

# 4 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

Chemische Reaktionen können unterschiedlich schnell ablaufen. Die Verdauung der Nahrung im Körper verläuft langsam, eine Explosion sehr schnell.

Viele chemische Reaktionen laufen nicht vollständig ab. Alle an solchen Reaktionen beteiligten Stoffe liegen nebeneinander in einem stabilen Zustand vor.



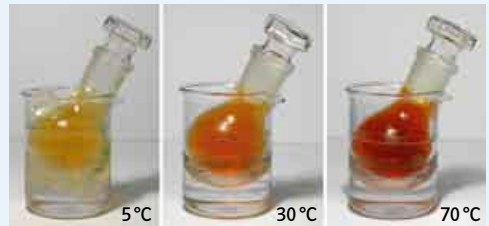
Ein Airbag muss sich innerhalb von 100 Millisekunden füllen. Das Rosten von Eisen hingegen ist ein langsamer Prozess.

Katalysatoren verringern die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion und erhöhen damit die Reaktionsgeschwindigkeit. Enzyme sind Katalysatoren, die den Stoffwechsel der Lebewesen ermöglichen.



In der Chemie gibt es sehr viele umkehrbare Reaktionen, die einen Gleichgewichtszustand erreichen. Die Konzentrationen der beteiligten Stoffe im chemischen Gleichgewicht sind temperaturabhängig.

Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Beherrschung dieses Gleichgewichts nach einem Verfahren von 1913 ermöglicht bis heute die Herstellung von Düngemitteln. Dies ist ein wichtiger Beitrag zur Sicherung der Ernteerträge.



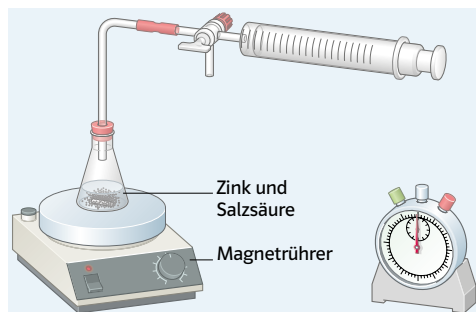
# 4.1 Die Geschwindigkeit von Reaktionen

Reaktion	Temp. in °C	Halbwertszeit
(1) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	25	$6,7 \cdot 10^{-11} \text{ s}$
(2) $2 \text{ I} \rightarrow \text{I}_2$	23	$1,4 \cdot 10^{-9} \text{ s}$
(3) $2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$	727	0,9 s
(4) $2 \text{ NO}_2 \rightarrow 2 \text{ NO} + \text{O}_2$	300	18,5 s
(5) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20	9,2 min
(6) Cyclopropan $\rightarrow$ Propen	500	16,6 min
(7) $2 \text{ N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{ NO}_2 + \text{O}_2$	25	6,1 h
(8) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$	25	9,9 h
(9) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	17	3,7 h
(10) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{ HI}$	227	269 d
	327	6,3 h
	427	2,6 min
	527	3,8 s

**B1** Halbwertszeiten einiger chemischer Reaktionen (Anfangskonzentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ )

Chemische Reaktionen können unterschiedlich schnell verlaufen. Während sich die Geschwindigkeit eines bewegten Körpers aus Weg und Zeit bestimmen lässt, müssen bei chemischen Reaktionen neben der Zeit andere Größen herangezogen werden.

**Schnelle und langsame Reaktionen.** Die Reaktion von Carbonat- mit Calciumionen verläuft so schnell, dass man die Zeit zwischen Beginn und Ende der Reaktion mit einfachen Mitteln nicht messen kann [V1a]. Die Reaktion von Phenolphthalein mit Natronlauge verläuft dagegen langsam [V1b]. Mit dem Zeitpunkt



**B2** Reaktion von Zink mit Salzsäure, Versuchsaufbau

der mit dem Auge beobachtbaren Entfärbung ist die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen. Um die Geschwindigkeit langsamer Reaktionen erfassen zu können, ist es zweckmäßig, die Zeit bis zur Bildung einer bestimmbareren Stoffportion heranzuziehen. Zum Vergleich von Reaktionen wird dazu häufig die Zeit genommen, in der die Hälfte der Stoffportionen reagiert hat, die **Halbwertszeit von Reaktionen** [B1].

**Der zeitliche Verlauf einer Reaktion.** Reagiert verdünnte Salzsäure mit Zinkpulver [V2, B2], lässt sich der Reaktionsfortschritt am Volumen des entstehenden Wasserstoffs verfolgen. In B3 ist das Volumen des gebildeten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Reaktionszeit dargestellt. Die zunächst starke Volumenzunahme wird im Verlauf der Reaktion immer geringer, d. h., für gleiche Zeitintervalle  $\Delta t$  wird die zugehörige Volumenzunahme  $\Delta V$  immer kleiner. Der Quotient aus  $\Delta V$  und  $\Delta t$  kann zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden. Da bei dieser Reaktion der Volumenzunahme des Wasserstoffs eine Abnahme der Oxoniumionenkonzentration  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  entspricht, kann auch deren zeitliche Veränderung zur Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen [B3]. Sowohl  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  als auch die Konzentrationsabnahme  $\Delta c$  lassen sich aus den Versuchsdaten berechnen [B4]. Da bei diesem Beispiel die Konzentration der Oxoniumionen im Verlauf der Reaktion abnimmt, besitzt  $\Delta c = c(t_2) - c(t_1)$  ein negatives Vorzeichen. Anstelle der Abnahme der Oxoniumionenkonzentration kann man auch die Zunahme der Zinkionenkonzentration verfolgen. Allgemein wird man bei einer Reaktion dasjenige Edukt oder Produkt zur Messung heranziehen, das sich am einfachsten quantitativ bestimmen lässt.

**Reaktionsgeschwindigkeit.** Verfolgt man z. B. die Konzentration eines sich bildenden Stoffes [B3], so kann man die *mittlere Reaktionsgeschwindigkeit*  $\bar{v}$  im Zeitintervall  $\Delta t = t_2 - t_1$  angeben durch:

$$\bar{v} = \frac{c(t_2) - c(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Die auf diese Weise ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Mittelwert, dessen Größe von der gewählten Zeitspanne  $\Delta t$  abhängt. Wird die Konzentrationsabnahme eines reagierenden Stoffes bestimmt, so ist  $\Delta c$  negativ. Damit die Geschwindigkeit einen positiven Wert annimmt, wird in diesem Fall definiert:

$$\bar{v} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

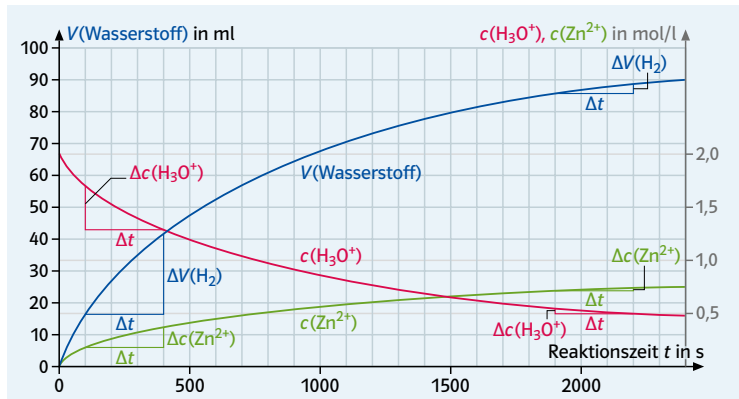
Häufig interessiert nicht die über eine bestimmte Zeitspanne gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit, sondern die *momentane Geschwindigkeit* zu einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion. Dazu müsste das Zeitintervall  $\Delta t$  beliebig klein gewählt werden, was mathematisch durch die Gleichung

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{dc}{dt}$$

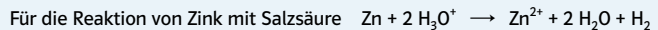
ausgedrückt wird. Grafisch bedeutet dies den Übergang von der Steigung der Sekante zwischen zwei Kurvenpunkten zu der Steigung der Tangente in einem Punkt der Kurve [B5]. Auf diese Art kann zu jedem Zeitpunkt  $t$  eine Geschwindigkeit  $v(t)$  angegeben werden, die nicht von der willkürlichen Größe eines gewählten Zeitintervalls abhängt.

**V1** a) Geben Sie zu einer Lösung von Natriumcarbonat einige Tropfen Calciumchloridlösung.  
 b) Geben Sie zu Natronlauge ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) einige Tropfen Phenolphthaleinlösung.

**V2** Geben Sie in eine Apparatur nach B2 bei offenem Dreiweghahn 5 ml Salzsäure ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ). Starten Sie den Magnetrührer und geben Sie 2 g Zinkpulver zu, verschließen Sie schnell den Kolben, verbinden Sie ihn über den Dreiweghahn mit dem Kolbenprober und starten Sie die Uhr. Bestimmen Sie das Wasserstoffvolumen in Abhängigkeit von der Zeit. Berechnen Sie daraus  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $c(\text{Zn}^{2+})$  zu den jeweiligen Zeitpunkten [B4] und zeichnen Sie die drei Größen in ein Schaubild.



**B3** Volumen- bzw. Konzentrations-Zeit-Diagramm der Reaktion von Zink mit Salzsäure



ergibt sich:  $\Delta n(\text{H}_3\text{O}^+) = -2 \Delta n(\text{H}_2) = -2 \frac{\Delta V(\text{Wasserstoff})}{V_m(\text{H}_2)}$

und damit folgende Konzentrationsänderung  $\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)$ :

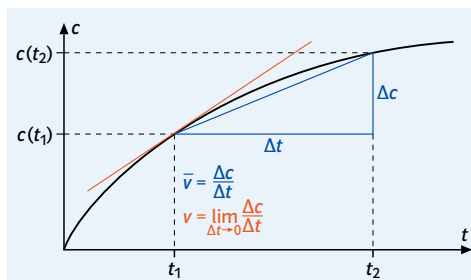
$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{\Delta n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V(\text{Salzsäure})} = -2 \frac{\Delta V(\text{Wasserstoff})}{V_m(\text{H}_2) \cdot V(\text{Salzsäure})}$$

Die Konzentration  $c_t(\text{H}_3\text{O}^+)$  zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  lässt sich mithilfe der Ausgangskonzentration  $c_0(\text{H}_3\text{O}^+)$  berechnen:

$$c_t(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Aus  $\Delta n(\text{Zn}^{2+}) = \Delta n(\text{H}_2)$  erhält man:  $c_t(\text{Zn}^{2+}) = \frac{V_t(\text{Wasserstoff})}{V_m(\text{H}_2) \cdot V(\text{Salzsäure})}$

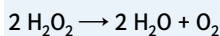
**B4** Berechnung von  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $c(\text{Zn}^{2+})$  aus  $V(\text{Wasserstoff})$  bei der Reaktion von Zink mit Salzsäure



**B5** Mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  im Zeitabschnitt  $\Delta t$  und momentane Geschwindigkeit  $v$  im Zeitpunkt  $t_0$

## 4.2 Praktikum Geschwindigkeit von Reaktionen

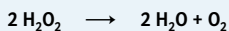
Um die Geschwindigkeiten von Reaktionen zu vergleichen, kann man z. B. die Zeit messen, bis sich eine bestimmte Portion eines Stoffes umgesetzt hat. Verfolgt man den zeitlichen Verlauf der Messwerte einer Größe, so lässt sich die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Geeignete Größen sind das *Volumen* [V1], die *elektrische Leitfähigkeit*, die *Farbintensität* und der *pH-Wert* [V2].



### B1 Zersetzung von Wasserstoffperoxid

**V1 Zersetzung von Wasserstoffperoxid Grundlagen:** In einer wässrigen, bei Zimmer-temperatur beständigen Lösung des Wasserstoffperoxids zersetzt sich dieses bei höherer Temperatur langsam [B1]. Schon durch Spuren von Verunreinigungen unterschiedlichster Art kommt es dazu. Versetzt man verdünnte Wasserstoffperoxidlösung mit Kaliumiodid, lässt sich der Zerfall durch Messung des zunehmenden Sauerstoffvolumens in einer geeigneten Zeitspanne untersuchen. **Geräte und Chemikalien:** Erlenmeyerkolben (100 ml), Gummistopfen mit Loch, Glasrohr, Schlauchstück, Kolbenprober mit Dreiwegehahn, Messzylinder (25 ml), Pipette (10 ml), Pipettierhilfe, Magnetrührer, Stoppuhr, Wasserstoffperoxidlösung ( $w = 3\%$ ), Kaliumiodidlösung (gesättigt), dest. Wasser. **Durchführung:** Bauen Sie die Apparatur wie in Kap. 2.1, B2 zusammen. Geben Sie mit der Pipette 8 ml Wasserstoffperoxidlösung in den Messzylinder, verdünnen Sie mit Wasser auf 24 ml und gießen Sie die Lösung in den Kolben. Fügen Sie 1 ml Kaliumiodidlösung zu und verschließen Sie den Kolben bei zunächst nach außen geöffnetem Dreiwegehahn. Starten Sie den Magnetrührer. Lassen Sie das entstehende Gas durch Drehen des Hahns in

Für den Zerfall des Wasserstoffperoxids folgt aus der Reaktionsgleichung



$$\Delta n(\text{H}_2\text{O}_2) = -2 \Delta n(\text{O}_2) = -2 \frac{\Delta V(\text{Sauerstoff})}{V_m(\text{O}_2)}$$

$$\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2) = -2 \frac{\Delta V(\text{Sauerstoff})}{V_m(\text{O}_2) \cdot V(\text{Lösung})}$$

Für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit  $\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$  im Zeitintervall  $\Delta t$  gilt

$$\text{demnach: } \bar{v} = 2 \frac{\Delta V(\text{Sauerstoff})}{V_m(\text{O}_2) \cdot V(\text{Lösung}) \cdot \Delta t}$$

### B2 Zerfall von Wasserstoffperoxid. Berechnung der Konzentrationen und der mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten

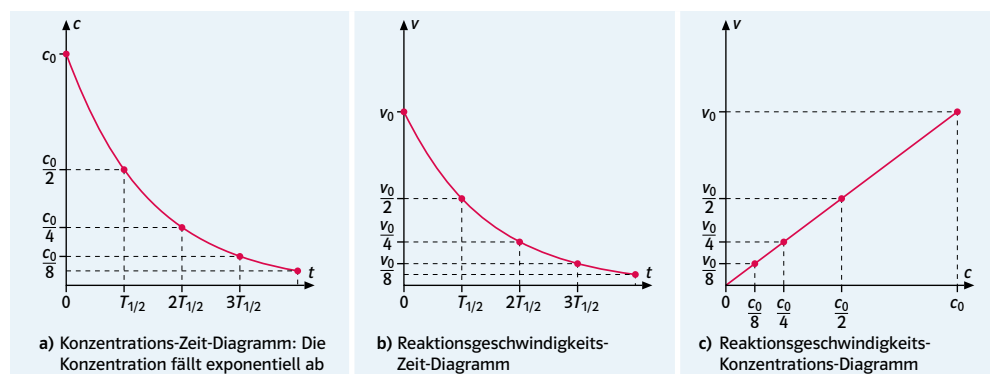
den Kolbenprober strömen und starten Sie gleichzeitig die Stoppuhr. Lesen Sie im Abstand von 15 s das Volumen ab. Wiederholen Sie den Versuch mit der halben Anfangskonzentration der Wasserstoffperoxidlösung. **Auswertung: a)** Berechnen Sie für jeden Messwert die Wasserstoffperoxidkonzentration und die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten in den jeweiligen Zeitabschnitten [B2]. **b)** Zeichnen Sie jeweils den Verlauf der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration und der mittleren Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit. **c)** Ermitteln Sie die mittleren Konzentrationen in den jeweiligen Zeitintervallen und zeichnen Sie in ein Diagramm die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten (Ordinate) und die zugehörigen mittleren Konzentrationen (Abszisse). Zeichnen Sie eine Ausgleichskurve.

### V2 Magnesium mit Salzsäure

**Grundlagen:** Die Reaktion von unedlen Metallen mit sauren Lösungen lässt sich durch Messung des sich ändernden Wasserstoffvolumens verfolgen (Kap. 4.1, V2). Einfacher ist es, den pH-Wert abhängig von der Zeit zu messen und aus den Messwerten die Konzentrationen der Oxoniumionen zu berechnen. **Geräte und Chemikalien:** Becherglas (100 ml), Messzylinder, Magnetrührer, Uhr, Einstabmesskette oder pH-Elektrode, pH-Meter oder Computer mit Messwerterfassungssystem, Magnesiumband, Salzsäure ( $c = 0,01 \text{ mol/l}$ ). **Durchführung:** Geben Sie in das Becherglas ca. 200 mg blanke Magnesiumbandstücke (2 bis 3 cm lang) und fügen Sie ca. 40 ml Salzsäure zu. Verfolgen Sie unter Rühren den pH-Wert. Beginnen Sie mit der Erfassung der Messwerte bei  $\text{pH} = 2$  und beenden Sie den Versuch, wenn  $\text{pH} = 3$  erreicht ist. **Auswertung:** Erstellen Sie ein Diagramm, das den zeitlichen Verlauf des pH-Wertes ab  $\text{pH} = 2$  ( $t = 0$ ) zeigt, und zeichnen Sie eine Ausgleichskurve. Entnehmen Sie aus dieser die pH-Werte für Abstände von 30 Sekunden und berechnen Sie die jeweiligen Oxoniumionenkonzentrationen. Zeichnen Sie deren zeitlichen Verlauf in ein Diagramm (Ordinate von  $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  bis  $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ).

$$\text{Tipp: } \text{pH} = -\lg \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\text{mol/l}} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

## 4.3 Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit



**B1** Diagramme zu Reaktionen mit konstanten Halbwertszeiten

**V1** Geben Sie in drei Reagenzgläser jeweils 5 ml Salzsäure der Konzentrationen 1 mol/l, 0,5 mol/l und 0,1 mol/l. Geben Sie zu jeder Säureportion gleichzeitig jeweils ein 1 cm langes Magnesiumband. Vergleichen Sie die Zeiten bis zur vollständigen Umsetzung des Magnesiums. Schütteln Sie die Reagenzgläser während des Versuchs.

**V2** Stellen Sie eine wässrige Lösung von Malachitgrün ( $M = 365 \text{ g/mol}$ ) der Konzentration  $c = 10^{-4} \text{ mol/l}$  her. Geben Sie zu einem bestimmten Volumen der Lösung das gleiche Volumen Wasser. Bestimmen Sie mit einem Spektrofotometer bei der Wellenlänge 590 nm die Extinktion  $E_0$  (Kap. 10.3). Geben Sie zu Malachitgrünlösung das gleiche Volumen Natronlauge der Konzentration  $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ . Zur Ermittlung der Extinktion werden die Transmissionswerte im Abstand von einer halben Minute sechs Minuten lang abgelesen. Berechnen Sie die Extinktionen und mit  $c = c_0 \cdot E/E_0$  die Konzentrationen. Geben Sie die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten in den jeweiligen Zeitabschnitten an und ermitteln Sie die Konzentrationen nach 0,25; 0,75; 1,25; ... Minuten. Zeichnen Sie ein Diagramm, das die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration zeigt.

Bei der Reaktion von Zink mit Salzsäure (Kap. 4.1) verändert sich während der Reaktion mit der Konzentration auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

von der Konzentration der beteiligten Stoffe betrachtet werden.

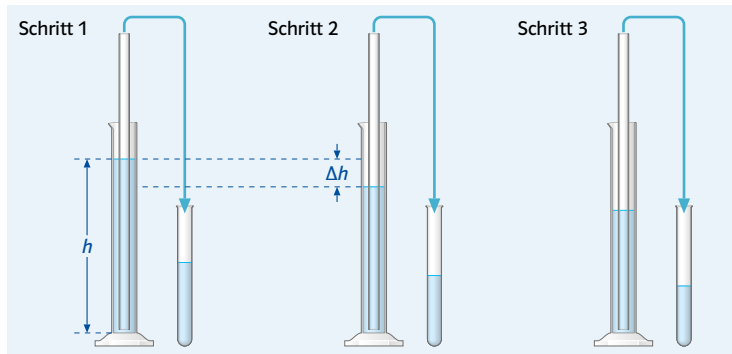
**Ausgangskonzentration und Reaktionsdauer.** Lässt man gleiche Magnesiumportionen mit Salzsäure verschiedener Konzentration bei gleicher Temperatur reagieren, so stellt man fest, dass die Reaktionsdauer mit zunehmender Ausgangskonzentration abnimmt [V1]. Dieser Zusammenhang lässt sich bei den meisten chemischen Reaktionen feststellen. Die aus der Reaktionsdauer und einer Ausgangskonzentration berechenbare mittlere Reaktionsgeschwindigkeit ist z. B. von Bedeutung, wenn eine gewünschte Portion eines Reaktionsprodukts in einer bestimmten Zeit entstehen soll. Da sich jedoch während einer Reaktion die Konzentrationen der beteiligten Stoffe verändern, ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit ständig.

**Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines Reaktionspartners.** Verfolgt man bei der Entfärbung von Malachitgrün mit Natronlauge [V2] die zeitliche Veränderung der Konzentration des Malachitgrüns, so erhält man einen Zusammenhang, wie ihn [B1] zeigt. Nach der Halbwertszeit  $T_{1/2}$  ist die Konzentration auf die Hälfte der Ausgangskonzentration zurückgegangen. Auffällig ist, dass sich wiederum nach der Zeit  $T_{1/2}$  die Konzentration halbiert hat. Diese Gesetzmäßigkeit setzt sich fort. Bei vielen chemischen Reaktionen treten solche *konstanten Halbwertszeiten* auf.

**Malachitgrün** ist ein Farbstoff, dessen Farbe vom pH-Wert abhängt. Im stark sauren Milieu ist er gelb, im Bereich  $0,2 \leq \text{pH} \leq 13,2$  nimmt er verschiedene Grüntöne an, im stark alkalischen Bereich wird er durch Reaktion mit Hydroxidionen farblos. Die Reaktion mit Hydroxidionen läuft in einer Geschwindigkeit ab, die man mit der Stoppuhr erfassen kann [V2]

**Exkurs Modellversuch zur Reaktionsgeschwindigkeit**

Mit einem einfachen Modellversuch lässt sich das Geschwindigkeitsgesetz  $v = k \cdot c$  simulieren. In einen Messzylinder ( $V = 100 \text{ ml}$ ) wird ein Glasrohr (Innendurchmesser 10 mm) gestellt. Dann wird eine farbige Lösung eingefüllt, bis der Flüssigkeitsstand  $h = 20,0 \text{ cm}$  beträgt. Das Glasrohr wird oben zugehalten und die im Glasrohr enthaltene Flüssigkeit wird in ein Reagenzglas übertragen. Vor Entnahme der nächsten Portion wird die Höhe des Flüssigkeitsstands im Messzylinder gemessen. Nacheinander werden insgesamt neun Portionen entnommen.



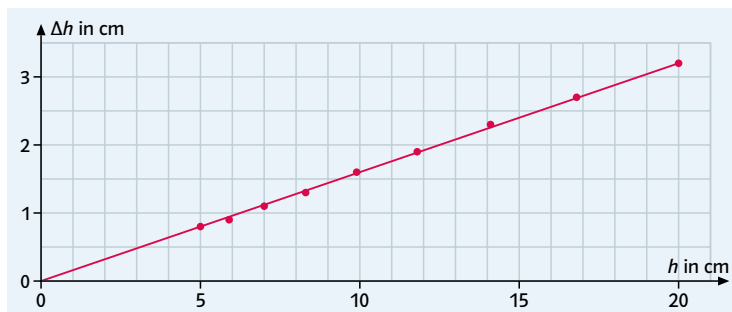
Da bei jeder Entnahme im Messzylinder und damit auch im Glasrohr der Flüssigkeitsstand abnimmt, wird Schritt für Schritt weniger Flüssigkeit in die Reagenzgläser übertragen. Dies wird anschaulich, wenn man die Reagenzgläser nebeneinander in einen Reagenzglasständer stellt.

Zur weiteren Auswertung berechnet man für jeden Schritt die Höhendifferenz  $\Delta h$ . Trägt man sie gegen den Flüssigkeitsstand  $h$  auf, erhält man ein zu B1(c) analoges Diagramm. Der Flüssigkeitsstand  $h$  entspricht der Konzentration  $c$ , die Höhendifferenz  $\Delta h$  entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ .

Schritt Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$h$ in cm	20,0	16,8	14,1	11,8	9,9	8,3	7,0	5,9	5,0	4,2
$\Delta h$ in cm	3,2	2,7	2,3	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	

$h$ : Höhe des Flüssigkeitsstands im Messzylinder

$\Delta h$ : Höhendifferenz zwischen zwei Schritten

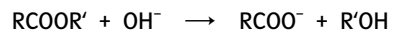


In diesen Fällen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ( $-dc/dt = v$ ) in gleicher Weise wie die Konzentration mit der Zeit ab [B1a, b]. Trägt man die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Konzentration auf, lässt sich eine Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration erkennen [B1c]. Es gilt:

$$v \sim c \quad \text{oder} \quad v = k \cdot c$$

Die Konstante  $k$  wird als *Geschwindigkeitskonstante* bezeichnet. Sie hängt von der Art der Reaktionspartner ab. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration wird als *Geschwindigkeitsgesetz* bezeichnet. In diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration nur eines Reaktionspartners. Mit einem Modellversuch lässt sich dieser einfache Zusammenhang plausibel machen [Exkurs]. Es gibt aber auch viele Reaktionen, deren Geschwindigkeit von zwei Konzentrationen abhängt.

**Zwei Reaktionspartner.** Bei der Verseifung von Estern mit Natronlauge reagieren Ester-moleküle mit Hydroxidionen:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung ist meistens zu den Konzentrationen beider Reaktionspartner proportional:

$$v \sim c(\text{RCOOR}') \quad \text{und} \quad v \sim c(\text{OH}^-)$$

Damit gilt folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \cdot c(\text{RCOOR}') \cdot c(\text{OH}^-)$$

Für beliebige Reaktionspartner A und B lautet das Geschwindigkeitsgesetz allgemein:

$$v = k \cdot c(\text{A}) \cdot c(\text{B})$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier proportional zu den Konzentrationen zweier Reaktionspartner. Dieses Geschwindigkeitsgesetz gilt auch für viele weitere Reaktionen.



## 4.4 Das Kollisionsmodell

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist umso größer, je mehr Zusammenstöße in einer bestimmten Zeiteinheit in einem bestimmten Volumen stattfinden. Bei der Erhöhung der Anzahl jeder Teilchenart A und B erfolgt eine proportionale Zunahme der Anzahl der Zusammenstöße [B1]. Diese ist für eine Reaktion zwischen den Teilchenarten A und B proportional zum Produkt aus den Konzentrationen dieser Teilchen. Mit der Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zur Anzahl der Zusammenstöße proportional ist, ergibt sich:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$$

Aus dem Kollisionsmodell erhält man also das gleiche Geschwindigkeitsgesetz wie bei der Verseifung von Estern mit Natronlauge.

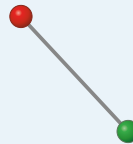
**A1** Bei der in wässriger Lösung verlaufenden Reaktion mit Peroxodisulfationen  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$  wurde die Geschwindigkeit der Iodbildung in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Edukte bestimmt:

$c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ in mol/l	$c(\text{I}^-)$ in mol/l	$v$ in mol/(l · min)
0,0001	0,010	$0,65 \cdot 10^{-6}$
0,0002	0,010	$1,30 \cdot 10^{-6}$
0,0002	0,005	$0,65 \cdot 10^{-6}$
0,0002	0,015	$1,95 \cdot 10^{-6}$

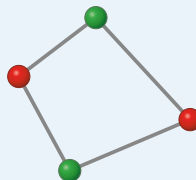
Ermitteln Sie aus der Tabelle den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Edukte und der Reaktionsgeschwindigkeit.

Formulieren Sie das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion und berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante  $k$ .

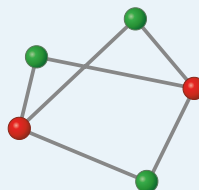
Erfolgt in einem gegebenen Volumen durchschnittlich ein Zusammenstoß zwischen je einem Teilchen A und B in der Zeit  $\Delta t$ , so ...



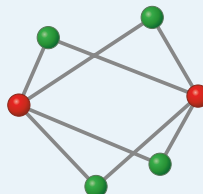
... sind es in der gleichen Zeit 4 Kollisionen bei der doppelten Anzahl der Teilchen A und der doppelten Anzahl der Teilchen B.



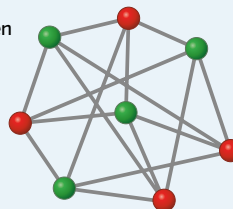
... sind es in der gleichen Zeit 6 Kollisionen bei der doppelten Anzahl der Teilchen A und dreifachen Anzahl der Teilchen B.



... sind es in der gleichen Zeit 8 Kollisionen bei der doppelten Anzahl der Teilchen A und vierfachen Anzahl der Teilchen B.

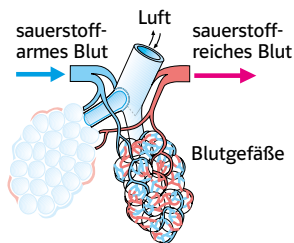


... sind es in der gleichen Zeit 16 Kollisionen bei der vierfachen Anzahl der Teilchen A und der vierfachen Anzahl der Teilchen B.



**B1** Kollisionsmodell. Die Anzahl der Zusammenstöße ist proportional zum Produkt der Teilchenanzahlen

## 4.5 Reaktionsgeschwindigkeit und Zerteilungsgrad



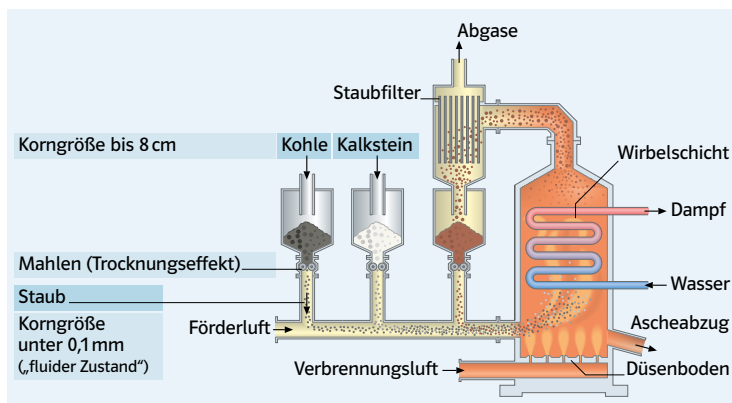
**B1** Lungenbläschen. Die gesamte Innenfläche der Lunge beträgt 100 bis 200 m<sup>2</sup>

Bei Reaktionen zwischen Stoffen in verschiedenen Phasen können nur die Teilchen reagieren, die an der Grenzfläche miteinander zusammenstoßen. Je größer diese ist, desto mehr Zusammenstöße können erfolgen. Mit der Zerteilung einer festen oder flüssigen Stoffportion wächst ihre Oberfläche. Daher nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Zerteilungsgrad zu [V1].

### Die Bedeutung vergrößerter Oberflächen.

Das Prinzip, durch eine Vergrößerung der Oberfläche eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeizuführen, ist in der Technik, in lebenden Systemen und auch im Alltag häufig verwirklicht.

Bei Kohlefeuerungsanlagen konnten sowohl die Wirtschaftlichkeit als auch die Schadstoffreduzierung durch Vergrößerung der Oberfläche der eingesetzten Komponenten erhöht werden. So werden in der **Wirbelschichtfeuerung** Kohle und Kalkstein (Calciumcarbonat) staubfein gemahlen und durch starke Luftströme dem Brennraum zugeführt. In einer schwebenden Wirbelschicht aus Kohle und Kalk verbrennt die Kohle zu 99%. Der Schadstoff Schwefeldioxid reagiert mit dem aus dem Calciumcarbonat gebildeten Calciumoxid und Sauerstoff zu Calciumsulfat („Gips“), das mit der Asche abgezogen wird [B2].



**B2** Oberflächenvergrößerung von Kalkstein und Kohle beim Wirbelschichtverfahren

Die Natur zeigt eindrucksvoll und in vielfältigen Formen, wie chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Phasen in Organismen an sehr großen Phasengrenzflächen vollzogen werden. Die bei Lebewesen unterschiedlichster Art anzutreffenden filigranen Strukturen, die sich durch feine Verästelungen ergeben, gehen mit großen Oberflächen des betreffenden Organs einher. So wird die atmungsfähige Innenfläche der Lunge eines erwachsenen Menschen auf 100 bis 200 m<sup>2</sup> geschätzt [B1].

Bei Lösungsvorgängen erfolgt ein Übertritt von Teilchen aus der einen in die andere Phase. Wenn man z. B. Zucker in Wasser löst, stellt man fest, dass der Zerteilungsgrad die Geschwindigkeit des Vorgangs beeinflusst. Viele kleine Kristalle lösen sich wesentlich schneller als ein großer Kristall mit derselben Masse. Auch hier liegt die Ursache für unterschiedliche Geschwindigkeiten in der unterschiedlich großen Oberfläche.

**V1** Versuchsaufbau wie bei Kap. 4.1, V1. Bringen Sie jeweils 0,05 g Magnesiumpulver, Magnesiumspäne und Magnesiumband mit 50 ml verdünnter Salzsäure ( $c = 0,5 \text{ mol/l}$ ) zur Reaktion. Bestimmen Sie das Volumen des entstehenden Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Zeit und stellen Sie die Ergebnisse grafisch dar.

**A1** Vor dem Übergießen mit heißem Wasser werden Kaffeebohnen gemahlen; zur Entzündung eines Holzstoßes werden zunächst einige Holzspäne angebrannt; um auslaufendes Öl zu adsorbieren, benutzt man Kohlenstaub. Nennen Sie weitere Beispiele für Prozesse, bei denen eine Geschwindigkeitserhöhung durch Vergrößerung der Phasengrenzfläche bewirkt wird.

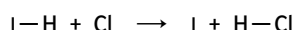
**A2** Bei speziellen Löscheinsätzen der Feuerwehr wird Wasser durch Sprengstoff oder mithilfe von Turbinen in feinste Tröpfchen zerteilt. Welchen Vorteil besitzt dieses Verfahren gegenüber dem Löschen mit einem Wasserstrahl?



## 4.6 Energieverlauf beim Wechseln eines Bindungspartners

Ein Zusammenstoß von Teilchen führt nur dann zu einer chemischen Reaktion, d. h. einer Umgruppierung der Atome, wenn die Teilchen mit ausreichender kinetischer Energie zusammenstoßen.

Bei der folgenden einfachen Reaktion zwischen einem Hydrogeniodidmolekül und einem Chloratom wechselt das Wasserstoffatom den Bindungspartner:



Diese Reaktion kann durch einen Zusammenstoß so erfolgen, dass zwischendurch ein dreiatomiger *Übergangszustand* entsteht, der instabil ist. Er stellt kein mögliches stabiles Molekül dar und geht daher in eine stabilere Gruppierung über.

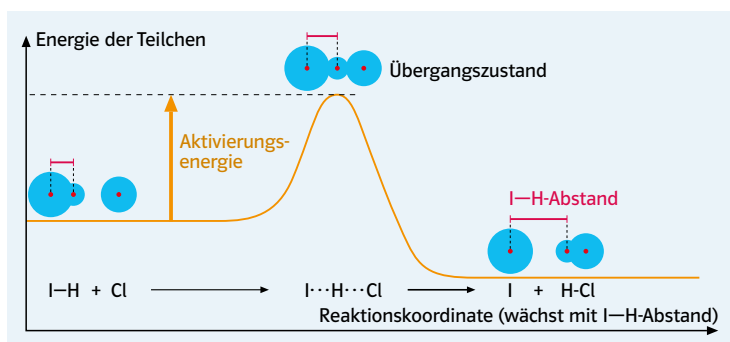
Diesen Reaktionsverlauf zwischen den (hier) drei beteiligten Atomen kann man in einem Energiediagramm darstellen [B1]. Darin wird die potentielle Energie der drei Atome in Abhängigkeit von ihrer Anordnung aufgetragen. Während der Reaktion ändert sich die Anordnung der Atome, deshalb nennt man diese Beschreibung der Anordnung auch Reaktionskoordinate.

**Die Reaktionskoordinate beschreibt die Anordnung der Atome vor, während und nach der Reaktion der Teilchen.**

Bei der hier betrachteten Reaktion trennen sich das H-Atom und das I-Atom des Eduktmoleküls, und der I-H-Abstand wächst entlang der Reaktionskoordinate.

Die potentielle Energie verläuft über einen Berg. Zu seiner Überwindung müssen die Teilchen beim Zusammenstoß die Aktivierungsenergie aufbringen.

**Die Aktivierungsenergie ist der Unterschied der (potentiellen) Energie des Übergangszustands und der (potentiellen) Energie der Teilchen vor der Reaktion.**



**B1** Energie eines Ensembles von drei Atomen in Abhängigkeit von ihrer Anordnung

Die Begriffe „Reaktionskoordinate“ und „Aktivierungsenergie“ sind Begriffe der *Teilchenebene*. Wie z. B. auch der Begriff „Bindungslänge“ haben sie keine Entsprechung auf der Stoffebene.

Eine reagierende Stoffportion *als ganze* muss folglich *nicht* über einen Energieberg gebracht werden. Vielmehr genügt zum *Auslösen* einer Reaktion oft ein winziger Funke, der nur einem kleinen Teil der reaktionsfähigen Moleküle gerade so viel Energie zuführt, dass sie eine Reaktion ausführen können. Die dabei freigesetzte Energie kann weitere Teilchen aktivieren, so dass schließlich die ganze Stoffportion aufgrund des einen Funkens durchreagiert.

Diese Verhältnisse können durch ein Modell veranschaulicht werden. Wenn man eine Reihe hintereinander aufgestellter **Dominosteine** [B2] zum Umfallen bringen möchte, so genügt es, einen einzigen Stein umzustößen. Dazu ist wenig Energie, die „Aktivierungsenergie“ nötig. Beim Umfallen setzt der Stein etwas mehr Energie frei, als ihm selbst zugeführt wurde. Daher kann er den nächsten Stein umwerfen, ohne dass nochmals von außen Energie zugeführt werden müsste. Die ganze Reihe der Steine fällt nach und nach um.

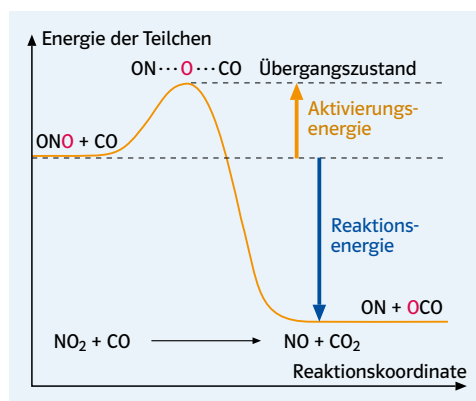


**B2** Dominosteine

## 4.7 Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur

Es ist eine alltägliche Erfahrung, dass die Geschwindigkeit von Vorgängen, an denen chemische Reaktionen beteiligt sind, von der Temperatur abhängt. Nahrungsmittel verderben bei Kühlung viel langsamer, Metalle werden bei hoher Temperatur bedeutend schneller oxidiert. Eine höhere Temperatur bedeutet höhere mittlere Geschwindigkeit der Teilchen. Der genannte Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird also mit der Geschwindigkeit bzw. der kinetischen Energie der Teilchen zusammenhängen.

**Mindestgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie.** Der schnelle Ablauf der Neutralisationsreaktion gibt eine ungefähre Vorstellung davon, wie oft Teilchen in einer bestimmten Zeit zusammenstoßen. Hatte man jeweils 1 l Lösung der Konzentration 1 mol/l, so sind sich – wenn die Durchmischung der Lösungen rasch erfolgt – in wenigen Sekunden je etwa  $6 \cdot 10^{23}$  Oxonium- und Hydroxidionen begegnet. Dabei sind die Zusammenstöße dieser Ionen mit Lösungsmittelmolekülen nicht mitgerechnet. Führt, wie bei der Neutralisation, jeder Zusammenstoß zweier Eduktteilchen zu einer Reaktion, so ist die Geschwindigkeitskonstante sehr groß. Bei den meisten Reaktionen ist sie viel kleiner. In solchen Fällen führt nicht jeder Zusammenstoß zu einer Reaktion. Die Anzahl der Zusammenstöße, die zu einem Produkt führen, ist von der Art der Reaktionspartner und von der Temperatur abhängig [V1].



**B1** Energiediagramm der Reaktion  $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

Um zur Reaktion zu gelangen, muss ein Teil der Eduktteilchen einen bestimmten Mindestbetrag an kinetischer Energie besitzen. Dieser ist zur Überwindung der *Aktivierungsenergie* erforderlich. Erst wenn diese erreicht oder überschritten ist, kann der Zusammenstoß zu einem Produktteilchen führen. Die Geschwindigkeit, die dieser *kinetischen Energie* entspricht, ist die Mindestgeschwindigkeit  $v_A$  der Teilchen [B2].

Die Tatsache, dass bei der Reaktion von zwei Teilchen eine Energiebarriere zu überwinden ist, kann auch an der Reaktion von Stickstoffdioxid mit Kohlenstoffmonooxid veranschaulicht werden [B1]. Für die Übertragung des Sauerstoffatoms vom  $\text{NO}_2$ - auf das  $\text{CO}$ -Molekül muss zunächst Energie zur Lockerung der N—O-Bindung aufgewandt werden. Dabei wird ein energiereicher Übergangszustand durchlaufen, in dem sich das zu übertragende Sauerstoffatom im Anziehungsbereich beider Moleküle befindet.

Das Beispiel der Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{CO}$  zeigt außerdem, dass für einen erfolgreichen Zusammenstoß die richtige *Orientierung* dieser Teilchen zueinander gegeben sein muss. Das  $\text{CO}$ -Molekül muss mit dem Kohlenstoffatom auf das Sauerstoffatom des  $\text{NO}_2$ -Moleküls treffen. Ein erfolgreicher Zusammenstoß setzt eine Mindestenergie und die richtige Orientierung der Teilchen zueinander voraus.

**Die Geschwindigkeit von Teilchen.** Hätten alle Teilchen bei einer bestimmten Temperatur die gleiche Geschwindigkeit, so würde bei einer niedrigen Temperatur kein Teilchen die Mindestgeschwindigkeit besitzen und damit auch nicht die Aktivierungsenergie erreichen. Alle Zusammenstöße wären unwirksam, die Reaktion dürfte nicht stattfinden. Bei Temperaturerhöhung müssten alle Teilchen gleichzeitig die Mindestenergie für einen wirksamen Zusammenstoß erreichen, die Reaktion müsste schlagartig ablaufen. Messreihen zeigen jedoch, dass bei den meisten chemischen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur exponentiell ansteigt. Dies lässt vermuten, dass die Teilchen einer Stoffportion *unterschiedliche* Geschwindigkeiten besitzen.

**Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen.**

Die Veranschaulichung der unterschiedlichen Teilchengeschwindigkeiten kann in einem Modellversuch erfolgen [B3]. Kleine Stahlkugeln werden in heftige Bewegung versetzt, wodurch ein ähnlicher Zustand entsteht, wie er von Molekülen eines Gases eingenommen wird. Die durch eine seitliche Öffnung austretenden Kugeln zeigen durch ihre Flugweite an, welche Geschwindigkeit sie innerhalb des Modell-Gasraumes hatten. Durch die Unterteilung des Auffangbehälters wird der gesamte Geschwindigkeitsbereich in Intervalle der Größe  $\Delta v$  zerlegt. Die Anzahl  $\Delta N$  der Kugeln, die jeweils in ein Intervall  $\Delta v$  fallen, hängt stark von der Geschwindigkeit  $v$  ab.

JAMES CLERK MAXWELL und LUDWIG BOLTZMANN haben diese *Geschwindigkeitsverteilung* für Gasmoleküle theoretisch hergeleitet [B2]. Je höher die Temperatur, desto größer ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen. Mit steigender Temperatur wächst auch die Anzahl der Teilchen, die eine bestimmte *Mindestgeschwindigkeit* überschreiten.

Eine chemische Reaktion verläuft langsam, wenn nur ein geringer Anteil der Teilchen die Mindestgeschwindigkeit aufweist, die für einen erfolgreichen Zusammenstoß notwendig ist. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil dieser Teilchen und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu.

Bei Zimmertemperatur besitzt z. B. nur ein sehr geringer Anteil der Teilchen eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischs die erforderliche Mindestgeschwindigkeit bzw. Mindestenergie, sodass die Reaktion auch in einem großen Zeitraum ohne erkennbaren Stoffumsatz verläuft. Energiezufuhr bewirkt über die Erhöhung der Anzahl erfolgreicher Zusammenstöße eine größere Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Freisetzung von Reaktionsenergie werden weitere Teilchen aktiviert. Damit steigt die Reaktionsgeschwindigkeit so an, dass es zu einer Explosion kommt.

Aus der Erfahrung ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel, kurz

**RGT-Regel:** Bei vielen Reaktionen bewirkt eine Temperaturerhöhung um  $10^\circ\text{C}$  etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit.

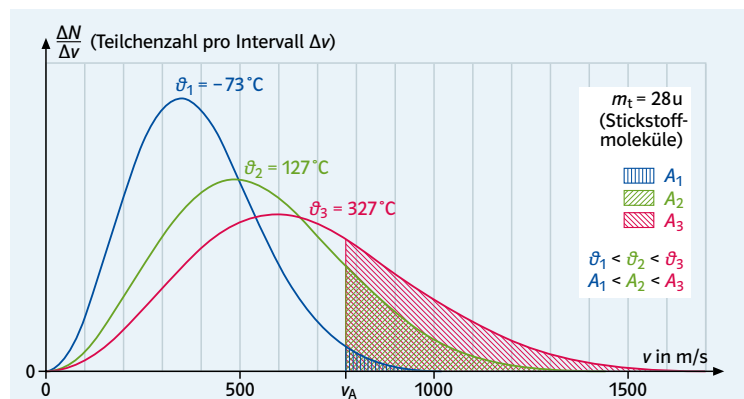
**Die RGT-Regel besagt, dass sich bei einer Temperaturerhöhung um  $10^\circ\text{C}$  die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion etwa verdoppelt.**

**V1** Natriumthiosulfat ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) bildet mit Salzsäure Thioschwefelsäure. Diese zerfällt in folgender Reaktion:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$   
**Lösung I:** 10 ml konz. Salzsäure in 50 ml Wasser; **Lösung II:** 1 g Natriumthiosulfat-Pentahydrat in 50 ml Wasser.  
 (Abzug!) Geben Sie in je ein Reagenzglas 2 ml Lösung I bzw. 10 ml Lösung II. Geben Sie Lösung I zu Lösung II, schütteln Sie kurz und messen Sie die Zeit, bis vor einem schwarzen Hintergrund eine schwache gelbliche Trübung sichtbar wird. Messen Sie bei Versuchsende die Temperatur der Flüssigkeit. Führen Sie den Versuch mit Lösungen von Zimmertemperatur, mit im Kühlschrank oder in Eiswasser gekühlten Lösungen und mit im Wasserbad auf ca.  $40^\circ\text{C}$  erwärmten Lösungen durch.

**A1** Die Temperatur eines Reaktionsgemisches wird von  $10^\circ\text{C}$  auf  $100^\circ\text{C}$  erhöht. Berechnen Sie mit der RGT-Regel den Faktor, um den die Reaktionsgeschwindigkeit größer wird.

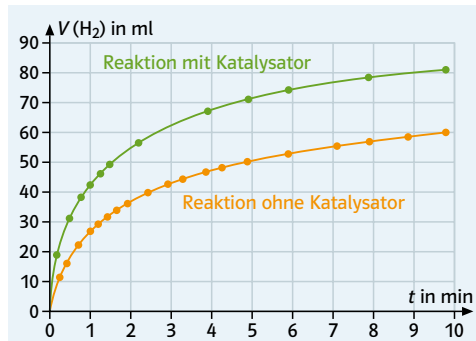


**B3** Modellversuch zur Geschwindigkeitsverteilung in einem Gas



**B2** Maxwell-Boltzmann-Verteilung bei drei Temperaturen. Je höher die Temperatur, desto mehr Teilchen überschreiten eine gegebene Geschwindigkeit  $v_A$

## 4.8 Katalyse



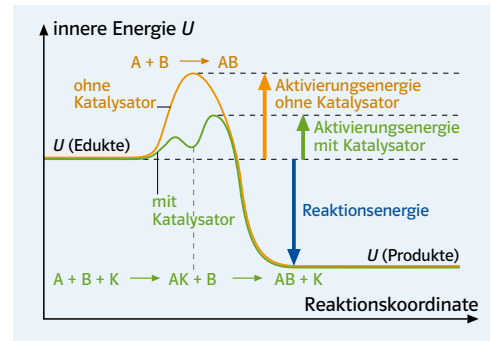
**B1** Wasserstoffentwicklung bei der Reaktion von Zink mit Salzsäure ohne und mit Katalysator ( $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ )

Die Geschwindigkeit von Reaktionen kann außer durch Erhöhung von Konzentration und Temperatur auch durch Zusatz von Katalysatoren vergrößert werden.

**Bedeutung der Katalyse.** Katalysatoren sind von großer Bedeutung im Alltag, in der Technik und in der Industrie. Bei der Herstellung der wichtigsten Grundchemikalien wie z. B. Schwefelsäure, Ammoniak, Salpetersäure, Ethen und Methanol spielen Katalysatoren eine wichtige Rolle. Große Bereiche der Umwelttechnik beruhen auf katalytischen Verfahren. In Kraftfahrzeugen wird durch den Abgaskatalysator die Schadstoffemission vermindert. Katalysatoren sind auch entscheidend bei chemischen Reaktionen, die in Organismen ablaufen.

Katalysatoren lassen sich zur Beschleunigung von Reaktionen einsetzen, die z. B. nicht bei hohen Temperaturen durchgeführt werden können. In Stoffgemischen können Katalysatoren bei einer Vielzahl von möglichen Reaktionen *eine spezielle Reaktion* beschleunigen, sodass hauptsächlich die gewünschte Reaktion abläuft. Durch Temperaturerhöhung wäre eine solche selektive Begünstigung nicht möglich.

Da Katalysatoren bei einer Reaktion nicht verbraucht werden, genügt bereits eine kleine Portion, um die Umsetzung großer Portionen der reagierenden Stoffe zu beeinflussen.



**B2** Energiediagramm einer Reaktion ohne und mit Katalysator

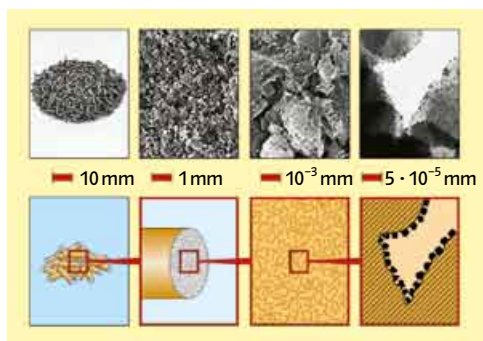
So wird z. B. die Reaktion von Zink mit verdünnter Salzsäure durch eine winzige Kupferportion stark beschleunigt, was an der Wasserstoffentwicklung deutlich zu sehen ist [B1].

### Die Wirkungsweise eines Katalysators.

Bei der Annäherung von Eduktteilchen und zur Lockerung oder Spaltung vorhandener Bindungen muss die Aktivierungsenergie aufgewendet werden. Sie ist häufig so groß, dass keine oder nur wenige Teilchen diese Energiebarriere überwinden können. Man bezeichnet ein Eduktgemisch aus solchen Teilchen, die bei den gegebenen Bedingungen nicht reagieren, als **metastabil**. So können z. B. Wasserstoff und Sauerstoff gemischt vorliegen, ohne zu reagieren. Metastabil sind Benzin-Luft-Gemische, ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch und auch ein Holzstoß an der Luft.

Die Wirkung eines Katalysators beruht meist darauf, dass er mit einem der Edukte eine oder mehrere Zwischenverbindungen bildet, sodass damit ein neuer Reaktionsweg mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie ermöglicht wird [B2].

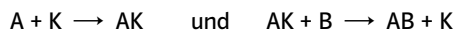
Bei der Bildung des Produkts aus den Zwischenverbindungen wird der Katalysator wieder freigesetzt. Er geht also in die Gesamtbilanz der Reaktion, wie sie in der Bruttoreaktionsgleichung dargestellt wird, nicht ein.



**B3** Aufbau eines Trägerkatalysators. Mikroskopische Aufnahmen (oben) und Modell (unten)

Aufgrund der herabgesetzten Aktivierungsenergie überschreiten bei gegebener Temperatur mehr Teilchen die Mindestenergie für einen erfolgreichen Zusammenstoß, und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

Die Reaktion  $A + B \rightarrow AB$  kann z. B. mit einem Katalysator K über zwei Stufen laufen:



Jede Stufe für sich hat eine kleinere Aktivierungsenergie als die nicht katalysierte Reaktion. Damit besitzt bei beiden Teilschritten eine größere Anzahl von Teilchen die erforderliche Mindestenergie. Beide Teilreaktionen und auch die Gesamtreaktion verlaufen schneller.

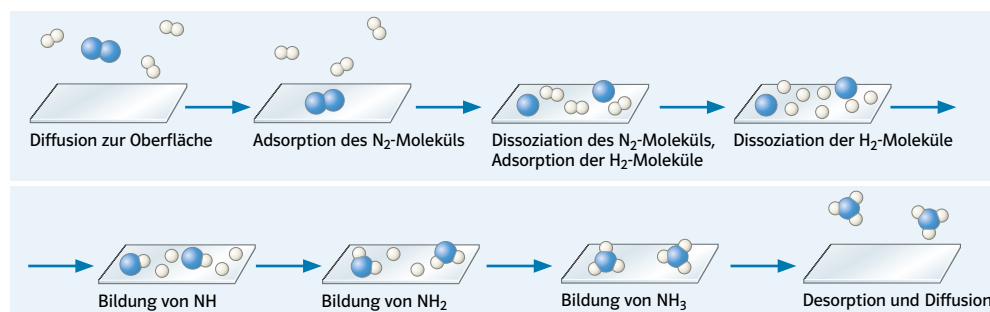
**Katalysatoren verringern die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion und erhöhen damit die Geschwindigkeit der Reaktion.**

**Heterogene Katalyse.** Liegen der Katalysator und die reagierenden Stoffe in verschiedenen Phasen vor, die sich gegenseitig berühren, so spricht man von *heterogener Katalyse*. Ein Beispiel ist die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff an einer Platinoberfläche. Die Wirkungsweisen von Katalysatoren bei der heterogenen Katalyse sind je nach Reaktion und Katalysator sehr unterschiedlich und vielfach noch nicht im Detail geklärt.

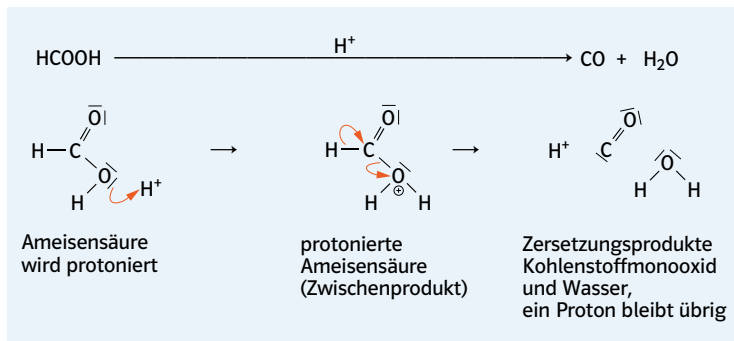
Metalle, z. B. Eisen, Nickel und vor allem die Edelmetalle Platin und Palladium, katalysieren Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind. Die Metalle liegen dabei in fein verteilter Form vor, meist auf einem Trägermaterial [B3]. Die Gase werden an der Oberfläche der Metalle adsorbiert und in einen reaktionsbereiten Zustand versetzt. Die Gase reagieren dann mit größerer Reaktionsgeschwindigkeit als im gewöhnlichen, nicht aktivierten Zustand.

Man geht davon aus, dass die Katalysatoren an ihrer Oberfläche Stellen aufweisen, in welchen ein Elektronenüberschuss oder Elektronenmangel vorherrscht. Dadurch werden die Bindungen der adsorbierten  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ - und anderer Moleküle gelockert. Außerdem erhalten die Moleküle eine für die Reaktion günstige räumliche Orientierung.

An Metallen adsorbierter Wasserstoff liegt in atomarer Form vor und ist daher besonders reaktionsfähig. So nimmt man bei der Ammoniaksynthese (Kap. 4.18) den in B4 dargestellten Ablauf an.



**B4** Synthese von Ammoniak an einer Katalysatoroberfläche (heterogene Katalyse) nach der Reaktionsgleichung  $3 H_2(g) + N_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

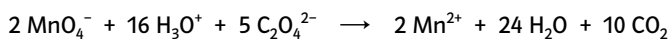


B5 Katalytische Zersetzung von Ameisensäure (homogene Katalyse)

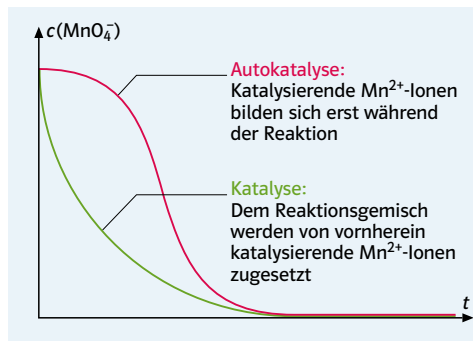
**Homogene Katalyse.** Bei der *homogenen Katalyse* liegen die Edukte und der Katalysator in *einer* Phase vor. Für viele homogene Katalysen lassen sich reaktive Zwischenverbindungen formulieren und zum Teil auch nachweisen.

So wird bei einer „säurekatalysierten Reaktion“ ein Proton an ein freies Elektronenpaar eines Edukteilchens gebunden. Ein Beispiel hierfür ist die katalytische Zersetzung der Ameisensäure [B5]. Durch die Protonierung verläuft die Reaktion nach einem Mechanismus mit einer Zwischenstufe, zu deren Bildung eine geringere Aktivierungsenergie erforderlich ist als zur nicht katalysierten Reaktion.

**Autokatalyse.** Ein besonderes Beispiel zur homogenen Katalyse ist die Oxidation von Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung, wobei die Permanganationen (violette Lösung) zu Mangan(II)-Ionen (fast farblose Lösung) reduziert werden [V1]:



Gibt man zur Oxalsäurelösung ein wenig Permanganatlösung, so wird diese nur langsam verbraucht. Eine anschließend zugegebene, gleich große Portion wird dagegen in viel kürzerer Zeit reduziert, obwohl dabei die Konzentrationen aller Edukte kleiner sind als am Anfang. Diese Erhöhung der Geschwindigkeit im Laufe der Reaktion steht scheinbar im Widerspruch zu früher erhaltenen Ergebnissen.



B6 Oxidation von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat

Das Problem lässt sich durch ein Experiment klären. Dabei wird dem Reaktionsgemisch von vornherein etwas Mangan(II)-sulfat zugesetzt. Die dadurch sehr rasch ablaufende Reaktion zeigt, dass Mangan(II)-Ionen katalytisch wirken. Da diese Ionen bei der ersten Durchführung im Laufe der Reaktion gebildet werden, spricht man von *Autokatalyse*. Verfolgt man die Abnahme der Permanganationen-Konzentration in einem Fotometer (Kap. 12.3), so erhält man ein Diagramm, wie es B6 zeigt.

Die Katalyse einer Reaktion durch ein Reaktionsprodukt bezeichnet man als **Autokatalyse**.

**V1** Benötigt werden folgende wässrige Lösungen: Verdünnte Schwefelsäure (Gemisch aus 25 ml konzentrierter Schwefelsäure mit 75 ml dest. Wasser), 100 ml Oxalsäurelösung ( $w = 6\%$ ) sowie eine Kaliumpermanganatlösung ( $w = 0,6\%$ ). Geben Sie in einem Becherglas (250 ml) zu 25 ml verdünnter Schwefelsäure 12,5 ml der Oxalsäurelösung und 20 ml Wasser. Setzen Sie 5 ml Permanganatlösung zu und stoppen Sie die Zeit bis zur Entfärbung. Setzen Sie dann erneut 5 ml Permanganatlösung zu und messen Sie die Reaktionszeit. Wiederholen Sie diesen Vorgang so lange, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Setzen Sie den Versuch erneut an, fügen aber gleich zu Beginn etwas Mangan(II)-sulfat hinzu.



## 4.9 Exkurs Bedeutung von Enzymen

Fast alle Stoffwechselprozesse beruhen auf der Aktivität und Zusammenarbeit von verschiedenen Enzymen. Als hochspezifische „**Biokatalysatoren**“ ermöglichen sie die Umsetzung von Substraten (Edukte) in die entsprechenden Produkte, die bei den Temperaturen in der Zelle nicht oder nur sehr langsam ablaufen würde.

Viele Enzymmoleküle setzen pro Minute 1000 bis 10000 Substratmoleküle um. Diese Umsetzungen stellen immer Gleichgewichtsreaktionen dar. Die Enzyme bewirken dabei, dass der Gleichgewichtszustand der jeweiligen Reaktion schneller erreicht wird. Die Lage des Gleichgewichts wird dabei nicht verändert. Erst die Koppelung mehrerer enzymatisch gesteuerter Reaktionen führt zum vollständigen Abbau organischer Betriebsstoffe bis zu einfachen anorganischen Endstoffen wie etwa Wasser und Kohlenstoffdioxid.

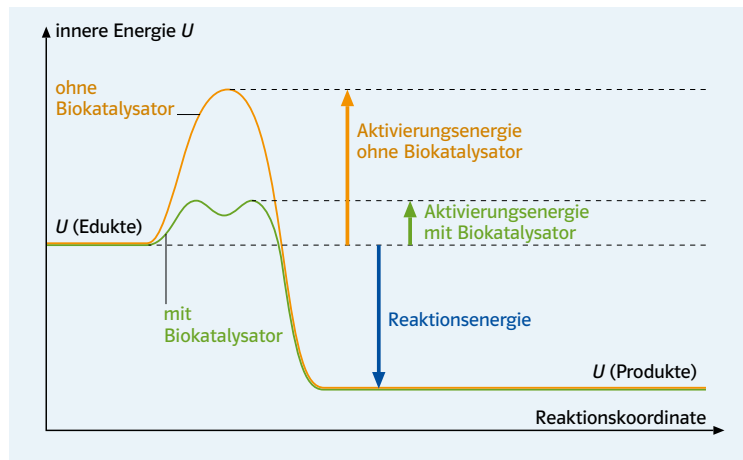
### Die Stoffe, die von Enzymen umgesetzt werden, nennt man Substrate.

Enzyme werden auch als *Fermente* bezeichnet. Sie können gleichfalls außerhalb von lebenden Zellen wirken und werden z. B. bei der Bierproduktion (Spaltung der Maltose) oder in manchen Waschmitteln (Kap. 8.5) zum Abbau von Fett oder Eiweiß eingesetzt.

Typische Nachweisreaktionen (Kap. 3.14) für Eiweiße fallen mit Enzymlösungen positiv aus. Enzyme müssen daher Proteine sein.

Enzyme besitzen folgende Eigenschaften:

- Jede enzymatisch katalysierte Reaktion beginnt mit der Bindung des Substrats an das Enzym.
- Enzyme sind spezifisch, d. h., sie binden nur bestimmte Substrate.
- Enzyme beschleunigen die Gleichgewichtseinstellung durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie der jeweiligen chemischen Reaktion [B1].
- Der Definition des Katalysators entsprechend, gehen Enzyme unverändert aus der Reaktion hervor.



**B1** Energiediagramm für eine enzymatisch katalysierte und eine nichtkatalysierte Reaktion

- Enzyme katalysieren sowohl die Hin- wie auch die Rückreaktion.
- Die Aktivität vieler Enzyme kann reguliert werden.

### Enzyme sind Proteine, die biochemische Reaktionen durch Herabsetzen der Aktivierungsenergie katalysieren bzw. beschleunigen können.

Enzyme finden heute in der Medizin, der Wissenschaft und auch in unserem ganz normalen Alltag verbreitete Anwendung. Ein Beispiel ist die biotechnische Herstellung von Fructose, die eine wesentlich höhere Süßkraft als Rohrzucker besitzt: Hierzu werden in einem ersten Schritt aus Stärke mithilfe bakterienproduzierter  $\alpha$ -Amylase Dextrine, Bruchstücke von Stärke, hergestellt. Danach spaltet die Amyloglucosidase (aus einem Schimmelpilz) Dextrine in Glucose, die in einem dritten Schritt mithilfe von Glucoseisomerase in Fructose umgewandelt wird. Dabei leitet sich der Name eines Enzyms in der Regel von seinem Substrat und seiner Wirkung ab. Oft kennzeichnet man Enzyme auch mit der Endsilbe „-ase“. Daneben sind für manche Enzyme auch Trivialnamen wie Trypsin, ein eiweißspaltendes Enzym, gebräuchlich.

**Enzym** von griech. *zymen*, Hefe, Sauerteig. Ein Enzym ist ein Katalysator für biochemische Reaktionen

**Katalysatoren** erhöhen die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und gehen unverändert aus ihnen hervor. Ein Katalysator beschleunigt die Hin- und die Rückreaktion gleichermaßen

**Ferment** von lat. *fermentum*, Gärung



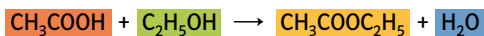
**B2** Fermentations-tanks in einer Brauerei

# 4.10 Chemische Reaktion und Gleichgewichtseinstellung

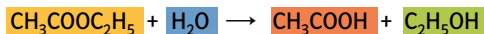
Verbindung	CH <sub>3</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
Stoffmenge zu Beginn der Veresterung in mol	1	1	0	0
Stoffmenge am Ende der Veresterung in mol	0,33	0,33	0,67	0,67
Stoffmenge zu Beginn der Esterhydrolyse in mol	0	0	1	1
Stoffmenge am Ende der Esterhydrolyse in mol	0,33	0,33	0,67	0,67

**B1** Ausbeuten bei der Bildung bzw. Hydrolyse von Essigsäureethylester

**Eine umkehrbare Reaktion.** Essigsäure und Ethanol reagieren bei Zimmertemperatur zu Essigsäureethylester und Wasser (Veresterung):



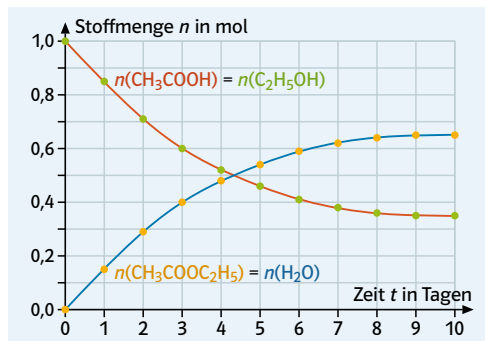
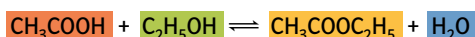
Essigsäureethylester und Wasser werden andererseits bei Zimmertemperatur in Essigsäure und Ethanol gespalten (Esterhydrolyse):



Die Veresterung und die Esterhydrolyse sind *umkehrbare Reaktionen*.

**Chemisches Gleichgewicht.** Wenn man 1 mol Essigsäure und 1 mol Ethanol zur Reaktion bringt, so erhält man nicht 1 mol Essigsäureethylester und 1 mol Wasser, sondern bei Zimmertemperatur nur jeweils 0,67 mol. Auch bei der Esterhydrolyse erhält man nicht 100% Produktausbeute. Geht man hier von 1 mol Essigsäureethylester und 1 mol Wasser aus, so bilden sich nur 0,33 mol Ethanol und 0,33 mol Essigsäure [B1].

Gleichgültig, ob man von der Veresterung oder von der Hydrolyse ausgeht, nach einiger Zeit liegen alle an der Reaktion beteiligten Stoffe als Gemisch vor. Wenn die Temperatur konstant bleibt, ändern sich die Stoffmengen im Gemisch nicht mehr. Die Veresterung und die Esterhydrolyse bilden ein *chemisches Gleichgewicht*. Die Hin- und Rückreaktion wird durch einen **Gleichgewichtspfeil** zusammengefasst:

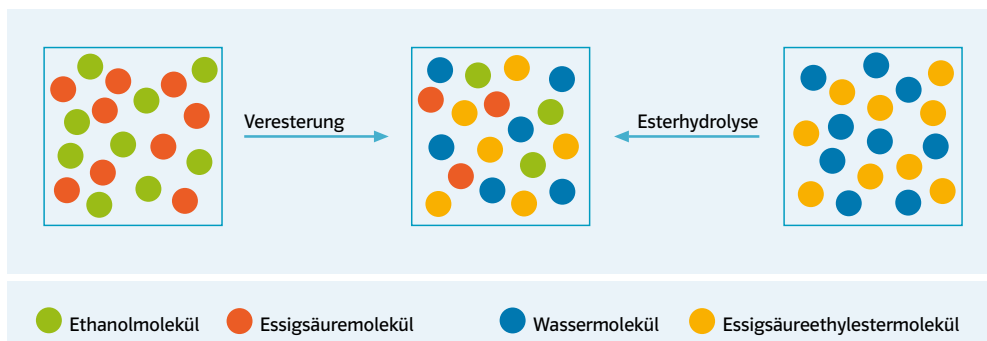


**B2** Zeitlicher Verlauf der Veresterung

**V1** (Schutzbrille! Abzug!)

- a)** Vermischen Sie in einem Erlenmeyerkolben 0,5 mol Essigsäure (30 g bzw. 29 ml) und 0,5 mol Ethanol (23 g bzw. 28 ml). In einem zweiten Erlenmeyerkolben vereinigen Sie 0,5 mol Essigsäureethylester (44 g bzw. 49 ml) und 0,5 mol Wasser (9 g bzw. 9 ml). Geben Sie noch in jeden Kolben 0,2 ml konz. Schwefelsäure und schütteln Sie. Lassen Sie die Kolben verschlossen mindestens 10 Tage stehen.
- b)** Entnehmen Sie nach 10 Tagen jedem Kolben genau 5 ml Flüssigkeit und pipettieren Sie diese in je einen Kolben mit 150 ml kaltem Wasser und 4 Tropfen Phenolphthaleinlösung. Bestimmen Sie die Konzentration der Essigsäure durch Titration mit Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ ). Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die gesamte Flüssigkeit zum ersten Mal rot gefärbt ist. Es muss zügig titriert werden. Berechnen Sie die Stoffmenge der Essigsäure. (Gehen Sie dazu von 57,5 ml Flüssigkeit in jedem Erlenmeyerkolben aus.)

- A1** **a)** Berechnen Sie die Anfangskonzentration der Essigsäure von V1. **b)** Bereits nach 5 Tagen wird dem ersten Kolben eine Probe von 5 ml entnommen. Bei der Titration zur Bestimmung der Essigsäure werden 18 ml Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ ) verbraucht. Berechnen Sie die Konzentration und die Stoffmenge der Essigsäure. Beurteilen Sie durch Vergleich mit B1, ob das chemische Gleichgewicht schon erreicht ist. (Beachten Sie dabei, dass in B1 von der doppelten Stoffmenge ausgegangen wird.)



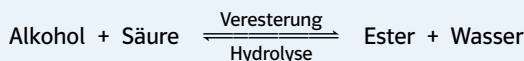
**B3** Bildung und Hydrolyse von Essigsäureethylester. Betrachtung auf der Teilchenebene

### Einstellung des chemischen Gleichgewichts.

Zu Beginn einer Veresterung liegen im Reaktionsgefäß nur Säure- und Alkoholmoleküle vor [B3, links]. Wenn ein Säure- und ein Alkoholmolekül aufeinandertreffen, können sie zu einem Ester- und einem Wassermolekül reagieren. Diese verteilen sich aufgrund der Diffusion gleichmäßig in der Lösung. Mit dem Fortschreiten der Veresterung wird also die Anzahl der Moleküle der Ausgangsstoffe abnehmen und die Anzahl der Moleküle des Esters und des Wassers zunehmen. Die Konzentration der Ausgangsstoffe nimmt also ab und die Konzentration der Reaktionsprodukte nimmt zu. Dies führt dazu, dass immer seltener ein Säuremolekül auf ein Alkoholmolekül trifft, die Veresterung verlangsamt sich.

Gleichzeitig treffen immer häufiger Ester-moleküle auf Wassermoleküle, sodass die Hydrolyse voranschreitet. Im Reaktionsverlauf wird schließlich ein Zustand erreicht, ab dem z. B. pro Minute genau so viele Ester-moleküle gebildet wie gespalten werden. Es ist der Gleichgewichtszustand erreicht [B3, Mitte]. Äußerlich ist keine Stoffmengenänderung eines der beteiligten Stoffes mehr beobachtbar. Die Reaktion ist scheinbar beendet, obwohl noch Ausgangsstoffe vorhanden sind.

**Im chemischen Gleichgewicht werden pro Zeiteinheit genauso viele Ester-moleküle gebildet wie gespalten. Daher ist keine Änderung der Stoffmengen der beteiligten Stoffe zu beobachten.**



**B4** Reaktionsschema einer Gleichgewichtsreaktion

**Gleichgewichtsreaktionen.** Alle Veresterungen und viele weitere Reaktionen sind *Gleichgewichtsreaktionen*, d.h., auch die Rückreaktion läuft in messbarem Umfang ab. In der Reaktionsgleichung kann man dies mit einem Gleichgewichtspfeil darstellen [B4].

Einige umkehrbare Reaktionen zeigen bei Zimmertemperatur fast keine Rückreaktion, z. B. die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff (Knallgasreaktion). Bei höheren Temperaturen ist jedoch auch die Knallgasreaktion eine Gleichgewichtsreaktion.

Üblicherweise schreibt man die exotherme Reaktion von links nach rechts als *Hinreaktion*. Die endotherme *Rückreaktion* liest man von rechts nach links. Da die beiden Reaktionen ständig ablaufen, spricht man auch von einem **dynamischen Gleichgewicht**.

**Das chemische Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht.**

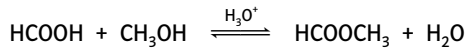
### Edukte und Produkte

Bei Gleichgewichtsreaktionen kann man eigentlich nicht von Edukten (Ausgangsstoffen) und Produkten sprechen, da Produkte gleichermaßen Edukte sind und umgekehrt. Häufig werden aber die links vom Gleichgewichtspfeil stehenden Stoffe als Edukte und die rechts vom Pfeil stehenden als Produkte bezeichnet

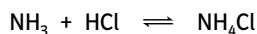
- A2**
- Beschreiben und erklären Sie die Einstellung des Gleichgewichts am Beispiel der Reaktion von Essigsäure mit Ethanol und der Hydrolyse von Essigsäureethylester.
  - Nennen Sie Merkmale des Gleichgewichtszustands.

## 4.11 Praktikum Umkehrbarkeit und Gleichgewicht

Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit umkehrbaren Reaktionen. Die Veresterung von Methansäure mit Methanol ist bei Zimmertemperatur eine Gleichgewichtsreaktion:



Auch die umkehrbare Bildung von Ammoniumchlorid aus Ammoniak und Hydrogenchlorid ist eine Gleichgewichtsreaktion:



Bei Zimmertemperatur ist allerdings keine Rückreaktion zu beobachten. Bei höheren Temperaturen stehen die Edukte und Produkte im Gleichgewicht und ab ca. 340 °C spielt die Hinreaktion praktisch keine Rolle mehr.

### V1 Bildung und Spaltung eines Esters

**Geräte, Materialien, Chemikalien:** 2 Erlenmeyerkolben (50 ml), 4 Erlenmeyerkolben (100 ml), Bürette, Stativ, Bürettenklammer, Messzylinder (25 ml), Messzylinder (100 ml), 2 Kunststoffspritzen (1 ml), Stoppuhr, kaltes dest. Wasser, Schutzbrille, Schutzhandschuhe, Methansäure (Ameisensäure), Methanol, konz. Schwefelsäure, dest. Wasser, Methansäuremethylester, Natronlauge ( $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ ), Phenolphthaleinlösung.

**Durchführung:** a) Vermischen Sie in einem 50-ml-Erlenmeyerkolben schnell (in der folgenden Reihenfolge) 0,25 mol Methanol (8 g bzw. 10 ml), 0,25 mol Methansäure (11,5 g bzw. 9,4 ml) und 0,2 ml konz. Schwefelsäure.

b) Entnehmen Sie sofort und dann nach 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 Minuten mit der Kunststoffspritze 1-ml-Proben. Spritzen Sie die jeweilige Probe sofort in einem 100-ml-Erlenmeyerkolben in 50 ml kaltes Wasser, das mit 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt worden ist. Titrieren Sie zügig den Kolbeninhalt unter ständigem Schütteln mit Natronlauge bis zur ersten sich in der gesamten Flüssigkeit zeigenden Rotfärbung [B1].

c) Vermischen Sie schnell (in der folgenden Reihenfolge) 0,25 mol Methansäuremethylester (15 g bzw. 15,5 ml), 0,25 mol dest. Wasser (4,5 g bzw. 4,5 ml) und 0,2 ml konz. Schwefelsäure.

d) Gehen Sie weiter vor wie in (b).

e) Geben Sie 0,2 ml konz. Schwefelsäure in 19,8 ml dest. Wasser, schütteln Sie kräftig um. Titrieren Sie eine 1-ml-Probe wie in (b).

**Auswertung:** a) Erfassen Sie den Natronlaugeverbrauch tabellarisch. Subtrahieren Sie jeweils den zur Neutralisation der Schwefelsäure notwendigen Natronlaugeverbrauch.

b) Berechnen Sie die Methansäurekonzentrationen zu den verschiedenen Zeitpunkten und stellen Sie die Methansäurekonzentration in Abhängigkeit von der Zeit grafisch dar. Interpretieren Sie das Diagramm.

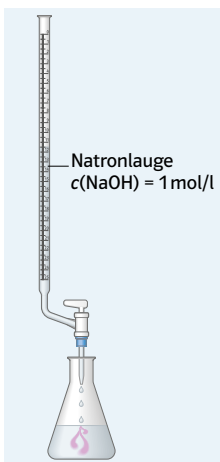
### V2 Bildung und Zersetzung von Ammoniumchlorid

**Geräte, Materialien, Chemikalien:** Spatel, 2 Wattestäbchen, kurzes Glasrohr, Stativ, Doppelmuffe, Stativklammer, 2 Bechergläser (25 ml), Reagenzglas, Gasbrenner, Universalindikatorpapier, Glaswolle oder Watte, konz. Salzsäure, konz. Ammoniaklösung, Ammoniumchlorid.

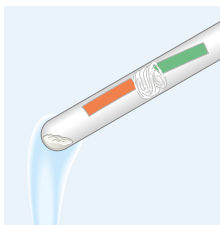
**Durchführung:** (Abzug!) a) Befestigen Sie das Glasrohr waagrecht am Stativ und geben Sie konz. Salzsäure und konz. Ammoniaklösung in je ein Becherglas. Tauchen Sie je ein Wattestäbchen mit dem Ende in die Reagenzien. Stecken Sie die benetzten Enden der Wattestäbchen in die beiden Enden des Glasrohrs [B3].

b) Erhitzen Sie mit der nicht leuchtenden Brennerflamme fächelnd eine sehr kleine Ammoniumchloridportion in einem Reagenzglas, an dessen Wandung zwei feuchte Stücke Universalindikatorpapier, getrennt durch einen Glaswolle- oder Wattebausch, liegen [B2]. Unterbrechen Sie ab und zu das Erhitzen und schauen Sie genau auf das Indikatorpapier.

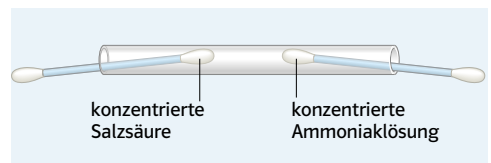
**Auswertung:** Beschreiben und erklären Sie Ihre Beobachtungen.



B1 Titration zu Versuch 1



B2 Zu Versuch 2(b)



B3 Zu Versuch 2(a)

## 4.12 Praktikum Gleichgewichtseinstellung im Modell

### V1 Das Kugelspiel

**Materialien:** 10 blaue Kugeln, 10 gelbe Kugeln, 10 rote Kugeln, 10 grüne Kugeln, Beutel oder Karton. Die Kugeln sollten etwa gleich groß sein. Anstelle der Kugeln können z. B. auch farbige Schokolinsen eingesetzt werden.

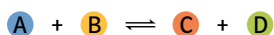
**Durchführung: a)** Geben Sie die 10 blauen und die 10 gelben Kugeln in den Beutel (bzw. Karton).

**b)** Greifen Sie in den Beutel und entnehmen Sie zwei Kugeln. Haben Sie die Kombination blau / gelb gezogen, so ersetzen Sie die beiden Kugeln durch eine rote und eine grüne Kugel. Haben Sie zwei Kugeln gleicher Farbe erwischt, so legen Sie diese zurück in den Beutel.

**c)** Ab dem Zug, bei dem auch rote und grüne Kugeln im Beutel sind, gehen Sie prinzipiell wie in (b) beschrieben vor. Allerdings müssen Sie bei Ziehung der Kombination rot / grün statt dieser beiden Kugeln eine blaue und eine gelbe Kugel in den Beutel geben.

**Auswertung: a)** Erstellen Sie in Ihrem Heft eine Tabelle wie B1.

**b)** Werten Sie die Tabelle grafisch aus, indem Sie die Anzahl der blauen bzw. gelben Kugeln und die Anzahl  $N$  der roten bzw. grünen Kugeln über der Nummer der Ziehung auftragen. Interpretieren Sie die Tabelle und das Diagramm. Übertragen Sie das Ergebnis auf die Gleichgewichtsreaktion



### V2 Der Stechhebersversuch

**Geräte und Materialien:** 2 Messzylinder (100 ml), 2 Glasrohre mit deutlich unterschiedlichem Durchmesser, Methylorangefärbung. Die

Ziehung Nr.	$N$ (blau)	$N$ (gelb)	$N$ (rot)	$N$ (grün)
0	10	10	0	0
1				
2				
...				

B1 Tabelle zu Versuch 1

Glasrohre werden vor dem Versuch mit einem wasserfesten Folienschreiber skaliert, Ablesegenauigkeit 0,5 ml.

**Durchführung: a)** Erstellen Sie in Ihrem Heft eine Tabelle wie B2.

**b)** Geben Sie in einen Messzylinder 5 Tropfen Methylorangefärbung und anschließend 90 ml Wasser.

**c)** Stellen Sie das dickere Glasrohr in den Messzylinder A und das dünnere in Messzylinder B. (Die Glasrohre müssen jeweils den Boden berühren [B3]!)

**d)** Verschieben Sie die Öffnung der Glasrohre jeweils mit einem Daumen und ziehen Sie die Glasrohre aus den Zylindern heraus. Lesen Sie das Volumen in jedem Glasrohr ab und tragen Sie den Wert in die Tabelle ein.

**e)** Übertragen Sie nun das in den Glasrohren enthaltene Wasser gleichzeitig in den jeweils anderen Zylinder. Lesen Sie die Volumina des Wassers in den Messzylindern ab und tragen Sie diese in die Tabelle ein. (Beim Ablesen dürfen sich die Glasrohre nicht in den Messzylindern befinden! Achten Sie darauf, dass jedes Glasrohr wieder in den gleichen Messzylinder gestellt wird!)

**f)** Wiederholen Sie die Schritte (c) bis (e) ca. 25-mal.

**Auswertung: a)** Werten Sie die Tabelle grafisch aus, indem Sie jeweils über der Nummer des Übertragungsvorgangs

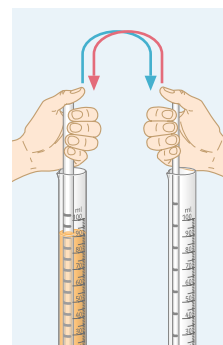
– die Wasservolumina in den Rohren A und B,  
– in ein zweites Diagramm die Wasservolumina in den Messzylindern A und B auftragen.

**b)** Interpretieren Sie die Tabelle und die Diagramme.

**c)** Beschreiben Sie, wie die Diagramme aussehen würden, wenn die zwei Glasrohre den gleichen Innendurchmesser hätten.

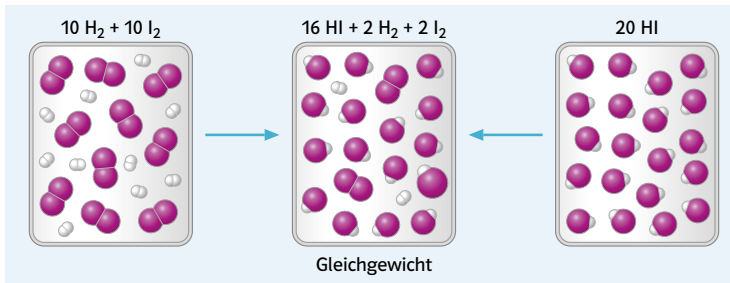
Übertragungsvorgang Nr.	V(Wasser) in ml			
	im Glasrohr		im Messzylinder	
	A	B	A	B
0	–	–	90	0
1		0		
...				

B2 Tabelle zu Versuch 2



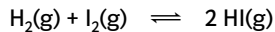
B3 Versuchsaufbau zu Versuch 2

# 4.13 Das Massenwirkungsgesetz



**B1** Gleichgewichtseinstellung

Ein sehr gründlich untersuchtes chemisches Gleichgewicht ist die Bildung und der Zerfall von Hydrogeniodid (Iodwasserstoff):



Auch bei dieser Reaktion zeigt sich, wie bei der Veresterung und Esterhydrolyse, dass ein Zustand eintritt, in dem sich die Konzentrationen der Stoffe nicht mehr ändern.

Dabei ist es gleichgültig, ob man z. B. von 1 mol Iod und 1 mol Wasserstoff oder 2 mol Hydrogeniodid ausgeht. Bei einem Volumen von 1 l und einer Temperatur von 448 °C, bei der die Reaktion genügend schnell abläuft, findet man nach Einstellung des Gleichgewichts  $c(\text{I}_2) = c(\text{H}_2) \approx 0,22 \text{ mol/l}$  und  $c(\text{HI}) \approx 1,56 \text{ mol/l}$ . Die Konzentration des Hydrogeniodids ist wesentlich größer als die des Iods und des Wasserstoffs. Das Gleichgewicht liegt also auf der Seite des Hydrogeniodids.

Temperatur in °C	$K_c$
356	67
393	60
448	51
508	40

**B2** Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichtsreaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$  bei unterschiedlichen Temperaturen

$c(\text{H}_2)$ in $10^{-3} \text{ mol/l}$	$c(\text{I}_2)$ in $10^{-3} \text{ mol/l}$	$c(\text{HI})$ in $10^{-3} \text{ mol/l}$	$K_c$ bei 448 °C
18,14	0,41	19,38	50,5
10,94	1,89	32,61	51,4
4,57	8,69	46,28	53,9
2,23	23,95	51,30	49,3
0,86	67,90	53,40	48,8
0,65	87,29	52,92	49,4
Mittelwert: $K_c = 50,6$			

**B3** Experimentell ermittelte Ergebnisse zur Gleichgewichtsreaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$

**Gleichgewichtskonstante.** Die Lage eines Gleichgewichts lässt sich quantitativ beschreiben. Ein chemisches Gleichgewicht ist durch gleiche Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion charakterisiert [B4]. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildung und des Zerfalls von Hydrogeniodid sind:

$$v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

$$v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c^2(\text{HI})$$

Im chemischen Gleichgewicht gilt:

$$v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$$

$$k_{\text{hin}} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) = k_{\text{rück}} \cdot c^2(\text{HI})$$

Umstellen der Gleichung ergibt:

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

Der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten kann zu einer neuen Konstante  $K_c$  zusammengefasst werden, man bezeichnet sie als *Gleichgewichtskonstante*:

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

Diese Gleichung zeigt also wie das Experiment, dass der Quotient der Konzentrationen im Gleichgewicht unabhängig von den Ausgangskonzentrationen ist.

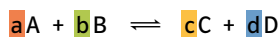
Der Chemiker MAX BODENSTEIN konnte für diese Reaktion 1893 durch verschiedene Messungen zeigen, dass bei 448 °C die Gleichgewichtskonstante  $K_c \approx 51$  ist [B3]. Für andere Temperaturen ergeben sich andere Werte [B2].

Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  ist also *abhängig* von der Temperatur und *unabhängig* von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Gleichgültig, welche Stoffmengen an Wasserstoff, Iod oder Hydrogeniodid zu Beginn gewählt werden: Immer stellt sich das Gleichgewicht bei 448 °C so ein, dass der Quotient der Konzentrationen den Wert 51 annimmt.



**Massenwirkungsgesetz.** Die Überlegungen zum Gleichgewicht zwischen Iod, Wasserstoff und Hydrogeniodid gelten auch für andere Reaktionen, bei denen die Edukte und Produkte alle gasförmig im selben Behälter vorliegen oder alle im selben Lösungsmittel gelöst sind, d. h. in einem *homogenen System*. Stehen in einer Reaktionsgleichung von einer Teilchenart zwei Teilchen, wie z. B. 2 HI, so ist das Produkt von zwei gleichen Konzentrationen, also das Quadrat  $c^2(\text{HI})$ , einzusetzen. Allgemein werden die Konzentrationen der Teilchen mit den zugehörigen *Koeffizienten* der Reaktionsgleichung *potenziert*.

Für eine allgemeine Reaktion



in einem homogenen System gilt:

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

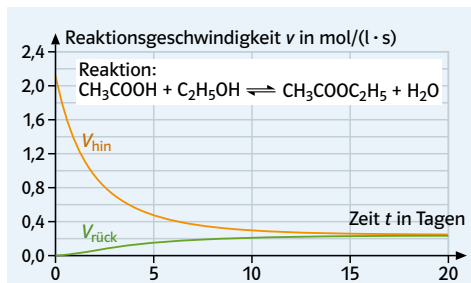
Diese quantitative Beschreibung eines **homogenen Gleichgewichts** bezeichnet man als *Massenwirkungsgesetz* (MWG).

Im chemischen Gleichgewicht bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus den Konzentrationen der rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Teilchen dividiert durch das Produkt aus den Konzentrationen der links stehenden Teilchen konstant.

Die Koeffizienten der Reaktionsgleichung treten als Exponenten der Konzentrationen auf.

**A1** Erklären Sie, warum sich im Gleichgewicht die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer nicht ändern, obwohl die Hin- und Rückreaktion weiter ablaufen.

**A2** 8,300 mol Wasserstoff und 2,940 mol Iod werden in einem Gefäß ( $V = 2000 \text{ ml}$ ) auf  $508^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach der Einstellung des Gleichgewichts ist  $n(\text{HI}) = 5,596 \text{ mol}$ . Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ . (Kleine Hilfe: 5,596 mol Hydrogeniodid werden aus 2,798 mol Wasserstoff und 2,798 mol Iod gebildet.)



**B4** Verlauf einer Gleichgewichtseinstellung

Die *Einheit* der Gleichgewichtskonstante  $K_c$  ist abhängig von den Koeffizienten in der Reaktionsgleichung.  $K_c$  kann z. B. die Einheit  $\text{l/mol}$  haben (Kap. 4.15). Beim Rechenbeispiel in B5 hat  $K_c$  die Einheit 1 (Eins).

Das Massenwirkungsgesetz kann auch unabhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit aus der chemischen Energetik hergeleitet werden. Es gilt folglich auch dann, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht in so einfacher Weise von den Konzentrationen abhängen wie beim  $\text{H}_2/\text{I}_2/\text{HI}$ -Gleichgewicht.

**Massenwirkungsgesetz**

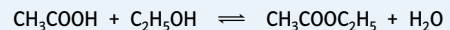
Der Name stammt von der alten Bezeichnung „aktive Masse“ für die Massenkonzentration. Das Massenwirkungsgesetz wurde 1867 von den Norwegern CATO MAXIMILIAN GULDBERG und PETER WAAGE formuliert.

**MWG** Häufig verwendete Abkürzung für Massenwirkungsgesetz

Essigsäure und Ethanol werden in Aceton gelöst. Vor der Reaktion sind die Konzentrationen  $c_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,90 \text{ mol/l}$  und  $c_0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,90 \text{ mol/l}$ . Nach Eintreten des Gleichgewichtszustands ist bei Zimmertemperatur  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,30 \text{ mol/l}$  und  $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,30 \text{ mol/l}$ .

- Ermitteln Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ .
- Berechnen Sie die Esterausbeute.

Lösungsweg:



Ausgangskonzentrationen $c_0$ in mol/l	0,90	0,90	0	0
Gleichgewichtskonzentrationen $c$ in mol/l	0,30	0,30	$0,90 - 0,30$	$0,90 - 0,30$

a) MWG: 
$$K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{0,60 \text{ mol/l} \cdot 0,60 \text{ mol/l}}{0,30 \text{ mol/l} \cdot 0,30 \text{ mol/l}} = 4,0$$

b) Ausbeute (Ester) = 
$$\frac{\text{Konzentration des Esters im Gleichgewicht}}{\text{Konzentration des Esters bei vollständiger Umsetzung}} = \frac{0,60 \text{ mol/l}}{0,90 \text{ mol/l}} \approx 0,67 = 67\%$$

**B5** Rechenbeispiel zur Gleichgewichtskonstante und Ausbeute

## 4.14 Impulse Berechnungen zum Massenwirkungsgesetz

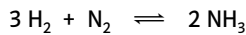
Berechnungen zum Massenwirkungsgesetz sind eigentlich nicht schwer, wenn man ein paar Grundregeln beachtet [B1].

### Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten

#### Beispiel 1:

In einem Stahlzylinder mit 10,0 Liter Volumen werden Wasserstoff und Stickstoff miteinander zur Reaktion gebracht. Bei einer Temperatur von 727 °C liegen im Gleichgewicht 15,0 mol Wasserstoff, 11,3 mol Stickstoff und 0,95 mol Ammoniak vor. Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  soll berechnet werden.

#### 1. Reaktionsgleichung:



#### 2. Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2)}$$

3. Aus den Stoffmengen *im Gleichgewicht* werden zunächst die Stoffmengenkonzentrationen  $c = n/V$  berechnet:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2) &= 15,0 \text{ mol} / (10,0 \text{ l}) = 1,50 \text{ mol/l} \\ c(\text{N}_2) &= 11,3 \text{ mol} / (10,0 \text{ l}) = 1,13 \text{ mol/l} \\ c(\text{NH}_3) &= 0,95 \text{ mol} / (10,0 \text{ l}) = 0,095 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

4. Stoffmengenkonzentrationen ins Massenwirkungsgesetz einsetzen:

$$K_c = \frac{(0,095 \text{ mol/l})^2}{(1,50 \text{ mol/l})^3 \cdot 1,13 \text{ mol/l}} \approx 0,0024 \text{ l}^2/\text{mol}^2$$

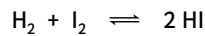
1. Erstellen der Reaktionsgleichung (falls nicht schon gegeben)
2. Formulieren des Massenwirkungsgesetzes der Reaktion
3. Ermitteln der gegebenen und der gesuchten Größen. Dabei beachten:
  - Unterscheiden zwischen Größen *bei Reaktionsbeginn* ( $c_0$ ,  $n_0$ ) und Größen *im Gleichgewicht* ( $c$ ,  $n$ )
  - Einbeziehen der Reaktionsgleichung in die Überlegungen zu unbekanntem Konzentrationen (z. B.: pro Eduktmolekül A werden zwei Produktmoleküle D gebildet)
  - Gleichgewichtskonzentrationen ggf. berechnen
4. Einsetzen aller gegebenen und gesuchten Größen in das Massenwirkungsgesetz, ggf. Auflösen nach der gesuchten Größe

**B1** Anleitung zu Berechnungen mit dem Massenwirkungsgesetz

#### Beispiel 2:

In eine Stahlflasche mit einem Volumen von 2500 cm<sup>3</sup> werden 8,300 mol Wasserstoff und 2,940 mol Iod eingeschlossen. Nach Erreichen des Gleichgewichts bei einer Temperatur von 448 °C liegt in dem Gefäß das Produkt Hydrogeniodid in einer Konzentration von 2,260 mol/l vor. Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  soll berechnet werden.

#### 1. Reaktionsgleichung:



#### 2. Massenwirkungsgesetz:

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

3. Aus den Stoffmengen *bei Reaktionsbeginn* werden zunächst die Stoffmengenkonzentrationen  $c_0 = n_0/V$  berechnet:

$$\begin{aligned} c_0(\text{H}_2) &= 8,300 \text{ mol} / (2,500 \text{ l}) = 3,320 \text{ mol/l} \\ c_0(\text{I}_2) &= 2,940 \text{ mol} / (2,500 \text{ l}) = 1,176 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Aus der Reaktionsgleichung ist ersichtlich, dass je *zwei* HI-Moleküle aus *einem* H<sub>2</sub>-Molekül und *einem* I<sub>2</sub>-Molekül gebildet werden. Bei der Reaktion werden also halb so viele H<sub>2</sub>- und I<sub>2</sub>-Moleküle verbraucht, wie HI-Moleküle gebildet werden. Die Stoffmengenkonzentrationen der Edukte im Gleichgewicht sind entsprechend kleiner:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_2) &= c_0(\text{H}_2) - 0,5 \cdot c(\text{HI}) \\ &= 3,320 \text{ mol/l} - 0,5 \cdot 2,260 \text{ mol/l} \\ &= 3,320 \text{ mol/l} - 1,130 \text{ mol/l} = 2,190 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{I}_2) &= c_0(\text{I}_2) - 0,5 \cdot c(\text{HI}) \\ &= 1,176 \text{ mol/l} - 0,5 \cdot 2,260 \text{ mol/l} \\ &= 1,176 \text{ mol/l} - 1,130 \text{ mol/l} = 0,046 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

4. Stoffmengenkonzentrationen ins Massenwirkungsgesetz einsetzen:

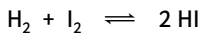
$$K_c = \frac{(2,260 \text{ mol/l})^2}{2,190 \text{ mol/l} \cdot 0,046 \text{ mol/l}} \approx 51$$

**Ermittlung von Gleichgewichtskonzentrationen**

**Beispiel 3:**

Für die Bildung von Hydrogeniodid aus Iod und Wasserstoff hat bei 393 °C die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  einen Wert von 60. In einem Gefäß mit 1000 cm<sup>3</sup> Volumen werden bei der genannten Temperatur 1,000 mol Iod und 2,000 mol Wasserstoff zur Reaktion gebracht. Die Gleichgewichtskonzentrationen aller Reaktionspartner sollen berechnet werden.

**1. Reaktionsgleichung:**



**2. Massenwirkungsgesetz:**

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

**3. Aus den Stoffmengen bei Reaktionsbeginn werden zunächst die Stoffmengenkonzentrationen  $c_0 = n_0/V$  berechnet:**

$$c_0(\text{H}_2) = 2,000 \text{ mol} / (1,000 \text{ l}) = 2,000 \text{ mol/l}$$

$$c_0(\text{I}_2) = 1,000 \text{ mol} / (1,000 \text{ l}) = 1,000 \text{ mol/l}$$

Bei der Reaktion werden halb so viele H<sub>2</sub>- und I<sub>2</sub>-Moleküle verbraucht, wie HI-Moleküle gebildet werden [Beispiel 2]. Wegen der besseren Übersichtlichkeit rechnet man mit den **Zahlenwerten** der Stoffmengenkonzentrationen {c} ohne die Nullen nach dem Komma:

	HI	H <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
{c <sub>0</sub> }	0	2	1
{c}	x	2 - 0,5x	1 - 0,5x

**4. Wert der Gleichgewichtskonstanten und Zahlenwerte der Stoffmengenkonzentrationen ins Massenwirkungsgesetz einsetzen:**

$$60 = \frac{x^2}{(2 - 0,5x) \cdot (1 - 0,5x)}$$

$$= \frac{x^2}{2 - x - 0,5x + 0,25x^2}$$

$$= \frac{x^2}{2 - 1,5x + 0,25x^2}$$

Mit dem Nenner multiplizieren:

$$60 \cdot (2 - 1,5x + 0,25x^2) = x^2$$

$$120 - 90x + 15x^2 = x^2$$

Weiter umstellen:

$$120 - 90x + 15x^2 - x^2 = 0$$

$$14x^2 - 90x + 120 = 0$$

Eine quadratische Gleichung vom Typ

$$ax^2 + bx + c = 0$$

hat die Lösungen

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

Wenn man in diese Formel die Werte  $a = 14$ ,  $b = -90$  und  $c = 120$  einsetzt, dann erhält man für  $x$  zwei Lösungen:

$$x_1 \approx 4,541$$

$$x_2 \approx 1,888$$

Die erste Lösung  $x_1$  kann aus „chemischer Sicht“ nicht richtig sein, denn 1 mol Iod bzw. 2 mol Wasserstoff reicht nicht zur Bildung von 4,541 mol Hydrogeniodid aus.

Mit der zweiten Lösung  $x_2$  lassen sich dann alle Gleichgewichtskonzentrationen berechnen (vgl. Tabelle in der linken Spalte). Die in der Rechnung weggelassene Einheit mol/l wird wieder eingefügt:

$$c(\text{HI}) = x_2 \text{ mol/l} \approx 1,888 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}_2) = (2 - 0,5x_2) \text{ mol/l} \approx 1,056 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{I}_2) = (1 - 0,5x_2) \text{ mol/l} \approx 0,056 \text{ mol/l}$$

Zur Probe kann man noch die Gleichgewichtskonzentrationen ins Massenwirkungsgesetz einsetzen:

$$\frac{(1,888 \text{ mol/l})^2}{1,056 \text{ mol/l} \cdot 0,056 \text{ mol/l}} \approx 60 = K_c$$

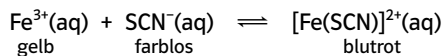
**Zahlenwert**

Der Zahlenwert der Stoffmengenkonzentration ist:  $\{c\} = c / (\text{mol/l})$   
Umgekehrt gilt:  $c = \{c\} \text{ mol/l}$

# 4.15 Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts

Viele chemische Reaktionen, die in der Natur ablaufen oder in einem Industriebetrieb zur Gewinnung von Produkten eingesetzt werden, sind Gleichgewichtsreaktionen. Trotzdem kann man die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches im Gleichgewicht beeinflussen und dadurch z. B. die Ausbeute eines gewünschten Stoffes erhöhen. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man chemische Gleichgewichte beeinflussen kann.

**Konzentrationsänderung.** Thiocyanationen (SCN<sup>-</sup>) lagern sich in einer Gleichgewichtsreaktion an Eisen(III)-Ionen an und bilden eine blutrote Verbindung [V1]:



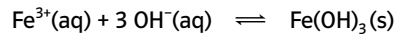
Anhand der Farbe der Lösung kann man abschätzen, ob die Konzentration der [Fe(SCN)]<sup>2+</sup>-Ionen hoch oder niedrig ist.

Gibt man zu dem im Gleichgewicht befindlichen Gemisch farbloses Kaliumthiocyanat, so vertieft sich die Farbe der Lösung. Die Konzentration der [Fe(SCN)]<sup>2+</sup>-Ionen ist also gestiegen. Auch die Zugabe von Eisen(III)-Ionen bewirkt eine Erhöhung der Konzentration des Reaktionsproduktes [B1]. Dies lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz erklären:

$$K_c = \frac{c([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{SCN}^{-})}$$

Erhöht man die Konzentration der Thiocyanationen durch Zugabe von Kaliumthiocyanat, wird der Nenner des MWG größer. Das Gleichgewicht stellt sich dadurch wieder ein, dass ein Teil der zugeführten Thiocyanationen mit Eisen(III)-Ionen zu [Fe(SCN)]<sup>2+</sup>-Ionen reagiert. Der Zähler des MWG wird also auch größer, bis der gesamte Bruch wieder den Wert von K<sub>c</sub> erreicht.

Gibt man zu der Lösung Natriumhydroxid, so wird ihre Farbe deutlich heller. Eisen(III)-Ionen bilden mit den Hydroxidionen einen schwer löslichen Niederschlag:

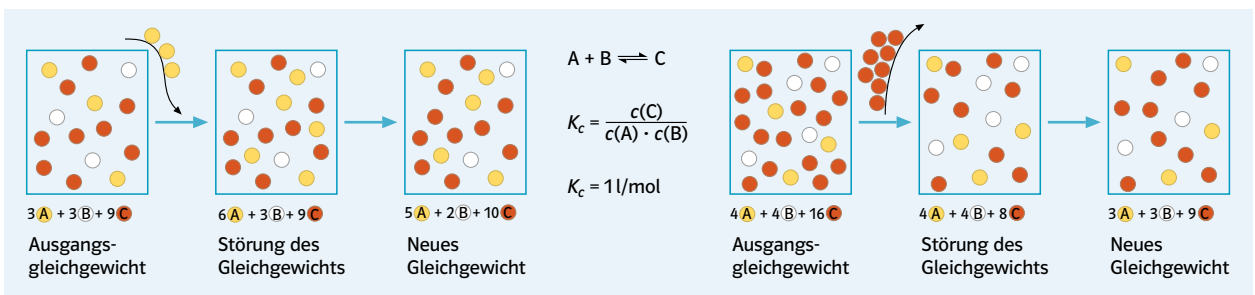


Die Entfernung von Eisen(III)-Ionen führt zu einer Verkleinerung des Nenners des MWG. Durch Zerfall von [Fe(SCN)]<sup>2+</sup>-Ionen werden daraufhin Eisen(III)-Ionen und Thiocyanationen gebildet, sodass auch der Zähler des MWG kleiner wird, bis K<sub>c</sub> wieder erreicht ist.

Die Zugabe des Kaliumthiocyanats hat zwar zu einer Erhöhung der Konzentration der Thiocyanationen geführt, durch die erneute Gleichgewichtseinstellung fällt diese *Konzentrationserhöhung* aber kleiner aus. Die Entfernung von Eisen(III)-Ionen hat zwar zu einer Erniedrigung ihrer Konzentration geführt, durch die erneute Gleichgewichtseinstellung fällt diese *Konzentrationserniedrigung* kleiner aus.



**B1** Zugabe von Eisen(III)-chlorid-Lösung zu verdünnter Eisen(III)-chlorid-Kaliumthiocyanat-Lösung



Zufuhr eines Reaktionspartners (hier: A) verschiebt das Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil dieser Komponente verbraucht.

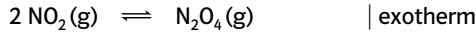
Wegnahme eines Reaktionspartners (hier: B) verschiebt das Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil dieser Komponente entstehen lässt.

**B2** Beeinflussung eines chemischen Gleichgewichts durch Stoffmengen- und Konzentrationsänderung



**Temperatur und Gleichgewichtskonstante.**

Für die Gleichgewichtsreaktion

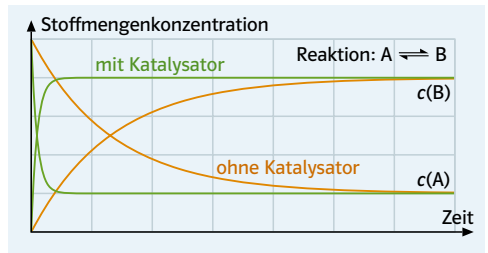


lautet das Massenwirkungsgesetz:  $K_c = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$

Bei Temperaturerhöhung steigt die Konzentration des Stickstoffdioxids im Gasgemisch. Die Konzentration des Distickstofftetraoxids sinkt. Wird der Nenner des MWG größer, der Zähler aber kleiner, muss  $K_c$  kleiner werden. Bei Temperaturerniedrigung wird  $K_c$  größer [B4].

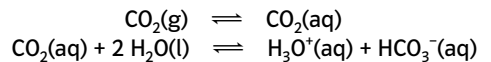
Es hängt von der Formulierung der Gleichgewichtsreaktion ab, ob die Konzentration eines Reaktionspartners im Nenner oder im Zähler des MWG steht. Je nach Formulierung wird bei einer Temperaturerhöhung  $K_c$  größer oder kleiner. Im obigen Beispiel ist die Gleichgewichtsreaktion so formuliert worden, dass sie von links nach rechts exotherm verläuft. Dies wird häufig, wenn auch nicht immer, so gehandhabt. Zur eindeutigen Zuordnung von  $K_c$  gehört immer die Gleichgewichtsreaktion bzw. die Formulierung des MWG.

**Gleichgewicht und Katalysator.** Eine Temperaturänderung bewirkt eine Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung. Ein Katalysator führt wie eine Temperaturerhöhung zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts, aber er beeinflusst nicht die Gleichgewichtszusammensetzung [B5]. Durch einen Katalysator kann die Gleichgewichtskonstante grundsätzlich nicht verändert werden.



**B5** Gleichgewichtseinstellung mit und ohne Katalysator

**Druckänderung.** Füllt man in einen Kolbenprober Wasser und Kohlenstoffdioxid, so löst sich ein wenig Kohlenstoffdioxid im Wasser [V3]. Ein Teil des gelösten Kohlenstoffdioxids reagiert mit Wasser zu Oxonium- und Hydrogencarbonationen weiter. Es stellen sich zwei Gleichgewichte ein:



Drückt man den Kolben in den Zylinder und erhöht dadurch den Druck, so löst sich ein Teil des gasförmigen Kohlenstoffdioxids in der Flüssigkeit. Ein Teil dieses gelösten Kohlenstoffdioxids reagiert wiederum mit dem Wasser. Durch das Lösen des Kohlenstoffdioxids sinkt die Anzahl der Moleküle im Gasraum. Die von außen bewirkte Druckerhöhung wird also durch das Gleichgewichtssystem teilweise kompensiert.

Entsprechendes ist bei dem System  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  zu beobachten [B6, V4]. Erhöht man schnell den Druck und verringert dadurch das Volumen, so vertieft sich zunächst die braune Farbe infolge der Konzentrationserhöhung des eingeschlossenen Stickstoffdioxids. Anschließend hellt sich das Gasgemisch aber wieder etwas auf, weil sich das Gleichgewicht zugunsten des farblosen Distickstofftetraoxids verschiebt. Damit verringert das System die von außen erzeugte Druckerhöhung, indem es das Gleichgewicht zu der Seite verschiebt, die die geringere Teilchenanzahl aufweist. Bei einer Druckerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht zu der Seite mit der größeren Teilchenanzahl.

**Volumenanteil und Stoffmengenkonzentration**

Der Volumenanteil  $\varphi$  eines Gases lässt sich bei gegebenem molarem Volumen  $V_m$  in die Stoffmengenkonzentration  $c$  umrechnen:

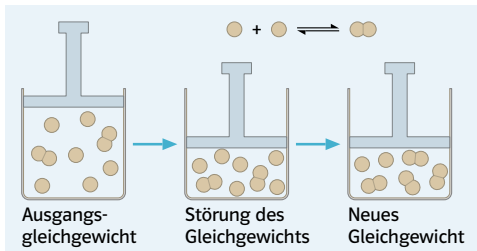
$$c = \frac{\varphi}{V_m}$$

Dabei nimmt man näherungsweise an, dass das  $V_m$  für alle enthaltenen Gase gleich ist

Temperatur	27 °C	100 °C
$\varphi(\text{NO}_2)$	0,20 oder 20%	0,89 oder 89%
$\varphi(\text{N}_2\text{O}_4)$	0,80 oder 80%	0,11 oder 11%
$V_m$ (bei 1013 hPa)	24,6 l/mol	30,6 l/mol
$c(\text{NO}_2)$	$\frac{1}{24,6 \text{ l/mol}} \cdot 0,20 \approx 0,0081 \text{ mol/l}$	$\frac{1}{30,6 \text{ l/mol}} \cdot 0,89 \approx 0,029 \text{ mol/l}$
$c(\text{N}_2\text{O}_4)$	$\frac{1}{24,6 \text{ l/mol}} \cdot 0,80 \approx 0,033 \text{ mol/l}$	$\frac{1}{30,6 \text{ l/mol}} \cdot 0,11 \approx 0,0036 \text{ mol/l}$
$K_c = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$	$\frac{0,033 \text{ mol/l}}{(0,0081 \text{ mol/l})^2} \approx 500 \text{ l/mol}$	$\frac{0,0036 \text{ mol/l}}{(0,029 \text{ mol/l})^2} \approx 4,3 \text{ l/mol}$

**B4** Temperaturabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstante





### B6 Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts einer Gasreaktion durch Druckerhöhung

Dies lässt sich auch mit dem Massenwirkungsgesetz zeigen: Eine *Verringerung* des Volumens bedeutet eine *Erhöhung* der Konzentration beider Gase. Dies wirkt sich allerdings im Nenner des MWG stärker aus, da die Konzentration von Stickstoffdioxid im Quadrat steht. Folglich bildet sich Distickstofftetraoxid, bis der Bruch wieder den Wert von  $K_c$  erreicht hat. Eine Druckänderung beeinflusst also chemische Gleichgewichte immer dann, wenn sich die Teilchenanzahl gasförmiger Stoffe durch eine Gleichgewichtsverschiebung ändert.

**Eine Druckerhöhung verschiebt ein Gleichgewicht, an dem gasförmige Stoffe beteiligt sind, zu der Seite mit der kleineren Anzahl von Gasteilchen.**

**Eine Druckerniedrigung verschiebt ein Gleichgewicht, an dem gasförmige Stoffe beteiligt sind, zu der Seite mit der größeren Anzahl von Gasteilchen.**

**Die Gleichgewichtskonstante ändert sich bei Druckänderung nicht.**

Chemische Gleichgewichte ohne Beteiligung von Gasen werden durch eine Druckänderung kaum beeinflusst. Auch Gleichgewichtsreaktionen, bei denen gasförmige Stoffe auftreten, werden nur dann beeinflusst, wenn sich die Teilchenanzahl in der Gasphase durch eine Gleichgewichtsverschiebung ändert. So ist z. B. durch eine Druckänderung des Systems  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$  keine Erhöhung der Ausbeute an Hydrogeniodid zu erzielen, da sich die Teilchenanzahl nicht ändert. Auf der linken Seite des Gleichgewichtspfeils steht die gleiche Teilchenanzahl gasförmiger Stoffe wie auf der rechten Seite des Gleichgewichtspfeils.

**V3** Lassen Sie in einen Kolbenprober mit Hahn 80 ml Kohlenstoffdioxid strömen. Saugen Sie anschließend 20 ml kaltes Leitungswasser ein, das mit Universalindikator versetzt worden ist, und schließen Sie den Hahn.

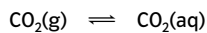
**a)** Schütteln Sie den Kolbenprober gut durch. **b)** Pressen Sie das Gasvolumen kräftig zusammen und halten Sie den Stempel einige Minuten fest. **c)** Lassen Sie den Stempel wieder los. **d)** Ziehen Sie den Stempel ein wenig heraus und halten Sie ihn einige Minuten fest.

**V4** (Abzug!) Ein sehr dicht schließender Kolbenprober mit Hahn wird mit Stickstoffdioxid / Distickstofftetraoxid gefüllt. Man verringert rasch das Gasvolumen des Kolbens durch kräftiges Hineindrücken des Stempels und wartet zwei bis drei Minuten. Anschließend zieht man den Stempel schnell heraus und wartet wieder zwei bis drei Minuten.

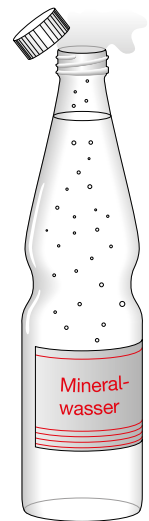
### Exkurs Kohlenstoffdioxid in Getränken

Wird eine Coladose oder Mineralwasserflasche geöffnet, bildet sich über der Öffnung ein feiner, weißer Nebel, gleichzeitig bilden sich Gasblasen. Woher rühren diese Phänomene?

Beim Hersteller wurde das Getränk bei einem Kohlenstoffdioxid-Druck von 2000 bis 3000 hPa abgefüllt. In der Dose oder Flasche stellte sich ein Gleichgewicht zwischen dem gelösten und dem gasförmigen Kohlenstoffdioxid ein:



Wird der Verschluss geöffnet, fällt der Druck schlagartig auf den Atmosphärendruck ab (ca. 1013 hPa), und das Gas dehnt sich aus, da ihm jetzt ein größerer Raum zur Verfügung steht. Durch die Ausdehnung sinkt die Temperatur sehr stark. Wasserdampf kondensiert und bildet den feinen Nebel. Das Entweichen des Kohlenstoffdioxids aus der Flasche führt dazu, dass sich das Gleichgewicht zugunsten des ungelösten Kohlenstoffdioxids verschiebt. In der Lösung bilden viele Kohlenstoffdioxidmoleküle Mikrobläschen. Diese vereinigen sich zu größeren Blasen, die nach oben steigen. Wird die Flasche oder Dose wieder verschlossen, stellt sich erneut ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und gasförmigem Kohlenstoffdioxid ein.



**Das Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN.** In den Jahren 1884 bis 1888 formulierten HENRY LE CHATELIER und FERDINAND BRAUN ein Prinzip, das die Gesetzmäßigkeiten der Gleichgewichtsverschiebung zusammenfasste:

Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches chemisches System Zwang durch eine Änderung der Temperatur, des Druckes oder der Konzentration aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der die zunächst erfolgte Änderung verringert wird.

Mit diesem „Prinzip vom kleinsten Zwang“ lässt sich also die *Richtung* der Gleichgewichtsverschiebung bei einer Beeinflussung des Gleichgewichts angeben. Das Massenwirkungsgesetz beschreibt Gleichgewichte und Gleichgewichtsverschiebungen *quantitativ*.

**A1** Chromat- und Dichromationen stehen in wässriger Lösung im Gleichgewicht:  
 $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$   
 Erklären Sie, wie sich das Gleichgewicht bei Zugabe einer Säure bzw. Lauge verschiebt.

**A2** Entscheiden Sie bei folgenden Reaktionen, in welche Richtung das System bei Druckerhöhung bzw. Druckerniedrigung ausweicht.  
 a)  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$   
 b)  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$   
 c)  $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$   
 d)  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

**A3** Formulieren Sie für die folgende Reaktion das Massenwirkungsgesetz:  
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HCl}$  | exotherm  
 Wie verändert sich  $K_c$  bei einer Temperaturerhöhung bzw. -erniedrigung?

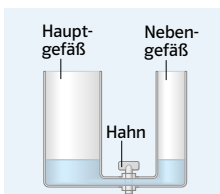
**Exkurs Ein Modell zum Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN**

Eine Gleichgewichtsreaktion kann mit der in B7 gezeigten Anordnung verglichen werden.

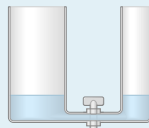
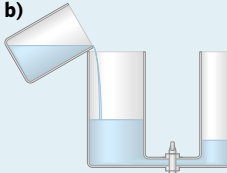
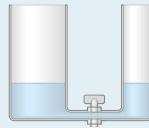
- Die *Füllhöhe im Hauptgefäß* steht für eine der folgenden Eigenschaften des Systems: Konzentration, Temperatur oder Druck.
- Das *Öffnen des Hahns* steht für die Neueinstellung des Gleichgewichts.
- Das *Nebengefäß* steht für die „Antwortmöglichkeit“ der Gleichgewichtsreaktion auf eine „Störung“.

(Achtung: Die beiden Gefäße stehen *nicht* für die Edukte und Produkte der Gleichgewichtsreaktion!)

Die Tabelle zeigt, wie das System auf eine „Störung“, d.h. auf eine Veränderung einer der Eigenschaften, reagiert. Durch die Gleichgewichtsreaktion fällt die Konzentrations-, Temperatur- oder Druckänderung kleiner aus als ohne Neueinstellung des Gleichgewichts.



**B7** Modell zur Gleichgewichtsreaktion

	a)	b)	c)
<b>Modell</b>			
<b>Übertragung auf das chemische Gleichgewicht</b>	Das System befindet sich im Gleichgewichtszustand.	In das Hauptgefäß wird bei geschlossenem Hahn Wasser gefüllt. Die Wasserhöhe steigt proportional zum Volumen des zugegebenen Wassers an.	Der Hahn wird geöffnet. Die Wasserhöhe im Hauptgefäß sinkt.
		Die Konzentration eines Stoffes <i>oder</i> die Temperatur <i>oder</i> der Druck wird erhöht.	Das Gleichgewicht stellt sich neu ein. Das System vermindert die Erhöhung der Konzentration, der Temperatur oder des Drucks.

# 4.16 Exkurs Fließgleichgewichte

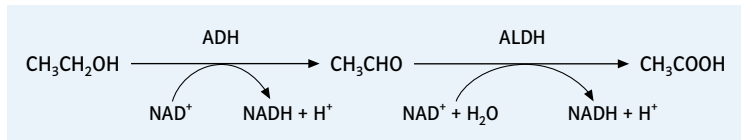
Die meisten chemischen Reaktionen in lebenden Systemen sind Gleichgewichtsreaktionen. Meist sind mehrere Reaktionen miteinander gekoppelt, sodass die Produkte einer Gleichgewichtsreaktion als Ausgangsstoffe in die nächste Gleichgewichtsreaktion eingehen. Die Gleichgewichtszustände der Einzelreaktionen werden nie erreicht; die Reaktionen laufen insgesamt nur in eine Richtung ab. Dennoch ergeben sich relativ konstante Konzentrationen, da die Reaktionspartner etwa gleich schnell gebildet und verbraucht werden.

**Fließgleichgewicht.** In Gefäßen, denen Wasser von oben zufließt und die durch eine Öffnung ständig Wasser abgeben, stellen sich nach einiger Zeit konstante Wasserhöhen ein. Man bezeichnet dies als *stationären Zustand* eines *offenen Systems* [B1].

Analog zu den Wassergefäßen spricht man von einem *Fließgleichgewicht*, wenn die Konzentrationen der Reaktionspartner in einem offenen System vom „Zufluss“ bzw. „Abfluss“ der Stoffe abhängen. Die Konzentrationen in einem Fließgleichgewicht lassen sich also nicht durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben.

**Fließgleichgewicht beim Abbau von Alkohol.**

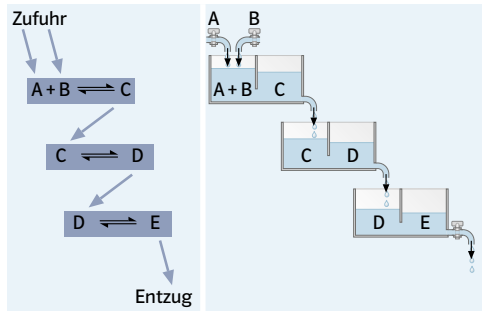
In der menschlichen Leber wird Ethanol mithilfe der Enzyme Alkoholdehydrogenase (ADH) und Aldehyddehydrogenase (ALDH) in zwei Schritten zu Ethansäure oxidiert [B2]. Während des Ethanolabbaus ist die Stoffmenge des Zwischenprodukts Ethanal nahezu konstant. Ethanal ist ein Zellgift. Es ist vermutlich eine der Ursachen des „Katers“ nach übermäßigem Alkoholenuss.



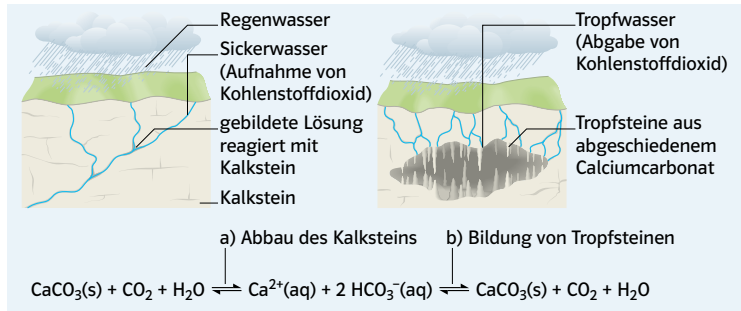
**B2** Fließgleichgewicht beim Abbau von Ethanol in der Leber

**Fließgleichgewicht in Höhlen.** Bei der Entstehung von Tropfsteinhöhlen in Gebirgen aus Calciumcarbonat (Kalkstein) spielt Kohlenstoffdioxid eine wichtige Rolle. Regenwasser nimmt aus der Luft Kohlenstoffdioxid auf und kommt dadurch mit einem pH-Wert von etwa 5,7 am Boden an. Im Boden löst sich weiteres Kohlenstoffdioxid aus dem Abbau organischer Materials. Kommt dieses saure Wasser mit dem Kalkstein in Berührung, reagiert das schwer lösliche Calciumcarbonat zu hydratisierten Calcium- und Hydrogencarbonationen [B3a].

Erreicht ein Tropfen Sickerwasser die Decke einer Höhle, entweicht etwas Kohlenstoffdioxid aus der Lösung heraus in die Luft. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht; schwer lösliches Calciumcarbonat lagert sich ab [B3b]. Nach und nach bildet sich ein Stalaktit. Fällt ein Tropfen auf den Höhlenboden, läuft diese Gleichgewichtsverschiebung am Boden ab, es bildet sich ein Stalagmit. Die Stalaktiten und Stalagmiten bilden sich also in einem Fließgleichgewicht, dem ständig Edukte zugeführt und Produkte entnommen werden. Die Tropfsteine wachsen im Jahr um etwa 0,2mm. Spuren von Metallionen, meistens Eisen(III)-Ionen, bilden ebenfalls schwer lösliche Carbonate und verleihen den Stalaktiten und Stalagmiten Farbigkeit.

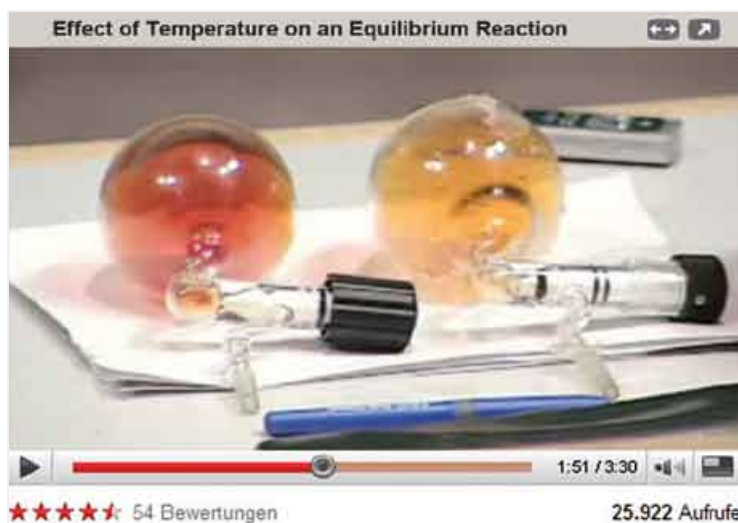


**B1** Fließgleichgewicht im Modell



**B3** Fließgleichgewicht bei der Bildung von Stalaktiten und Stalagmiten

## 4.17 Impulse Das MWG im www

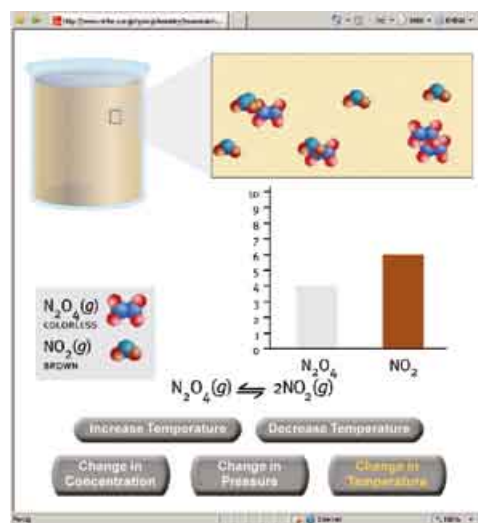


B1 Video zum Gleichgewicht von Stickstoffdioxid mit Distickstofftetraoxid

Im Internet findet man zu praktisch allen Gebieten der Chemie Wissenswertes und Unterhaltsames. So auch zum Thema „Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz“.

**Videos.** Gibt man in die Suchmaske eines Video-Portals den Begriff „chemical equilibrium“ ein, dann findet man eine Vielzahl kurzer Videosequenzen, die sich mit Gleichgewichtsreaktionen beschäftigen. Das Angebot reicht von gespielten Erklärungen bis zu ausgeklügelten Experimenten. Besonders beliebt ist dabei das temperatur- und druckabhängige Gleichgewicht von Stickstoffdioxid mit Distickstofftetraoxid [B1]. Zu leichtfertigen Experimenten mit nitrosen Gasen sollte man sich allerdings von den Filmen nicht verleiten lassen! Stickstoffdioxid ist ein giftiges, die Atemwege reizendes Gas, das mit Wasser und Sauerstoff zu Salpetersäure reagiert.

**Computersimulationen.** Völlig ungefährlich ist hingegen der Umgang mit Stickstoffdioxid bei virtuellen Experimenten und Computersimulationen. Wenn man mit einer Suchmaschine nach „chemical equilibrium animation“ sucht, dann erhält man eine große Anzahl von Treffern. Viele davon verweisen auf Seiten,



B2 Interaktive Animation einer Gleichgewichtsreaktion

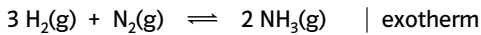
die sich mit dem Gleichgewicht von Stickstoffdioxid mit Distickstofftetraoxid beschäftigen. Einige der Links führen auch zu interaktiven Animationen, die es erlauben, Reaktionsbedingungen zu verändern und so die Lage des Gleichgewichts zu beeinflussen [B2].

- A1** Erstellen Sie eine Liste von Internet-Links zum Thema „Simulation des chemischen Gleichgewichts“. Bewerten Sie die Videos, Animationen und Texte nach ihrer Anschaulichkeit (★ bis ★★★★★).  
*Tip:* Viele Animationen lassen sich herunterladen und dann offline betrachten. Man klickt dazu mit der rechten Maustaste auf den Link und wählt in dem nun geöffnetem Menü mit der linken Maustaste „Ziel speichern unter ...“.
- A2** Suchen Sie im Internet Videos und Computersimulationen, die zeigen, wie sich eine Abkühlung bzw. eine Druckerhöhung auf die Reaktion  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  auswirkt.
- A3** Erläutern Sie anhand von B1 das Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN. (Der rechte Kolben lag kurz vorher in einer Schüssel mit Eis.)

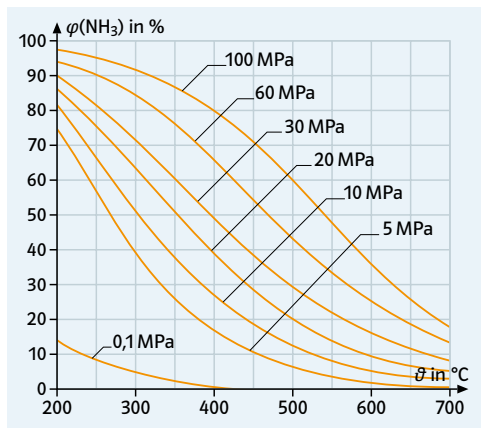
# 4.18 Die Ammoniaksynthese

Ammoniak ist neben der Schwefelsäure eine der bedeutendsten anorganischen Grundchemikalien [B2]. Die jährliche Produktion von Ammoniak beträgt weltweit ca. 120 Millionen Tonnen. Etwa 80 % der Produktion werden zur Herstellung von Düngemitteln verwendet. Pflanzen nehmen das Element Stickstoff z. B. in Form von Ammoniumionen oder Nitrationen auf. Aus Ammoniak kann man diese Verbindungen gewinnen. Daneben stellt man aus Ammoniak viele weitere Stickstoffverbindungen her, z. B. Salpetersäure, Kunststoffe, Farb- und Sprengstoffe, Pflanzenschutzmittel und Medikamente.

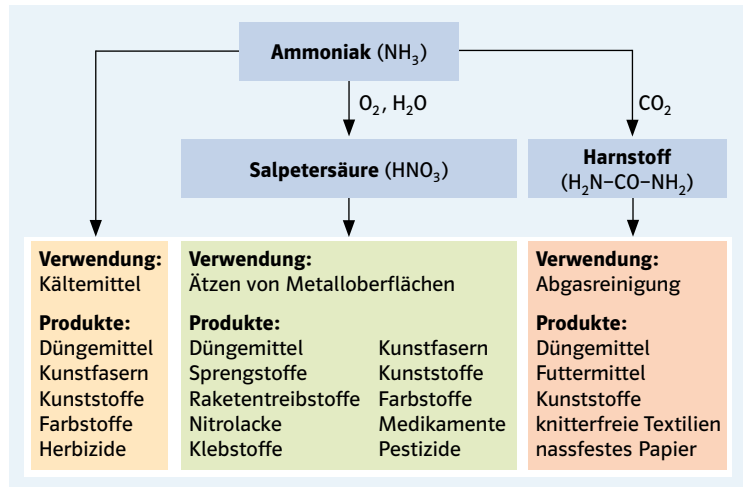
**Reaktionsbedingungen für die Ammoniaksynthese.** Der Synthese von Ammoniak aus elementaren Stoffen liegt die folgende Gleichgewichtsreaktion zugrunde:



In einem geschlossenen System stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, das stark temperatur- und druckabhängig ist. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN müsste sich umso mehr Ammoniak bilden, je niedriger die Temperatur und je höher der Druck ist [B1]. Bei Zimmertemperatur ist jedoch keine Umsetzung zwischen Wasserstoff und Stickstoff zu beobachten, da die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gering und damit die Zeit bis zur Ein-



**B1** Ammoniakausbeute in Abhängigkeit von Druck und Temperatur



**B2** Verwendung von Ammoniak, einem der wichtigsten Ausgangsstoffe der chemischen Industrie

stellung des Gleichgewichts viel zu groß ist. Eine Temperaturerhöhung führt zwar zu einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts, jedoch verschiebt sich dadurch die Gleichgewichtslage zu den Ausgangsstoffen hin.

Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mithilfe eines Katalysators erhöht werden (Kap. 4.8). Die Reaktionstemperatur wird dann durch den Temperaturbereich bestimmt, in dem der Katalysator aktiv ist, d. h. ab 450 °C. Auch mithilfe eines Katalysators entstehen deshalb bei Atmosphärendruck (ca. 0,1 MPa) nur geringe Mengen Ammoniak. Durch Druckerhöhung kann der Anteil von Ammoniak im Reaktionsgemisch jedoch erheblich gesteigert werden.

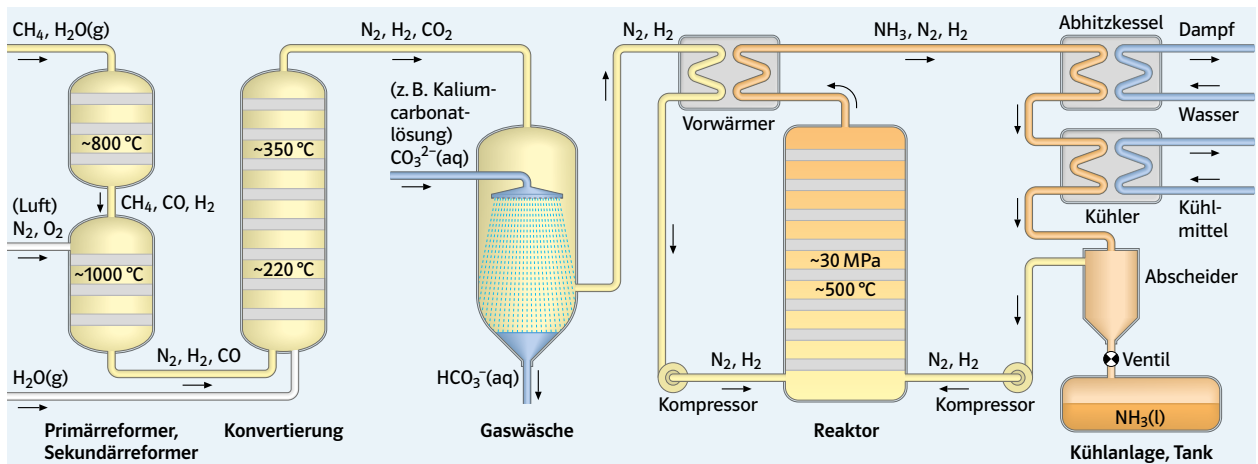
**Eine niedrige Temperatur und ein hoher Druck verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Ammoniakbildung. Stickstoff und Wasserstoff reagieren aber erst ab ca. 450 °C unter Einfluss eines Katalysators miteinander.**

**Ammoniak (NH<sub>3</sub>)**

Summenformel: NH<sub>3</sub>  
 Eigenschaften: stechend riechendes, giftiges Gas  
 702 l Ammoniak lösen sich bei 20 °C und 1013 hPa in 1 l Wasser  
 M(NH<sub>3</sub>) = 17,03 g/mol  
 θ<sub>sm</sub> = -77,7 °C (p = 1013 hPa)  
 θ<sub>sd</sub> = -33,4 °C (p = 1013 hPa)  
 ρ = 0,771 g/l (p = 1013 hPa und θ = 0 °C)

**A1** Nennen Sie anhand von B1 den Volumenanteil an Ammoniak im Gleichgewicht bei:  
 a) 400 °C, 20 MPa; b) 400 °C, 60 MPa;  
 c) 300 °C, 30 MPa; d) 500 °C, 30 MPa





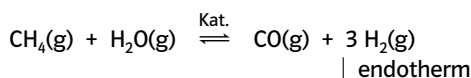
B3 Schema der technischen Ammoniakherstellung nach dem Haber-Bosch-Verfahren

**Die großtechnische Ammoniaksynthese.**

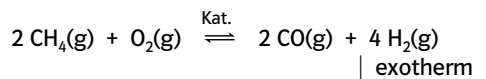
Der Chemiker FRITZ HABER [B4] erforschte in den Jahren 1904 bis 1908 die Grundlagen der Ammoniaksynthese. Die Übertragung dieser Reaktion in den großtechnischen Maßstab war wegen der neuen Technologie eine weitere herausragende Leistung, vollbracht von CARL BOSCH [B5].

1913 konnte die BASF (Badische Anilin- & Soda-Fabrik) in Ludwigshafen die erste großtechnische Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren mit einer Tagesleistung von 30 Tonnen Ammoniak in Betrieb nehmen. Heutige Anlagen produzieren über 1500 Tonnen Ammoniak pro Tag, einige sogar über 2000 Tonnen.

**Erzeugung des Synthesegemisches.** Für die Synthese steht Stickstoff aus der Luft in praktisch unbegrenzter Menge zur Verfügung, während Wasserstoff in einem der Synthese vorgeschalteten Prozess erzeugt werden muss. Wasserstoff wird heute überwiegend durch „Dampfspaltung“ von Erdgas (Methan) gewonnen. In einem *Primärreformer* wird das Erdgas nach vorangegangener Entschwefelung mit Wasserdampf bei ca. 800 °C an einem Katalysator zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonooxid umgesetzt:

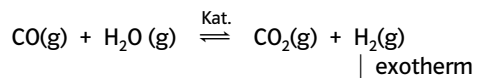


Nicht umgesetztes Methan wird anschließend im *Sekundärreformer* unter Zusatz von Luft in Wasserstoff und Kohlenstoffmonooxid umgewandelt (partielle Oxidation):



Analog lassen sich andere Kohlenwasserstoffe (Benzin, Heizöl) zur Wasserstoffgewinnung einsetzen.

Das im Primär- und Sekundärreformer gebildete Kohlenstoffmonooxid wird in einem als *Konvertierung* bezeichneten Prozess in Gegenwart eines Katalysators zu weiterem Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgesetzt:



Das Kohlenstoffdioxid wird aus dem Gasgemisch ausgewaschen, z. B. mit einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung.

Die verschiedenen Verfahrensstufen sind so aufeinander abgestimmt, dass das Synthesegemisch Wasserstoff und Stickstoff im Volumenverhältnis 3:1 enthält.



B4 FRITZ HABER (1868 – 1934)



B5 CARL BOSCH (1874 – 1940)





B6 Ammoniakanlage

**Synthese im Reaktor.** Das kalte Synthesegemisch wird in einem Wärmetauscher erhitzt, dabei kühlt es gleichzeitig das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch. Danach wird es durch einen Kompressor auf den Reaktionsdruck gebracht und strömt in den Reaktor. Die Ammoniaksynthese verläuft bei einem Druck von ca. 30 MPa und einer Temperatur von ca. 450 °C. (Es gibt weitere Verfahren, die bei anderen Temperaturen und Drücken ablaufen.) Da die Reaktion exotherm ist, entwickelt sich im Reaktor Wärme. Diese muss durch Kühlung abgeführt werden.

Reaktoren mit einer Tagesproduktion von 1500 Tonnen Ammoniak haben eine Höhe von 30 m, einen Innendurchmesser von 2,4 m und eine Masse von 400 Tonnen. Als Katalysator dienen 6 bis 20 mm dicke, poröse Eisenkörner, denen Metalloxide beigemischt sind. Ein Reaktor enthält bis zu 100 Tonnen Katalysator.

**Ausbeute und Reaktionsgeschwindigkeit.** Das Synthesegemisch im Reaktor kommt etwa 30 Sekunden mit dem Katalysator in Berührung. In dieser kurzen Zeit stellt sich nicht das Gleichgewicht mit der maximalen Ammoniakausbeute ein. Es ist wirtschaftlicher, die Gase rasch über den Katalysator strömen zu lassen, da der Verzicht auf den maximalen Ammoniakanteil durch die viel größeren Gasmengen überkompensiert wird. Die Synthese wird im

Kreislauf betrieben, d.h., das gebildete Ammoniak wird durch Kühlung als Flüssigkeit abgetrennt und das übrige Synthesegemisch wieder in den Reaktor geführt. In den meisten Anlagen durchströmt das Gas zur Ausbeute-steigerung noch einen zweiten Synthesereaktor.

**A2** Erklären Sie, warum man im Synthesereaktor auf die Einstellung des Gleichgewichts verzichtet, obwohl der Volumenanteil des Ammoniaks dann größer wäre.

### Exkurs Ammoniak als Kältemittel

Bis weit in das 19. Jahrhundert wurden im Winter Eisblöcke aus Teichen und Seen geschnitten und in tiefen Kellern (Eiskellern) für die Sommermonate gelagert. Bis zur Erfindung des Kühlschranks war dies die einzige Möglichkeit, Lebensmittel kühl zu halten.

CARL VON LINDE (1842–1934) entwickelte in den Jahren 1874 bis 1876 mit seiner Ammoniak-Kompressor-Kältemaschine ein neuartiges Kreislaufverfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Gasförmiges Ammoniak wird mit einem Kompressor verdichtet, das Ammoniak wird dadurch flüssig. Die dabei entstehende Wärme wird durch Kühlung abgeführt. Das flüssige Ammoniak wird durch ein enges Rohr in einen Verdampfer geleitet. Dort geht das Ammoniak unter Aufnahme von Wärme, die der Umgebung entzogen wird, wieder in den gasförmigen Zustand über. Der Verdampfer und die Umgebung kühlen sich ab.



B7 Montage eines Ammoniak tanks an der International Space Station (ISS)

Die heutigen Kühlschränke haben dasselbe Funktionsprinzip, nutzen aber andere Gase als Kältemittel. Ammoniak wird vorwiegend in Großanlagen wie Kühlhäusern, Schlachthäusern, Brauereien und Eislaufhallen eingesetzt, außerdem in der Raumfahrt [B7]. Ammoniak besitzt eine große spezifische Verdampfungswärme (ca. 1300 kJ/kg). Es bietet darüber hinaus die Vorteile einer äußerst geringen Entflammbarkeit und trägt nicht zum Treibhauseffekt oder Ozonabbau bei. Ein Nachteil ist seine Giftigkeit.

## 4.19 Exkurs Fritz Haber



**B1** Briefmarke aus dem Jahr 1957

Kaum ein anderer Chemiker hat so wie FRITZ HABER [B1] gleichzeitig die Bewunderung und den Abscheu seiner Mitmenschen erregt. Auf der einen Seite hat er zusammen mit CARL BOSCH ein Verfahren zur Ammoniaksynthese entwickelt, das die Massenproduktion von Stickstoffdünger und damit die Bekämpfung des Hungers auf der Welt ermöglicht [B2]. Auf der anderen Seite hat er im Ersten Weltkrieg den Ersteinsatz von Giftgas durch deutsche Truppen befürwortet und vorbereitet. Für Viele ist er der „Vater des Gaskrieges“.

Hier die wichtigsten Stationen seines Lebens:

**1868** wird FRITZ HABER am 9. Dezember in Breslau (heute Wrocław, Polen) als Kind einer jüdischen Kaufmannsfamilie geboren. Seine Mutter stirbt im Kindbett.

**1886** beginnt Haber gegen den Willen des Vaters in Berlin sein Chemiestudium, das er **1891** mit der Promotion abschließt.

**1893** konvertiert er, sehr zum Missfallen seines Vaters, zum protestantischen Glauben.

**1894** erhält HABER eine Assistentenstelle an der Universität Karlsruhe, wo er

**1898** zum außerordentlichen Professor für Technische Chemie ernannt wird.

**1901** heiratet er CLARA IMMERWAHR, eine der ersten Frauen, die in Deutschland Chemie studiert und den Dokortitel erworben haben.

**1904** beginnt HABER, die Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff zu erforschen. Um die Ausbeute zu steigern, wird bei hohen Drücken und Temperaturen gearbeitet, wofür aber erst geeignete Apparaturen entwickelt werden müssen [B3].

**1908** hat HABER eine taugliche Kombination aus Druck, Temperatur und Katalysator gefunden, die in den nächsten Jahren von CARL BOSCH weiter verbessert und in den industriellen Maßstab umgesetzt wird.

**1911** wird HABER Leiter des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physikalische Chemie in Berlin.

**1914** beginnt der Erste Weltkrieg. HABER stellt sich sofort der Obersten Heeresleitung zur Verfügung. Im Range eines Hauptmanns leitet er im Kriegsministerium eine eigene Abteilung, die sich u. a. mit Giftgas beschäftigt.

**1915**, am 22. April, werden in Belgien bei Ypern unter der Aufsicht HABERS 180 Tonnen Chlor freigesetzt. Der Wind weht es in die alliierten Stellungen. Etwa 3 000 Soldaten sterben, etwa 7 000 erleiden Vergiftungen. Am 1. Mai erschießt sich HABERS Frau mit seiner Dienstpistole. Nach dem deutschen Gasangriff, der ein klarer Verstoß gegen die Haager Landkriegsordnung war, setzen auch die anderen kriegführenden Staaten Giftgas ein [B2].

**1917** heiratet HABER zum zweiten Mal.

**1918** endet der Krieg. Etwa 90 000 Soldaten haben durch Giftgas ihr Leben verloren.

**1919** wird FRITZ HABER der Nobelpreis für Chemie verliehen. Englische und französische Wissenschaftler sind empört, sie betrachten ihn als Kriegsverbrecher. HABER nimmt seine Arbeit am Kaiser-Wilhelm-Institut wieder auf.

**1933** ist HABER wegen seiner jüdischen Abstammung nationalsozialistischen Anfeindungen ausgesetzt. Er legt seine Ämter nieder.

**1934** folgt er einem Ruf an die Universität Cambridge. Am 29. Januar stirbt er auf der Durchreise in Basel, wo auch sein Grab ist.



**B2** HABERS Forschungen und ihre Folgen: Reiche Ernte durch Mineraldünger (links); Gasangriff im 1. Weltkrieg (rechts)



**B3** HABERS Versuchsanlage zur Ammoniaksynthese (Deutsches Museum, München)

## 4.20 Exkurs Lösungs-gleichgewichte

### Praktikum Löslichkeit von Salzen

#### V1 Löslichkeit und Konzentration

**Geräte und Chemikalien:** 4 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Trichter, Filterpapier, Becherglas (100 ml), 4 Tropfpipetten; gesättigte Lösungen der folgenden Salze: Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Natriumnitrat, Natriumchlorid; Suspension von Kupfer(II)-carbonat, verd. Salzsäure

#### Durchführung:

**a)** Filtrieren Sie die Kaliumnitratlösung und verteilen Sie das Filtrat so auf drei Reagenzgläser, dass diese zu etwa einem Drittel gefüllt sind. Geben Sie zu der Lösung im 1. Reagenzglas tropfenweise gesättigte Kaliumchloridlösung, zu der Lösung im 2. Reagenzglas gesättigte Natriumnitratlösung, zu der Lösung im 3. Reagenzglas gesättigte Natriumchloridlösung (je ca. 10 Tropfen).

**b)** Füllen Sie ein Reagenzglas zu etwa einem Drittel mit der Kupfer(II)-carbonat-Suspension. Tropfen Sie zum Inhalt Salzsäure.

#### V2 Löslichkeit und Temperatur

**Geräte und Chemikalien:** 3 Reagenzgläser, Reagenzglasständer, Trichter, Filterpapier, Thermometer, Becherglas mit heißem Wasser (ca. 80 °C), Becherglas mit Eiswasser, Spatel; Kaliumnitrat, Calciumacetat

#### Durchführung:

**a)** Füllen Sie zwei Reagenzgläser zu einem Drittel mit dest. Wasser, messen Sie dessen Temperatur.

**b)** Lösen Sie im ersten Reagenzglas Kaliumnitrat in kleinen Portionen unter Schütteln bis zum Vorliegen eines Bodenkörpers. Verfolgen Sie die Temperatur während des Lösens. Stellen Sie das Reagenzglas mit der gesättigten Lösung in heißes Wasser und anschließend in den Reagenzglasständer.

**c)** Lösen Sie im zweiten Reagenzglas Calciumacetat in kleinen Portionen unter Schütteln bis zum Vorliegen eines Bodenkörpers. Verfolgen Sie die Temperatur während des Lösens. Filtrieren Sie die Lösung vom Bodenkörper ab. Stellen Sie das Reagenzglas mit der gesättigten Lösung in heißes Wasser und anschließend in Eiswasser.

**Aufgabe:** Beschreiben und erklären Sie die Versuchsbeobachtungen beider Versuche.

### Einstellung eines Lösungs-gleichgewichts.

Wird ein Salz in Wasser gegeben, so lagern sich die Dipolmoleküle des Wassers an die Ionen des Salzes an, umhüllen diese und führen die Ionen im Zuge der Molekularbewegung in die flüssige Phase. Treffen dagegen hydratisierte, d. h. von Wassermolekülen umhüllte Ionen auf die Oberfläche des festen Salzes, so können Ionen wieder in das Ionengitter eingelagert werden. Zunächst gehen mehr Ionen in Lösung, als Ionen in das Gitter eingebaut werden. Mit steigender Konzentration der Ionen in der Lösung steigt die Kristallisationsgeschwindigkeit an. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Lösungs- und dem Kristallisationsvorgang ein [B1, B2]. Die Konzentrationen der Ionen in der Lösung ändern sich nicht mehr. Die Lösung ist **gesättigt**. Bei einem solchen **Lösungs-gleichgewicht** handelt es sich um ein **heterogenes Gleichgewicht**. Der Bodenkörper liegt als feste Phase vor, die Lösung als homogene, flüssige Phase.

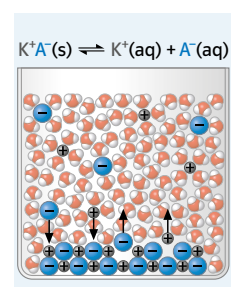
**Einflüsse auf ein Lösungs-gleichgewicht.** Wird die gesättigte Lösung eines Salzes, das sich endotherm im Wasser löst, erwärmt, geht ein Teil des Bodenkörpers in Lösung. Erwärmt man dagegen die gesättigte Lösung eines Salzes, das sich exotherm in Wasser löst, so fällt ein Teil des gelösten Salzes aus. Verdünnt man eine Lösung, so löst sich ein Teil des Bodenkörpers auf. Verdunstet ein Teil des Lösungsmittels, so nimmt die Masse des Bodenkörpers zu.

Gibt man zu einer gesättigten Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das eine Ionenart des gelösten Salzes aufweist (z. B. zu einer Kaliumnitratlösung Kaliumchlorid), so nimmt ebenfalls die Masse des Bodenkörpers zu, weil ein Teil des gelösten Salzes ausfällt.

Das Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN gilt also auch für dieses heterogene Gleichgewicht.



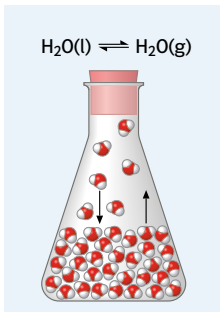
B1 Gesättigte Lösung



B2 Modell einer gesättigten Lösung

**A1** Begründen Sie, welche Größe (Druck, Temperatur, Konzentration) sich bei der Verdünnung einer gesättigten Lösung ändert.

## 4.21 Exkurs Aggregatzustände und Gleichgewichte

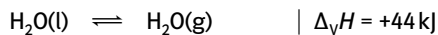


**B1** Modell zum Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf

Viele Erscheinungen in der Natur und viele technische Prozesse beruhen auf der Beeinflussung von Gleichgewichten, die zwischen den Aggregatzuständen eines Stoffes oder Stoffgemisches bestehen.

**Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf.** Wird Wasser in ein Gefäß eingeschlossen, stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht zwischen den aus der Oberfläche austretenden und den in die Oberfläche des Wassers eintretenden Wassermolekülen ein [B1]. Die Wasserdampfkonzentration ist konstant.

Die Überführung von Wasser in Wasserdampf ist endotherm:



$\Delta_{\text{v}}H$  Symbol für die Verdampfungsenthalpie. Dies ist die Wärmemenge, die bei konstantem Druck zum Überführen von 1 mol Wasser vom flüssigen in den gasförmigen Zustand benötigt wird (Kap. 5.4)

Durch Wärmezufuhr wird das Gleichgewicht zugunsten des Wasserdampfes verschoben. Wärmeentzug führt dagegen zur vermehrten Kondensation des Dampfes.

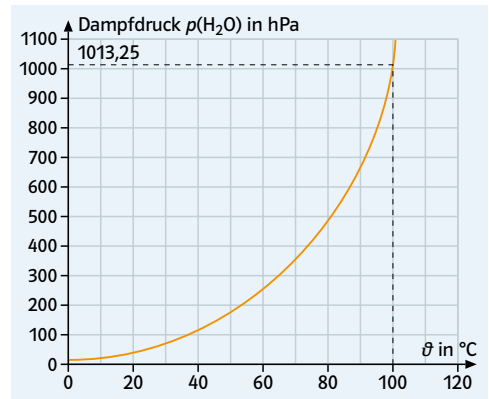
Der Wasserdampf, der bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht mit dem Wasser steht, erzeugt in dem Gefäß einen bestimmten Druck, den Gleichgewichtsdampfdruck oder Sättigungsdampfdruck, der verkürzt als **Dampfdruck** bezeichnet wird. Trägt man den Dampfdruck gegen die Temperatur in ein Diagramm ein, erhält man die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit [B3].



Eisläuferinnen und Eisläufer gleiten sanft und schnell auf Stahlkufen auf einer festen Oberfläche. Die Kufen sind schmal und weisen meist noch einen Hohlschliff auf. Wegen der kleinen Fläche ist der Druck auf das Eis sehr hoch: bei einer 70 kg schweren Person über 200 MPa.

Dieser Druck bringt das Eis zum Schmelzen. Wasser nimmt ein kleineres Volumen ein als Eis. Die Druckerhöhung begünstigt deshalb das volumenverkleinernde Schmelzen. Der Wasserfilm wirkt als Gleitmittel zwischen Schlittschuh und Eis. Die Reibung ist ein weiterer wichtiger Faktor, der zur Bildung des Wasserfilms beiträgt. Ein Teil der Reibungswärme wird vom Eis aufgenommen. Die Wärmezufuhr begünstigt das endotherme Schmelzen des Eises.

**B2** Gleichgewicht zwischen flüssigem und festem Wasser beim Eislaufen



**B3** Die Sättigungsdampfdruckkurve des Wassers

**Entspricht der Dampfdruck einer Flüssigkeit dem Atmosphärendruck, so siedet diese.**

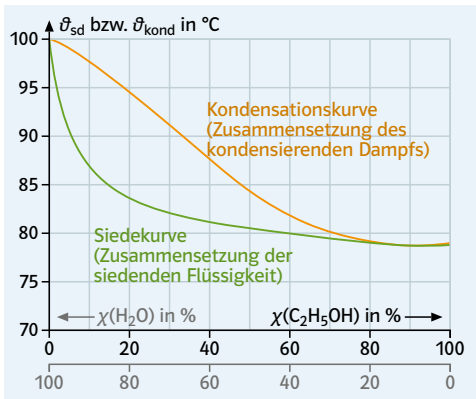
Die tabellierten Siedetemperaturen gelten i. d. R. für einen Atmosphärendruck von 1013,25 hPa. Auf dem Gipfel des Mount Everest, wo der Druck ungefähr 320 hPa beträgt, siedet Wasser bei nur 71 °C.

Im Dampfraum über einer *Lösung aus flüchtigen Stoffen*, z. B. Wasser mit Ethanol, Benzol mit Toluol oder flüssigem Stickstoff mit Sauerstoff, befinden sich immer Teilchen aller Lösungsbestandteile. Der Anteil der flüchtigeren Komponente im Gasraum ist aber höher als ihr Anteil in der Lösung. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der Trennung des Gemisches durch Destillation.

### Destillation von Flüssigkeitsgemischen.

Wird eine Lösung mit den Stoffmengenanteilen  $\chi(\text{Ethanol}) = 10\%$  und  $\chi(\text{Wasser}) = 90\%$  erhitzt, so siedet das Gemisch bei etwa 87 °C. Die Siedetemperatur und die Zusammensetzung des zugehörigen Dampfes zeigt das Siedediagramm [B4]. Der Dampf, der mit diesem Gemisch im Gleichgewicht steht, weist die Stoffmengenanteile  $\chi(\text{Ethanol}) \approx 41\%$  und  $\chi(\text{Wasser}) \approx 59\%$  auf. Lässt man diesen Dampf kondensieren, so enthält die Flüssigkeit einen höheren Anteil an Ethanol als vorher. Man erhält also eine teilweise Trennung der beiden Stoffe. Bringt man den kondensierten Dampf





**B4** Siedediagramm eines Ethanol-Wasser-Gemisches bei 1013,25 hPa

wieder zum Sieden, so siedet diese Flüssigkeit bei einer niedrigeren Temperatur; außerdem ist der Anteil des Ethanols im Dampf wieder größer als in der Ausgangsflüssigkeit. So siedet das Gemisch mit  $\chi(\text{Ethanol}) \approx 42\%$  bei etwa 81°C, und der damit im Gleichgewicht stehende Dampf enthält Ethanol mit dem Stoffmengenanteil  $\chi(\text{Ethanol}) \approx 62\%$ . Wiederholt man das Verdampfen und Kondensieren mehrfach, erreicht man bei vielen Gemischen eine fast vollständige Trennung der Stoffe.

Ein Gemisch aus Ethanol und Wasser lässt sich durch Destillation nicht vollständig trennen, da bei  $\chi(\text{Ethanol}) = 89\%$  ( $w = 96\%$ ) die Flüssigkeit und der Dampf die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Ein solches Gemisch bezeichnet man als **azeotropes Gemisch**. Um absoluten Alkohol zu erhalten, kann man das restliche Wasser mithilfe eines wasserbindenden Stoffes, z. B. Calciumoxid, entfernen.

Die **fraktionierende Destillation** findet häufig in einer Glockenbodenkolonne statt [B5]. Der aufsteigende Dampf des Gemisches kondensiert an der ersten Glocke und fließt auf den dazugehörigen Boden. Der Anteil der leichter flüchtigen Komponenten ist höher als in der Ausgangslösung. Durch aufsteigende Dämpfe wird das Destillat zum Sieden gebracht. Es kondensiert an der nächsten Glocke, der Anteil

der leichter flüchtigen Komponenten ist im zweiten Destillat noch höher. Durch das mehrfache Verdampfen und Kondensieren kann das Ausgangsgemisch weitgehend in die Reinstoffe getrennt werden.

**V1** Destillieren Sie von 500 ml Weißwein 250 ml Flüssigkeit ab. Unterwerfen Sie dieses Destillat wiederum einer Destillation, bei der 125 ml Flüssigkeit abgetrennt werden. Destillieren Sie von diesen 125 ml Destillat etwa 60 ml Flüssigkeit ab. Bestimmen Sie die Dichte des jeweiligen Destillates und untersuchen Sie seine Entflammbarkeit. Sie können diese Destillation auch mit einer Glockenbodenkolonne durchführen.

**A1** Bei welcher Temperatur siedet ein Gemisch aus Wasser und Ethanol mit einem Stoffmengenanteil  $\chi(\text{Ethanol}) = 30\%$ ? Welche Zusammensetzung weist der damit im Gleichgewicht stehende Dampf auf?

**Stoffmengenanteil  $\chi$**

$$\chi(L) = n(L) / [n(L) + n(K)]$$

$$\chi(K) = n(K) / [n(L) + n(K)]$$

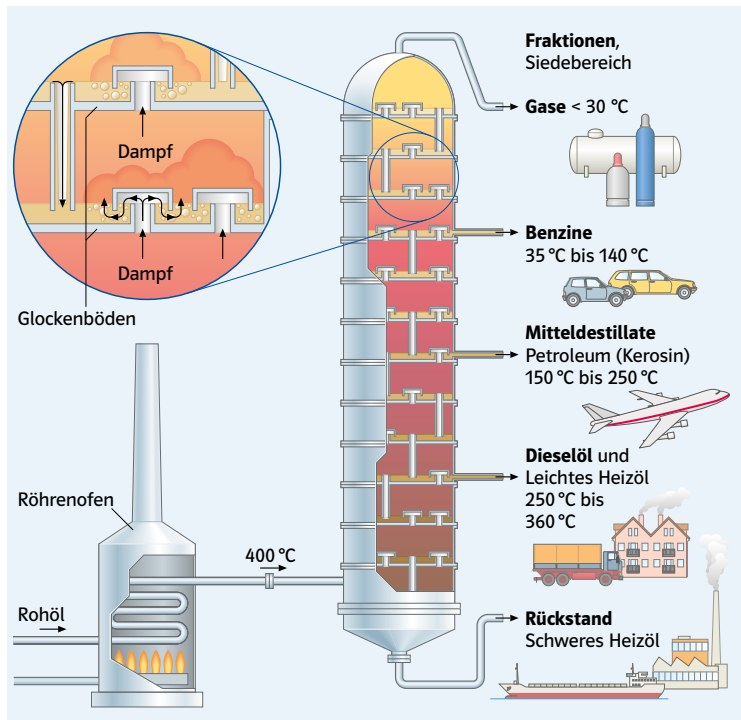
$$\chi(L) + \chi(K) = 1 = 100\%$$

L: Lösungsmittel

K: gelöste Komponente

**fraktionierte Destillation**

Die fraktionierende Destillation wird in der Technik und im Alltag häufig auch als fraktionierte Destillation bezeichnet



**B5** Destillation von Rohöl mit einer Glockenbodenkolonne

## 4.22 Durchblick Zusammenfassung und Übung

### Reaktionsgeschwindigkeit

- Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit  $\bar{v}$  in einer bestimmten Zeitspanne  $\Delta t$ :  
$$\bar{v} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$
- Momentane Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  zu einem bestimmten Zeitpunkt:  
$$v = \frac{dc}{dt}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

- **Konzentration** der Reaktionspartner:  
Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes der Reaktionspartner steigt mit steigender Konzentration.
- **Temperatur**:  
Eine höhere Temperatur bedeutet eine höhere mittlere Geschwindigkeit der Teilchen und damit eine höhere kinetische Energie der Teilchen.  
Die höhere kinetische Energie der Teilchen führt zu einer größeren Anzahl an Kollisionen, die zu einer Reaktion führen.
- **Zerteilungsgrad**: Je größer die Oberfläche der Stoffe ist, desto häufiger stoßen die Reaktionspartner zusammen.

### Kollisionsmodell

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Zahl der Kollisionen pro Zeiteinheit, da mit steigender Anzahl der Kollisionen auch die Zahl der Stöße erhöht ist, welche zu einer chemischen Reaktion führen (effektive Stöße).

### RGT-Regel

Bei vielen Reaktionen führt eine Temperaturerhöhung um 10 °C dazu, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit verdoppelt.

### Katalysator

Durch einen Katalysator wird die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion verringert und damit die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

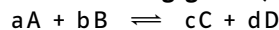
### Enzyme

Enzyme sind Biokatalysatoren der Zelle. Sie setzen die Aktivierungsenergie biochemischer Reaktionen herab und erhöhen so die Reaktionsgeschwindigkeit.

### Chemisches Gleichgewicht

- Alle Stoffe, die rechts und links vom Gleichgewichtspfeil stehen, liegen nebeneinander vor.
- Die Konzentrationen der Reaktionspartner ändern sich nicht.
- Es liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion.

### Massenwirkungsgesetz (MWG)



$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

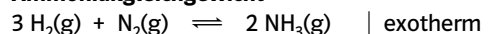
Im chemischen Gleichgewicht bei konstanter Temperatur ist das Produkt aus den Konzentrationen der rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Teilchen dividiert durch das Produkt aus den Konzentrationen der links stehenden Teilchen konstant. Die Koeffizienten der Reaktionsgleichung treten als Exponenten der Konzentrationen auf.

### Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN

Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches chemisches System Zwang durch eine Änderung der Temperatur, des Druckes oder der Konzentration aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der die zunächst erfolgte Änderung verringert wird. Beispiele:

- **Temperaturerhöhung** verschiebt ein Gleichgewicht in Richtung der endothermen Reaktion.
- **Druckerhöhung** verschiebt ein Gleichgewicht, an dem gasförmige Stoffe beteiligt sind, zu der Seite mit der geringeren Teilchenanzahl.
- **Erhöhung einer Konzentration** verschiebt ein Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil der betreffenden Komponente verbraucht.

### Ammoniakgleichgewicht

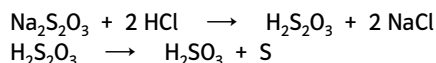


Eine niedrige Temperatur und ein hoher Druck verschieben das Gleichgewicht zugunsten der Ammoniakbildung. Stickstoff und Wasserstoff reagieren aber erst ab ca. 450 °C unter Einfluss eines Katalysators miteinander.



**A1** Ein Stück Zink reagiert bei Zimmer-temperatur mit Salzsäure. Es wird:  
**a)** das Zinkstück zerkleinert,  
**b)** die Temperatur erhöht,  
**c)** das Volumen der Säure vergrößert,  
**d)** das Reaktionsgefäß geschüttelt.  
 Erläutern Sie die jeweilige Wirkung auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

**A2** Bei der Reaktion von Natriumthiosulfat mit Salzsäure bildet sich fein verteilter Schwefel, der zu einer Trübung der Lösung führt:

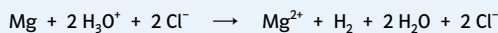
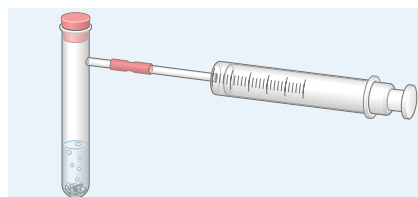


Die Zeit vom Zusammengeben von Natriumthiosulfatlösung und Salzsäure bis zum Auftreten der Trübung wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen:

$\vartheta$ in °C	10	20	30	40	50
t in s	302	150	76	38	18

Interpretieren Sie die Versuchsergebnisse.

**A3** In einem Versuchsaufbau nach B1 werden zu 10 ml Salzsäure ( $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ ) 0,5 g Magnesiumspäne gegeben. Anschließend wird das Volumen des Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Zeit am Kolbenprober abgelesen.  
**a)** Werten Sie die Tabelle in B1 grafisch aus.  
**b)** Beschreiben und interpretieren Sie den Graphen in Ihrem Diagramm.

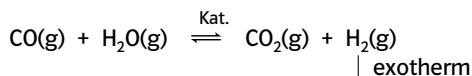


t in s	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
V(H <sub>2</sub> ) in ml	0	20	35	45	53	60	65	69	72	75	78

**B1** Messung der Geschwindigkeit der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

**c)** Ermitteln Sie zu drei von Ihnen gewählten Zeitintervallen die durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeiten.

**A4** Bei der Erzeugung des Synthesegemisches zur Ammoniaksynthese findet u. a. die folgende Gleichgewichtsreaktion statt:

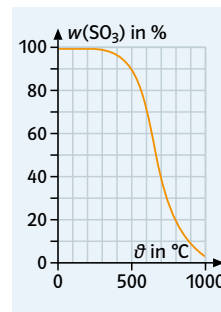


Erklären Sie, wie sich **a)** eine Temperaturerhöhung, **b)** die Entfernung von Kohlenstoffdioxid aus dem geschlossenen System und **c)** eine Druckerniedrigung auf die Gleichgewichtslage auswirken.

**A5** Die Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid und Sauerstoff ist eine wichtige Stufe bei der Herstellung von Schwefelsäure.

**a)** Beschreiben Sie den Verlauf des Graphen in B2.  
**b)** Erklären Sie, ob es sich bei der Bildung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid und Sauerstoff um eine exotherme oder endotherme Reaktion handelt.  
**c)** Erläutern Sie Möglichkeiten, die Ausbeute an Schwefeltrioxid zu erhöhen.

**A6** In 1 l acetonischer Lösung liegen 1 mol Ethanol, 0,0625 mol Ethansäure, 0,5 mol Ethansäureethylester und 0,5 mol Wasser miteinander im Gleichgewicht vor. Stellen Sie das Massenwirkungsgesetz auf und berechnen Sie  $K_c$ .



**B2** Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts  
 $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$

Abi-Aufgabe und Lösung

**A7** Bei der Gewinnung von Eisen durch Reduktion von Eisenoxiden mit Koks im Hochofen ist das Boudouard-Gleichgewicht bedeutend. Wird Luft durch eine 1 bis 3 Meter mächtige Koks-schicht geleitet und der Koks von unten her entzündet, verbrennt der Kohlenstoff im unteren Bereich zu Kohlenstoffdioxid, da hier ein Luftüberschuss vorhanden ist. Im oberen Bereich erhält man jedoch ein Gasgemisch, das außer Kohlenstoffdioxid und den nicht reagierenden Bestandteilen der Luft auch Kohlenstoffmonooxid enthält. Untersucht man ein Gemisch von Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid über glühendem Kohlenstoff bei unterschiedlichen Temperaturen, erhält man die in der Tabelle aufgeführten Volumenanteile  $\varphi$ :

$\vartheta$ in °C	$\varphi(\text{CO}_2)$ in %	$\varphi(\text{CO})$ in %
400	99	1
500	95	5
600	77	23
700	42	58
800	10	90
900	3	97
1000	1	99

Das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffmonooxid, Kohlenstoff und Kohlenstoffdioxid nennt man Boudouard-Gleichgewicht. Es ist ein heterogenes Gleichgewicht, d.h., im Massenwirkungsgesetz wird die als konstant anzusehende Konzentration des Feststoffs nicht berücksichtigt.

**7.1** Zeichnen Sie mithilfe der Tabellenwerte ein Diagramm, das die Temperaturabhängigkeit der Volumenanteile von Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid zeigt.

**7.2** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung (endotherme Reaktion von links nach rechts) und das Massenwirkungsgesetz des Boudouard-Gleichgewichts.

**7.3** Erläutern Sie die Veränderung der Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur.

**7.4** Begründen Sie, ob sich die Lage des Gleichgewichts durch eine Druckerhöhung beeinflussen lässt.

**7.4** Eine Druckerhöhung verschiebt ein Gleichgewicht, an dem gasförmige Stoffe beteiligt sind, zu der Seite mit der kleineren Teilchenanzahl. Das Volumen des festen Kohlenstoffs wird durch eine Druckänderung kaum beeinflusst. Deshalb sind hier nur die Teilchenanzahlen des Kohlenstoffmonooxids und des Kohlenstoffdioxids zu berücksichtigen. Eine Druckerhöhung bewirkt also eine Erhöhung des Anteils von Kohlenstoffdioxid.

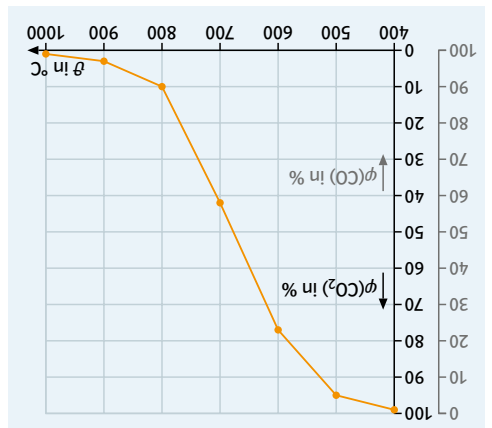
**7.3** Wenn der endotherm gebildete Stoff im Zähler des MWG steht, dann wird  $K_c$  mit steigender Temperatur größer:

$$K_c = \frac{c(\text{CO})}{c(\text{CO}_2)}$$

Da die als konstant anzusehende Konzentration des Feststoffs im MWG nicht berücksichtigt wird, lautet das MWG:



**7.2** Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil von Kohlenstoffmonooxid zu. Nach dem Prinzip von Le Chatelier und BAWN wird durch eine Temperaturerhöhung die endotherme Reaktion begünstigt. Also ist die Bildung von Kohlenstoffmonooxid aus Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoff endotherm. Reaktionsgleichung:



**7.1**

Lösung