \end{array} \right\} \Delta_R G (\text{Mischen}) < 0$$

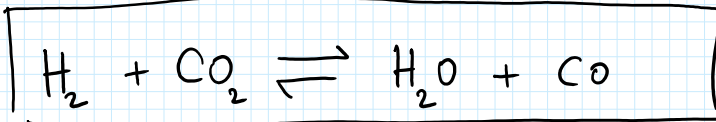




VII. 2 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

1900 Heter/Nerd

→ Lage des chem. Gleichgewichts für verschiedene Anfangsbedingungen



Stoffmengen [mol] (gesamt 1 mol)

in Gleichgewicht

	zu Beginn		in Gleichgewicht			
	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	CO ₂
Reisung I	0,899	0,101	0,094	0,094	0,805	0,0069
Reisung II	0,297	0,703	0,228	0,228	0,069	0,475

$$K(\text{I}) = 1,59$$

$$K(\text{II}) = 1,59$$

(p und T sind konstant)



$$\Delta_R G^\ominus = -RT \cdot \ln K$$

nie Substanz

VII. 3 Einfluss des Drucks und der Temperatur

Einfluss von p

K hängt von $\Delta_R G^\ominus$ ab ($T = \text{const}$)

→ K hängt nicht von Druck ab!

$$\left(\frac{\partial K}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (p = p_A + p_B + p_c + \dots)$$

$$K = \frac{p_c^c p_d^d}{p_A^a p_B^b} \quad \text{ist druckunabhängig}$$

(aber auch die Konzentration ??)
(im Gleichgewicht)

Gedankenexperiment: $A \rightleftharpoons 2B$

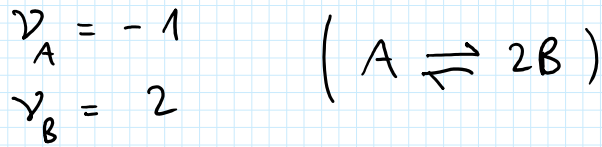
1) links Gas einlassen → $p_{A,B}$ ändern sich nicht

↓
K ändert sich nicht

↑
 $c_{A,B}$ ändern sich nicht

2) Volumen V_0 wird verkleinert (Kompression)

$\Rightarrow K$ bleibt konstant (unabhängig von p)



$$K = \frac{\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^2}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)} \rightarrow K = \frac{p_B^2}{p_A} \cdot \frac{1}{p^\ominus} \stackrel{!}{=} \text{const}$$

p_A muss (bei Kompression)
stärker steigen als p_B
damit $K = \text{const}$!

n_A steigt
 n_B sinkt

Gleichgewicht verschiebt
sich zu A!

(das System verändert sich so dass die Druckänderung
bei Kompression minimal wird)

"Prinzip des kleinsten Zwangs"
Prinzip von Le Chatelier:

Wenn man ... in Gleichgewicht eine Änderung aus...

Übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, dann reagiert das System so, dass die Wirkung der Störung möglichst gering ist.

Abhängigkeit von T

endotherme Reaktion: Gleichgewicht verschiebt sich in der
Produkten (endotherme Reaktion wird
begünstigt)

exotherme Reaktion: Gleichgewicht verschiebt sich in der
Ausgangsstoffen

... bei Temperaturerhöhung!

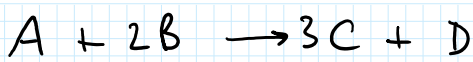
Temperaturabnahme: begünstigt die exotherme Reaktion

Temperaturzunahme: — " — endotherme — " —

VIII. Reaktionsrichtung

VIII.1 Geschwindigkeit chem. Reaktionen





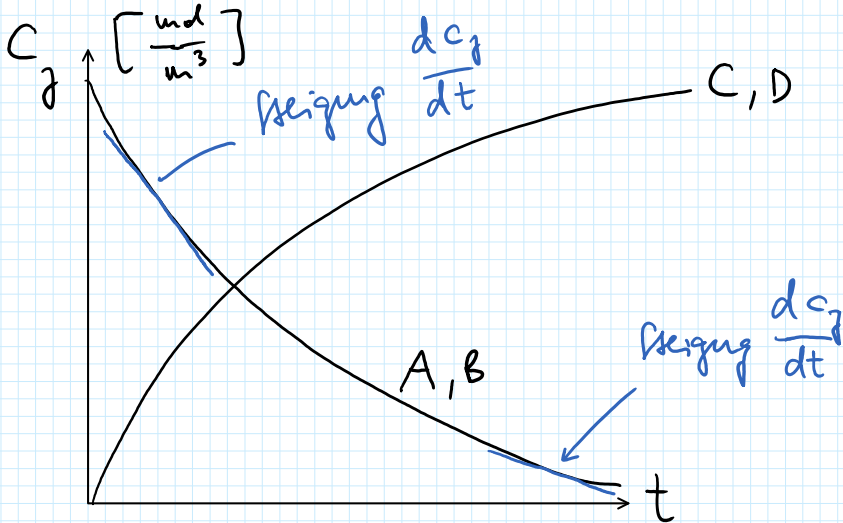
$$c_{A,B,C,D}(t) = ?$$

$$\frac{dc_A}{dt}, \frac{dc_B}{dt} < 0$$

$$\frac{dc_C}{dt}, \frac{dc_D}{dt} > 0$$

$$\frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dc_C}{dt} = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dc_B}{dt}$$

Geschwindigkeiten $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}} \right]$



$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

Reaktionsgeschwindigkeit

(ξ = Stoffzahl, V = Volumen)

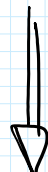
$$[v] = \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{s}}$$

$$dn_j = \nu_j d\xi$$

Stöchi. Faktor

$$v = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt}$$

$$c_j = \frac{n_j}{V} \quad (\text{molare Konzentration, Molalität})$$





$$v = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_j}{dt}$$

Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{\nu_C} \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{\nu_D} \frac{dc_D}{dt}$$

- $v \sim c$ für Ausgangsstoff

$$-\frac{dc}{dt} \sim c$$

$$-\frac{dc}{dt} = k c$$

Geschwindigkeitsgesetz

Geschwindigkeitskonstante (s^{-1} für diesen Fall)

→ Einheit hängt von der Reaktionsordnung ab

Differentialgleichung erster Ordnung

$$-\frac{1}{c} dc = k dt$$

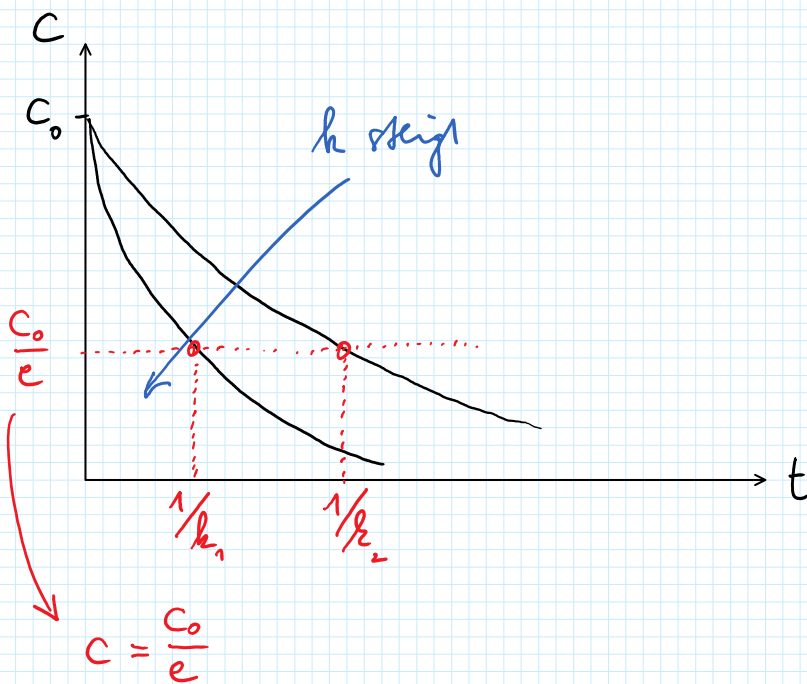
$$-\ln c = kt + c_0$$

$$\ln c - \ln c_0 = -kt$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

$$\frac{c}{c_0} = e^{-kt}$$

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-kt}$$



$$c = c_0 \cdot e^{-1} \implies -kt = -1$$

$$t = \frac{1}{k}$$

auch: $v = k \cdot c_A \cdot c_B$

"kinetische Experimente":

$c_f(t)$ während der Reaktion in Echtzeit

Man misst Parameter die mit c_f in Zusammenhang stehen:

- Brechungsindex
- Absorption
- V -/ p -Änderungen
- Dielektrizitätskonstante

