

Inhaltsverzeichnis

1	Das chemische Gleichgewicht	3
1.1	Reversible Reaktionen	3
1.2	Das dynamische Gleichgewicht	4
1.3	Das Massenwirkungsgesetz	5
1.4	Temperatur und Gleichgewichtslage	6
1.5	Konzentration und Gleichgewichtslage	7
1.6	Druck und Gleichgewichtslage	8
1.7	Das Prinzip des kleinsten Zwanges	9
1.8	Die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren . . .	9

Kapitel 1

Das chemische Gleichgewicht

Wir werden im Folgenden ein sehr mächtiges Prinzip, um Gleichgewichtsreaktionen – erst nach einer Definition – zu beeinflussen, kennenlernen. Dazu gehören die Änderung von Temperatur, Konzentration und Druck.

1.1 Reversible Reaktionen

Versuch 1.1.1 Wir vermischen Ammoniak- und Salzsäurendampf.



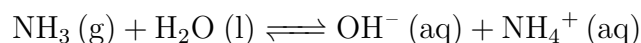
Versuch 1.1.2 Ein Ammoniumchlorid und Indikatorpapier enthaltendes Reagenzglas wird über eine Flamme gehalten. Das Papier wird vorne rot (sauer) und in der Mitte blau (basisch).



Merke 1.1.3 Viele chemische Reaktionen sind umkehrbar oder reversibel, d.h. je nach Reaktionsbedingungen läuft die Hin- oder Rückreaktion ab. Dies symbolisiert man mit einem Doppelpfeil:



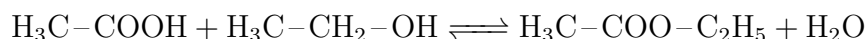
Versuch 1.1.4 Über eine Flasche mit Ammoniaklösung wird ein mit Universalindikator betropftes Filterpapier gelegt. Es wird pink.



1.2 Das dynamische Gleichgewicht

Nicht immer laufen Hin- und Rückreaktion vollständig ab. Häufig können unter bestimmten Bedingungen sowohl Hin- als auch Rückreaktion gleichzeitig ablaufen. (Voraussetzung **geschlossenes** System)

Beispiel 1.2.1 (*Esterkondensation/-hydrolyse*)



Bei konstanten Reaktionsbedingungen kommt es zu einem Zustand, bei dem alle vier Stoffe nebeneinander vorliegen und sich die Konzentration der Stoffe nicht mehr ändern, d.h. ein Gemisch konstanter Zusammensetzung entstanden ist. Diesen Zustand nennt man *chemisches Gleichgewicht*.

Stoffe in mol:	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$	H_2O
n_0	2	5	0	0
Differenz	-1,7	-1,7	+ 1,7	+ 1,7
n_{GG}	0,3	3,3	1,7	1,7

Generell gilt: Mit steigender Konzentration der Reaktionspartner erhöht sich v_{R} (Reaktionsgeschwindigkeit). Nimmt v_{Hin} ab, so sinkt $c(\text{Edukte})$. Nimmt dagegen $v_{\text{Rück}}$ zu, so steigt $c(\text{Produkte})$. Diese Tatsachen kann man sich aus der Kollisions-/Stoßtheorie ableiten. Im Gleichgewicht gilt: $v_{\text{Hin}} = v_{\text{Rück}} \Rightarrow v_{\text{Ges}} = 0$.

Bei einer chemischen Reaktion, wobei mindestens ein Reaktionspartner im *gasförmigen* Zustand vorliegt, ist es für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts wichtig, dass ein *geschlossenes System* vorliegt.

Merke 1.2.2 Für den chemischen Gleichgewichtszustand gilt:

- er ist dynamisch, d.h. sowohl Hin- als auch Rückreaktion laufen mit dem selben Stoffumsatz ab. Das bedeutet aber **NICHT**: $c(\text{Edukte}) = c(\text{Produkte})$
- er ist unabhängig davon, ob von Edukten oder Produkten ausgegangen wird.

1.3 Das Massenwirkungsgesetz

Reaktion: Carbonsäure + Alkohol \rightleftharpoons Ester + Wasser

Bekannt ist bisher: Je höher $c_{\text{Säure/Alk}}$ ist, desto schneller ist v_{Hin} (vgl. Stoßtheorie). $\Rightarrow v_{\text{Hin}} \sim c_{\text{Säure/Alk}}$

$$v_{\text{Hin}} = k_{\text{Hin}} \cdot c_{\text{Säure}} \cdot c_{\text{Alkohol}} \quad (1.1)$$

$$v_{\text{Rück}} = k_{\text{Rück}} \cdot c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{Wasser}} \quad (1.2)$$

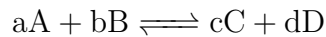
Bekannt ist bisher, dass im Gleichgewicht gilt:

$$v_{\text{Hin}} = v_{\text{Rück}} \quad (1.3)$$

Wir setzen 1.1 und 1.2 in 1.3 ein:

$$\begin{aligned} k_{\text{Hin}} \cdot c_{\text{Säure}} \cdot c_{\text{Alkohol}} &= k_{\text{Rück}} \cdot c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{Wasser}} \\ \Rightarrow \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} &= \frac{c_{\text{Ester}} \cdot c_{\text{Wasser}}}{c_{\text{Säure}} \cdot c_{\text{Alkohol}}} = K_c \end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist für eine bestimmte Temperatur gültig. Sie wird aus der Gleichgewichtskonzentration berechnet. Ist $K_c > 1$, so liegt das Gleichgewicht auf Produktseite; ist dagegen $K_c < 1$, so liegt es auf Eduktseite. Zudem ist K_c abhängig von der Temperatur, aber unabhängig vom Druck und der Konzentration der Reaktionspartner. Allgemein gilt:



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

1.4 Temperatur und Gleichgewichtslage

Das NO₂/N₂O₂-Gleichgewicht

Versuch 1.4.1 $2 \text{NO}_2 \text{ (braun)} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \text{ (farblos)} + („E“) \Delta E = \pm 57,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Beobachtung 1.4.2 (*Temperaturerhöhung*) Die Farbe vertieft sich. Die Konzentration $c(\text{NO}_2)$ steigt.

Schlussfolgerung 1.4.3 (*Temperaturerhöhung*) Durch die Zufuhr von Energie wird die endotherme Reaktion begünstigt. Das Gleichgewicht liegt mehr auf Seiten der energiereicheren Stoffe.

Beobachtung 1.4.4 (*Temperaturerniedrigung*) Die Farbe verblasst. Somit steigt die Konzentration von N₂O₂.

Schlussfolgerung 1.4.5 (*Temperaturerniedrigung*) Durch Energieentzug wird die exotherme Reaktion begünstigt. Das Gleichgewicht liegt mehr auf der Seite der energieärmeren Stoffe.

Merke 1.4.6 (*Neueinstellung des Gleichgewicht*) Bei der Veränderung der Temperatur gibt es ein anderes K_c . Die exotherme Reaktion wird bei einer Temperaturerniedrigung, die endotherme bei einer -erhöhung begünstigt.

Das Boudouard-Gleichgewicht

Es ist ein wichtiger Teilvorgang der Eisengewinnung:



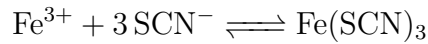
Herrscht eine hohe Temperatur im Hochofen (1000°C), so steigt $c(\text{CO})$ auf 99%; ist die Temperatur dagegen niedrig (400 °C), erhöht sich die Ausbeute von CO₂ bis zu 99%.

Temperatur und K_c

Merke 1.4.7 (Temperaturabhängigkeit von K_c) Bei der Gleichgewichtsreaktion in der Gasphase beschreibt das Massenwirkungsgesetz bei Temperaturveränderungen nur die Veränderung der an der Reaktion beteiligten *Gase*.

1.5 Konzentration und Gleichgewichtslage

Beispiel 1.5.1



Zugabe von $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$

Die rote Farbe vertieft sich. Nicht alle $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ -Ionen haben zu $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ reagiert. Erst durch Zugabe von $\text{Fe}^{3+}/\text{SCN}^-$ -Ionen konnten noch weitere frei liegende Edukte zur Reaktion gebracht werden.

Merke 1.5.2 (Erhöhung der Eduktkonzentration) Wird die Konzentration der Edukte vergrößert, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Produktseite.

Zugabe von Ag^+

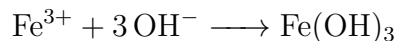
Es entsteht ein weißer Niederschlag und die Farbe hellt sich auf.



Die SCN^- -Ionen reagieren mit Ag^+ , sodass erstere nicht mehr für die Hinreaktion zu Verfügung stehen. Daraus folgt, dass die Konzentration der SCN^- -Ionen verringert wird, sodass v_{Hin} langsamer wird, weil die Zersetzung von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ gefördert wird.

Zugabe von OH^-

Ein oranger Niederschlag bildet sich, die Farbe hellt sich erneut auf.



Merke 1.5.3 Eine Erniedrigung (Erhöhung) der Eduktkonzentration verschiebt die Lage des Gleichgewichts auf die Eduktseite (Produkt-).

Unverändertheit des Massenwirkungsgesetz: Die Konstante K_c bleibt gleich, da die Veränderung des Nenners (Edukte) auch die des Zählers bewirkt.

1.6 Druck und Gleichgewichtslage

Volumen- und Druckänderung am System $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$

Ausgangsgleichgewicht: Wir bezeichnen den Anfangsdruck als p_0 . Zudem betrachten wir die Stoff- und Teilchenebene.

Versuch 1.6.1 (*Volumenverkleinerung*) Der Druck wird *von außen* erhöht: $p_1 > p_0$. Das System befindet sich nicht mehr im Gleichgewicht, da eine kurzzeitige Verdunklung zu sehen ist. Die Teilchen werden aneinander „gepresst“. Das Gleichgewicht stellt sich *systemintern* wieder ein, indem es seine Eduktteilchenzahl verringert (vermehrte Bildung von N_2O_4) – an der verblassten braunen Farbe zu erkennen.

Versuch 1.6.2 (*Volumenvergrößerung*) Der Druck wird *von außen* verringert ($p_1 < p_0$), sodass das System nicht mehr im Gleichgewicht ist, was an der kurzzeitigen Farbaufhellung festzustellen ist. Die Teilchen haben somit mehr „Bewegungsfreiheit“. *Systemintern* wird das Gleichgewicht wiederhergestellt, indem die Rückreaktion vermehrt abläuft (Farbvertiefung wegen der vermehrten Bildung von NO_2).

Merke 1.6.3 Bei Druckerhöhung verschiebt sich das chemische Gleichgewicht in Richtung geringerer Teilchenzahl, bei Druckerniedrigung in die der erhöhten.

1.7 Das Prinzip des kleinsten Zwanges

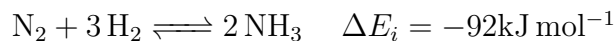
Der Chemiker HENRY LUIS LE CHATELIER fasst seine Erkenntnisse zu Beeinflussung der Lage des chemischen Gleichgewicht im Prinzip des kleinsten Zwanges zusammen:

Merke 1.7.1 (*Prinzip des kleinsten Zwanges*) Wird auf ein System, das sich in einem chemischen Gleichgewicht befindet, ein *Zwang* durch die Änderung äußerer Bedingungen wie Druck, Temperatur und Konzentration ausgeübt, weicht es dem derart aus, sodass seine Wirkung möglichst klein ist.

Merke 1.7.2 (*Katalysator*) Ein Katalysator kann die Gleichgewichtslage nicht verändern. Er beschleunigt lediglich die Einstellung der Gleichgewichts.

1.8 Die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren

Um die Jahrhundertwende herrschte ein Nahrungsengpass. Man wusste bereits, dass Stickstoff ein essentielles Düngemittel ist. Die Luft besteht zum Großteil aus N_2 , weswegen man nach Nutzungsmöglichkeiten dessen zum Düngen suchte.

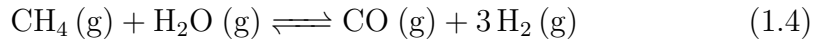


Das Gleichgewicht bei Raumtemperatur und Normaldruck liegt fast vollständig auf der linken Seite. Die Ausbeute erfolgt nur in Spuren. Um dem entgegenzuwirken kann man nach Prinzip von CHATELIER die Ausbeute theoretisch durch Temperaturerniedrigung oder Druckerhöhung erzielen. Jedoch erfordert die Spaltung der Dreifachbindung des N_2 eine hohe Anfangsenergie. Damit wird die Reaktion bei tiefen Temperaturen verlangsamt. Bei hohem Druck können die Rohre platzen. man löste das Problem, indem man solche mit weichem Stahl, also aus einem geringen Kohlenstoffanteil, verwendete. Das war allerdings ziemlich kostenaufwendig. Man einigte sich in der Praxis auf folgenden Kompromiss:

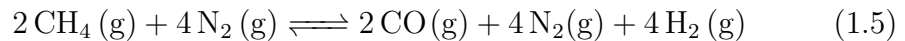
- Druck: 200-300 bar
- Temperatur: 400 °C
- Stoffmengenverhältnis: $N_2 : 3 H_2 \Rightarrow 1 : 3$
- Katalysator: Fe_3O_4

Als sogenanntes *Synthesegas* werden Stickstoff aus der Luft, aber der Sauerstoff muss zuvor abgetrennt werden, und Wasserstoff aus Methan und Wasser (gasförmig) benötigt.

1. Schritt bei 800 °C:

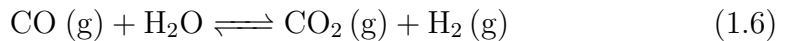


2. Schritt bei 1000 °C, katalysiert:

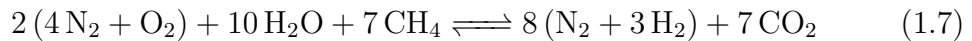


In 1.4 und 1.5 muss der „vergiftete“ Katalysator CO entfernt werden. Der Stickstoff aus 1.5 reagiert noch nicht.

3. Schritt bei 500 °C, katalysiert:



Kurzfassung:



Die Luft $4 \text{N}_2 + \text{O}_2$ für die Reaktion 1.7 wird zur Gewinnung des *Synthesegases* $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ herangezogen, als Abfallprodukt entsteht CO_2 .