

# Chemisches Gleichgewicht

Didaktisch-methodische Hinweise

## Zentrale Fachbegriffe und Fachmethoden:

- Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen
- dynamisches Gleichgewicht
- Prinzip von LE CHATELIER
- Massenwirkungsgesetz
- Gleichgewichtskonstanten  $K_c$ ,  $K_p$
- Löslichkeitsgleichgewicht
- Löslichkeitsprodukt  $K_L$
- Aktivitäten
- Ammoniaksynthese, Schwefelsäuresynthese

Als Einstieg in die Thematik *Chemisches Gleichgewicht* eignet sich das bereits aus dem Chemieunterricht der Sekundarstufe I bekannte Phänomen der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen. Die bloße Umkehrbarkeit lässt jedoch noch nicht auf unvollständig verlaufende Reaktionen und das damit verbundene chemische Gleichgewicht schließen. Dieser zentrale Gedanke ist beispielsweise durch die Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung bei der Hydrolyse und Bildung von Essigsäureethylester ableitbar: In beiden Fällen erreicht man einen Zustand, in dem sich die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte nicht mehr ändern. Mit Hilfe der erhaltenen Messwerte können die Schüler eigenständig  $c/t$ - oder  $v/t$ -Diagramme erstellen, wodurch eine Anknüpfung an das Thema Geschwindigkeit chemischer Reaktionen gegeben ist.

**Vom Gleichgewicht zum Massenwirkungsgesetz.** Nach der phänomenologischen Betrachtung der Gleichgewichtseinstellung erfolgt die Übertragung auf die molekulare Ebene. Hier ergeben sich zwei Hypothesen: Entweder kommt die Reaktion zum Erliegen oder es werden pro Zeiteinheit gleich viele Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte umgesetzt, das heißt, die Esterbildung verläuft genauso schnell wie die Esterspaltung. Um die Hypothesen zu prüfen, eignen sich Modellexperimente wie der klassische Stechheberversuch sowie Experimente mit Streichhölzern oder Münzen [1]. Der Einsatz von Computersimulationen und Animationen der Vorgänge auf der Teilchenebene sind für die Schüler sehr hilfreich, um von der Fehlvorstellung eines statischen Gleichgewichts zu einer Vorstellung des dynamischen Gleichgewichts zu kommen. Hierbei muss deutlich gemacht werden, dass im Gleichgewichtszustand die Hin- und Rückreaktion zwar mit gleicher Geschwindigkeit verläuft, die Konzentrationen an Ausgangsstoffen und

Reaktionsprodukten jedoch nicht gleich sind. Durch Analogien wie beispielsweise dem Holzapfelkrieg [2] kann dieser Fehlvorstellung begegnet werden.

Die Gleichsetzung von  $v_{\text{Hin}} = v_{\text{Rück}}$  führt unter Anwendung der Geschwindigkeitsgesetze zum Massenwirkungsgesetz und zur Gleichgewichtskonstante  $K_c$ . Entsprechende Berechnungen sollten Schüler umfassend üben. Mathematische Grundlagen wie das Lösen von quadratischen Gleichungen müssen hier teilweise im Chemieunterricht gelegt und somit bei der Zeitplanung berücksichtigt werden.

**Beeinflussung der Gleichgewichtslage.** Das Phänomen der Verschiebung der Gleichgewichtslage durch äußere Faktoren wie Temperatur, Druck und Konzentration der reagierenden Stoffe kann entweder vor der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes oder danach erarbeitet werden. Die klassischen Beispiele sind hier das  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht für die Temperaturabhängigkeit, das Lösen von  $\text{CO}_2$  für die Druckabhängigkeit und das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ -Gleichgewicht für die Konzentrationsabhängigkeit. Zahlreiche unterschiedlich komplexe Alltagskontexte, an denen das Prinzip von LE CHATELIER angewendet werden kann, liefern die  $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Gleichgewichte. Die Bildung von Kesselstein, Tropfsteinhöhlen, der Transport von  $\text{CO}_2$  im Blut oder Ozeane als  $\text{CO}_2$ -Senken sind Beispiele [3].

Gleichgewichtsverschiebungen haben in technischen Synthesen wie der von Ammoniak eine besondere Bedeutung. Das Beispiel fördert wie auch die Synthese von Schwefelsäure das Denken Regelkreisen und komplexen Systemen. Durch die Betrachtung historischer, ökonomischer und ökologischer Aspekte ist eine Bewertung im Sinne des Dreiecks der Nachhaltigkeit möglich.

## Literatur:

- [1] Beuth, M.: Vorschlag zur Erarbeitung des chemischen Gleichgewichts anhand eines Modellexperiments. NiU-Chemie 13, 1992, S. 20–23
- [2] Dickerson, R. E., Geis, I.: Chemie – eine lebendige und anschauliche Einführung. VCH, Weinheim 1986
- [3] Paschmann, A. et al.: Die Bedeutung der Ozeane im Kohlenstoffkreislauf. MNU 3, 2000, S. 170–175

# Chemisches Gleichgewicht

## Unterrichtsverlauf

Chemie heute S II

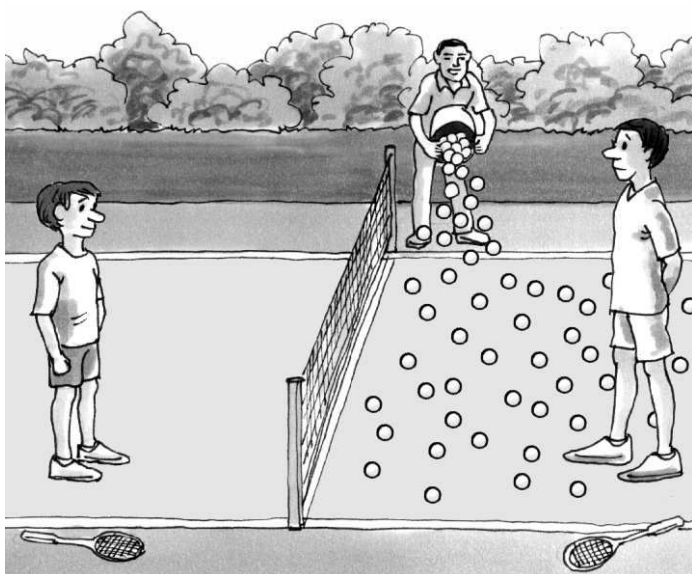
© 2010 Schroedel, Braunschweig

Zentrale Fachinhalte und Fachmethoden	Geeignete Versuche	Materialien im Lehrerband
<p><i>Reaktionen sind umkehrbar:</i> Reversibilität von Reaktionen <i>fakultativ: Stoffkreisläufe</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bildung von Calciumcarbonat und Calciumhydrogencarbonat</li> <li>• Bildung von Eisenbromid und anschließende Elektrolyse der Lösung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Umkehrbare Reaktionen (S. 144)</li> </ul>
<p><i>Vom Gleichgewicht zum Massenwirkungsgesetz:</i> Chemisches Gleichgewicht, dynamisches Gleichgewicht, Hinreaktion, Rückreaktion, Erstellen von <math>c/t</math>- und <math>v/t</math>-Diagrammen, Gleichgewichtskonstante <math>K</math>, kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes, Zusammenhang zwischen <math>K_c</math> und <math>K_p</math>, Lösen quadratischer Gleichungen</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bildung und Hydrolyse von Essigsäureethylester</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Das Estergleichgewicht (S. 156)</li> <li>• „Platz frei“ – Tennis und das chemische Gleichgewicht (S. 142)</li> <li>• Computersimulation eines chemischen Gleichgewichts (S. 145)</li> <li>• Modellexperiment zu einem chemischen Gleichgewicht (S. 146)</li> <li>• Untersuchung eines chemischen Gleichgewichts (S. 147)</li> <li>• Das Iodwasserstoff-Gleichgewicht (S. 148)</li> <li>• Berechnung der Gleichgewichtskonzentration (S. 159)</li> </ul>
<p><i>Gleichgewichte lassen sich verschieben:</i> Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von Konzentration, Temperatur und Druck, Prinzip von LE CHATELIER</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktion von Eisen mit Silberionen</li> <li>• Reaktion von <math>\text{Fe}^{3+}</math>-Ionen mit Thiocyanat-Ionen</li> <li>• Druckabhängigkeit der Siedetemperatur von Wasser</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prinzip von LE CHATELIER (S. 150)</li> <li>• Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts (S. 151)</li> <li>• Druckabhängigkeit des Gleichgewichts (S. 152)</li> <li>• Der Teildruck und das chemische Gleichgewicht (S. 158)</li> </ul>
<p><i>Anwendungen von Gleichgewichten – Löslichkeitsgleichgewichte:</i> Heterogene Gleichgewichte, gleichioniger Zusatz, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, <math>K_L</math>-Werte, <math>pK_L</math>-Werte, Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abhängigkeit der Löslichkeit von Calciumhydroxid von der Konzentration an Hydroxidionen</li> <li>• Fällungen durch gleichionige Zusätze</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vom Experiment zum Löslichkeitsprodukt (S. 160)</li> <li>• Konzentrationen, Aktivitäten und Löslichkeitsprodukte (S. 161)</li> <li>• Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt (S. 162)</li> </ul>
<p><i>Anwendungen von Gleichgewichten – Erzeugung von Ammoniak und Schwefelsäure:</i> Beschreibung technischer Vorgänge, Aufstellen von Regelkreisschemata, Doppelkontaktverfahren, HABER-BOSCH-Verfahren, Erhöhung der Ausbeute durch Gleichgewichtsbeeinflussung</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verbrennung von Schwefel und Bildung von Schwefeltrioxid</li> <li>• Synthese von Ammoniak im Labormaßstab</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schwefelsäureherstellung (S. 164–165)</li> <li>• Vom Stickstoff zum Dünger (S. 166–168)</li> <li>• Das HABER-BOSCH-Verfahren und die Welternährung (S. 169–172)</li> </ul>
<p><i>Anwendungen von Gleichgewichten – Vom Kalkkreislauf und Ozeanen:</i> Kalkkreislauf, Bildung von Kesselstein, Wasserhärte, Transport von Kohlenstoffdioxid im Blut, Fließgleichgewichte, Mineralwasser</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Versuche zum Kalkkreislauf (vgl. [3])</li> <li>• Löslichkeit von <math>\text{CO}_2</math> in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Salzgehalt und Säurekonzentration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mineralwasser (S. 149)</li> <li>• Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht (S. 154)</li> <li>• Wie kommt der Sauerstoff zum Muskel? (S. 155)</li> <li>• Entstehung der Erdatmosphäre (S. 173)</li> </ul>

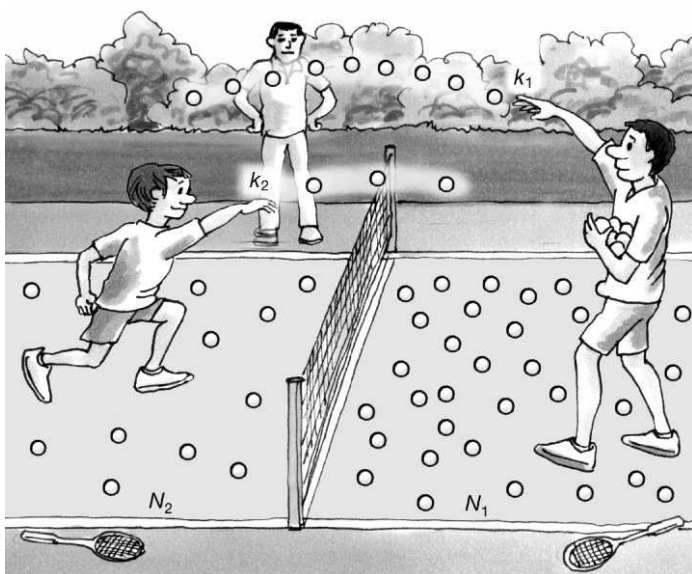
Das Konzept des chemischen Gleichgewichts kann durch eine auf den ersten Blick scheinbar weit hergeholte, aber mathematisch korrekte Analogie eingeführt werden:

Man stelle sich einen Tennistrainer vor, der eine Trainingseinheit mit zwei Jungen durchführen soll. Beide sind als Anfänger in eine Trainingsgruppe eingeteilt worden, obwohl sie unterschiedliche körperliche Voraussetzungen für den Tennissport aufweisen. Denn einer der beiden ist schon 16 Jahre alt und aufgrund seines Alters deutlich kräftiger und schneller auf dem Tennisplatz als der andere Junge, der erst 9 Jahre alt ist.

Der Tennistrainer beginnt die Übungseinheit mit der Aufwärmübung „Platz frei!“. Hierbei schüttet er alle Tennisbälle auf die Seite des älteren Jungen. Dieser muss nun alle Bälle auf die andere Platzseite werfen und so seine Platzhälfte von Bällen befreien. Wenn ihm dies innerhalb von zehn Minuten gelingt, hat er die Aufwärmübung gewonnen, wenn nicht, hat der jüngere gewonnen. Wer wird aber gewinnen?



Vorbereitung zur Aufwärmübung „Platz frei!“



Der größere Junge geht zum Angriff über

Nimmt man an, dass der ältere Junge stärker und schneller ist als der kleinere Junge, könnte man meinen, dass das Spiel damit endet, dass alle Bälle auf der Seite des kleinen Jungen landen.

Zu Beginn wirft der ältere Junge viele Bälle über das Netz und nur wenige Bälle können vom kleineren Jungen zurückgeworfen werden, weil er für die wenigen Bälle weit laufen muss.

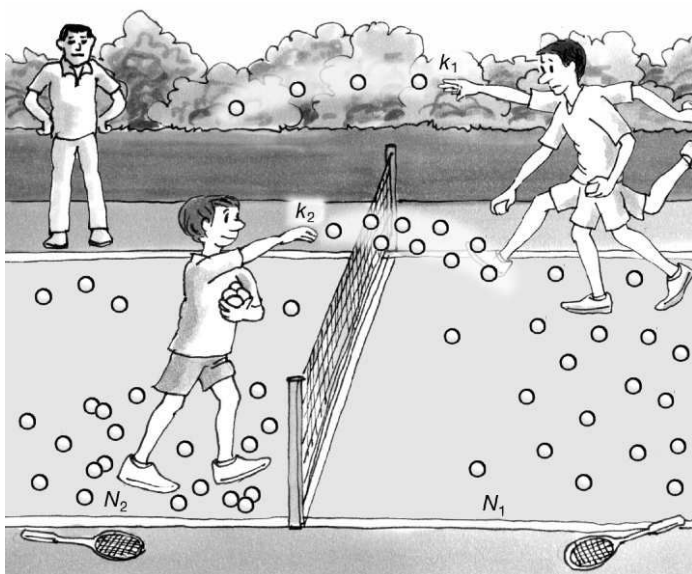
Im Verlauf des Spiels gibt es einen Zeitpunkt, an dem auf beiden Seiten des Netzes gleich viele Bälle sind. Zwar wirft der ältere Junge noch immer mehr Bälle pro Zeiteinheit über das Netz, doch muss er schon deutlich mehr laufen. Umgekehrt sind die Bälle für den kleineren Jungen umso besser erreichbar, je mehr Bälle auf seiner Seite liegen. Auf der Seite des älteren Jungen werden sie rarer und er muss immer weitere Strecken laufen, um sie aufzuheben.

Schließlich wird ein **dynamisches Gleichgewicht** erreicht: In beiden Richtungen fliegen gleich viele Tennisbälle über das Netz. Das Verhältnis zwischen den Bällen auf den beiden Platzhälften wird schließlich durch die relative Geschwindigkeit der beiden Jungen bestimmt, doch werden *nicht* alle Tennisbälle auf einer Seite landen.

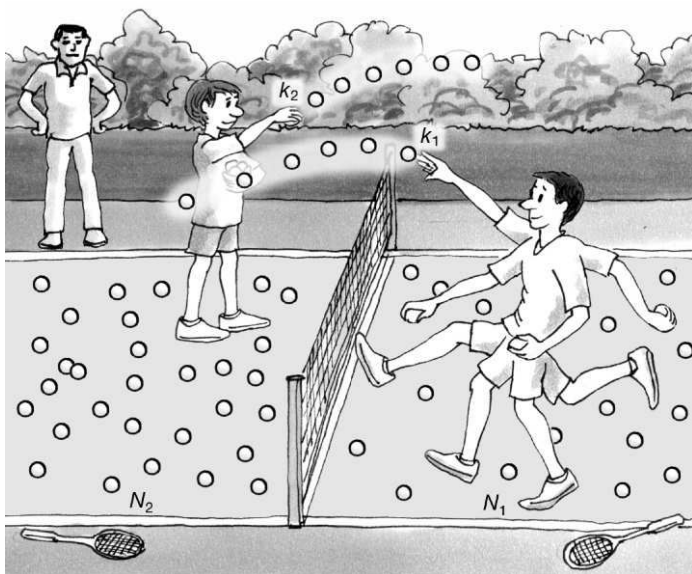
Die Geschwindigkeit, mit der der größere der beiden Jungen die Tennisbälle wirft, kann ausgedrückt werden mit:

$$v_1 = k_1 \cdot N_1$$

Die Anzahl der pro Sekunde über das Netz fliegenden Tennisbälle entspricht der Geschwindigkeit  $v$ ;  $N$  ist die Anzahl der Bälle auf der jeweiligen Seite des Spielfeldes.



Anfängliches Unentschieden



Die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  hat die Einheit  $\frac{m}{s}$  und ist die Geschwindigkeit, mit der der größere Junge die Bälle vom Boden aufammelt.

Für die Geschwindigkeit, mit der der kleinere Junge die Bälle über den Zaun zurückwirft, gilt:

$$v_2 = k_2 \cdot N_2$$

Da zu Beginn beschrieben wurde, dass der größere Junge kräftiger und schneller ist als der kleine Junge, ist  $k_1$  größer als  $k_2$ .

Wenn der Trainer zu Beginn der Aufwärmübung die Bälle auf die Seite des kleineren Jungen geworfen hätte, dann wäre  $v_2$  zunächst größer gewesen als  $v_1$ ; und es hätte insgesamt einen Strom von Bällen auf die Seite des größeren Jungen gegeben. Auch seine größere Behändigkeit hätte ihm nichts genützt, da es keine Bälle gegeben hätte, die er hätte auf sammeln können.

Gleichgültig von welcher Anfangskonzentration man ausgeht, in allen Fällen würde ein neutraler Beobachter zu seiner Überraschung feststellen, dass die Aufwärmübung schließlich in einem **Gleichgewicht** endet, in dem gilt:

$$v_1 = v_2.$$

Somit ergibt sich für das Gleichgewicht:

$$\underbrace{k_2 \cdot N_2}_{\substack{\text{klein} \quad \text{groß} \\ v_2}} = \underbrace{k_1 \cdot N_1}_{\substack{\text{groß} \quad \text{klein} \\ v_1}}$$

1. Beschreiben Sie die einzelnen Phasen der Aufwärmübung „Platz frei!“.
2. Übertragen Sie die Phasen des vorgestellten Modells auf ein reales chemisches Experiment.
3. Der größere Junge sammelt fünfmal so schnell Bälle ein wie der kleine Junge. Im Gleichgewichtszustand liegt auf der Platzhälfte des größeren Jungen ein Ball auf der Fläche von zehn Quadratmetern. Berechnen Sie die Balldichte auf der Seite des kleinen Jungen.

Chemische Reaktionen scheinen oberflächlich betrachtet immer nur in eine Richtung bis zur vollständigen Umsetzung der Ausgangsstoffe zu verlaufen. Tatsächlich laufen jedoch die meisten Reaktionen unvollständig ab, und Reaktionen können bei veränderten Reaktionsbedingungen auch entgegengesetzt erfolgen.

### Versuch: Kupferiodid-Gleichgewicht



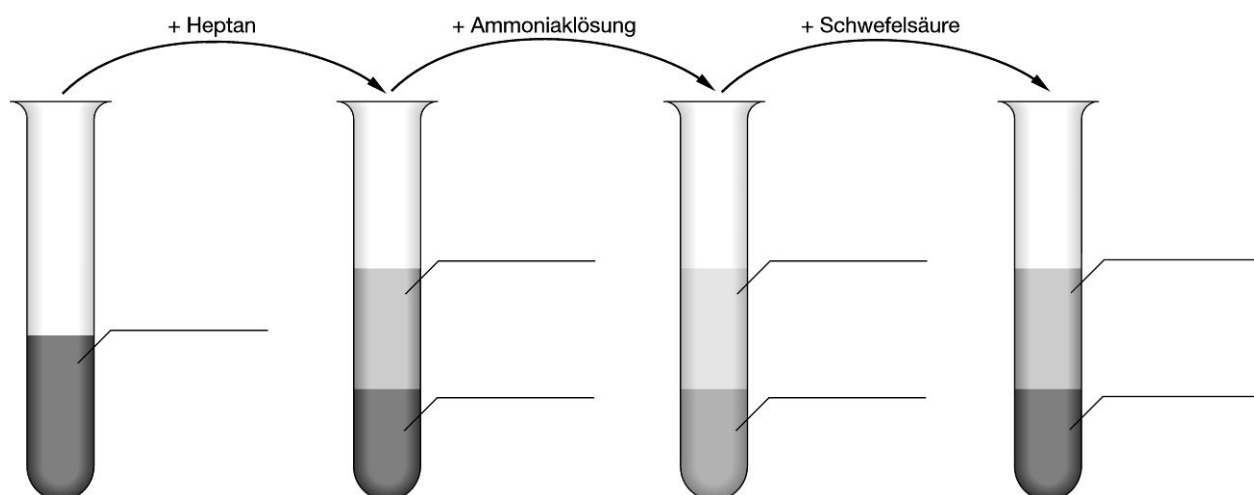
**Materialien:** Reagenzglas, Gummistopfen, Messzylinder, Tropfpipette; Kupfersulfatlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ; Xn, N), Kaliumiodidlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Heptan (F+, Xn, N), Ammoniaklösung (verd.; Xi), Schwefelsäure (konz.; C).

### Durchführung:

1. Geben Sie in das Reagenzglas 2 ml Kupfersulfatlösung und 4 ml Kaliumiodidlösung.
2. Übersichten Sie nun die entstandene Suspension mit 2 ml Heptan, verschließen Sie das Reagenzglas mit dem Gummistopfen und schütteln Sie kräftig.
3. Fügen Sie anschließend 3 ml Ammoniaklösung hinzu und schütteln erneut kräftig um. Es muss ein deutlicher Farbwechsel auftreten.
4. Geben Sie tropfenweise Schwefelsäure hinzu bis ein deutlicher Farbwechsel erkennbar ist.

### Aufgaben:

- a) Tragen Sie in die nachstehende Abbildung die beobachtbaren Farbveränderungen ein.



- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Reaktionsschritte, und erläutern Sie Ihre gemachten Beobachtungen.

---



---



---

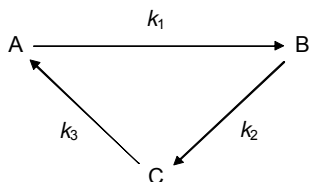


---



---

Mit Hilfe theoretischer Berechnungen durch das Tabellenkalkulationsprogramm Excel® soll das dynamische Gleichgewicht einer chemischen Reaktion simuliert werden. Gegeben sei folgende Gleichgewichtssituation:



Eine Komponente A reagiert mit einer bestimmten Geschwindigkeit zum Produkt B. Die Berechnung erfolgt über die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$ . Produkt B reagiert zu Produkt C weiter (Berechnung über Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ ). Dieses wird wieder zu A umgewandelt (Berechnung über Geschwindigkeitskonstante  $k_3$ ).

Die Konzentration von A reduziert sich um den Anteil, der mit der Geschwindigkeit  $v = k_1 \cdot c(A)$  zu B reagiert. Gleichzeitig erhöht sich die Konzentration von A um den Wert  $k_3 \cdot c(C)$ . So ergibt sich bei einer gegebenen Konzentration von  $A_0$  zu Beginn der Reaktion nach einer gewissen Zeitspanne  $t_1$  die Konzentration von  $A_1$  mit:

$$A_1 = A_0 - k_1 \cdot c(A_0) + k_3 \cdot c(C_0)$$

Entsprechend ergeben sich:

$$B_1 = B_0 - k_2 \cdot c(B_0) + k_1 \cdot c(A_0) \quad \text{und} \quad C_1 = C_0 - k_3 \cdot c(C_0) + k_2 \cdot c(B_0)$$

### Modellversuch: Computersimulation eines chemischen Gleichgewichts

**Materialien:** Computer mit Tabellenkalkulationsprogramm (beispielsweise Microsoft Excel® 2007).

#### Anleitung für Tabellenkalkulation:

- Öffnen Sie das Tabellenkalkulationsprogramm und schreiben Sie in die Felder A3–C3 jeweils „Komponente A“, „Komponente B“ und „Komponente C“.
- Benennen Sie die Felder A1–C1 mit „Konst1“, „Konst2“ und „Konst3“ und fügen Sie die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten mit den Werten 0,4; 0,2; 0,1 hinzu. Markieren Sie zur Benennung des Feldes A1 das entsprechende Feld und drücken Sie die Tastenkombination Strg und F3. Schreiben Sie nun Konst1 in das Feld. Verfahren Sie entsprechend mit den Feldern B1 und C1.
- Geben Sie in die Felder A4–C4 die jeweiligen Anfangskonzentrationen ein, zum Beispiel 1; 0,5 und 0.
- Geben Sie die Rechenoperationen nach folgender Form in die Felder A5–C5 ein.  
Eingabe für A5:  $= A4 - A4 \cdot \text{Konst1} + C4 \cdot \text{Konst3}$
- Markieren Sie die Felder A5–C5, bewegen Sie den Cursor auf den kleinen Punkt rechts unten (das Cursor-Kreuz ändert sich), halten Sie die linke Maustaste gedrückt und ziehen Sie den markierten Bereich bis Zeile 50.

#### Aufgaben:

- Erstellen Sie mit Hilfe des Tabellenkalkulationsprogramms ein Liniendiagramm für die Spalten A–C von Zeile 3–30. Beschriften Sie das Diagramm folgendermaßen: Titel: Gleichgewichtssimulation, x-Achse: Zeit, y-Achse: Konzentration.
- Geben Sie an, ab wann sich nur noch Veränderungen der Konzentration im Promillebereich ergeben.
- Interpretieren Sie den Kurvenverlauf in Bezug auf die Konzentrationsverhältnisse der simulierten Reaktion.
- Geben Sie in der Tabelle gleiche Ausgangskonzentrationen ein und beschreiben Sie den veränderten Kurvenverlauf.
- Geben Sie drei gleiche Werte für die Geschwindigkeitskonstante ein (Werte zwischen 0 und 1) und interpretieren Sie das Ergebnis.

Da sich die Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Produkte im Verlauf einer umkehrbaren Reaktion bis zur Einstellung eines chemischen Gleichgewichts ständig verändern, wären aufwendige chemische Untersuchungen nötig, um diese Konzentrationsveränderungen zu verfolgen. Einfacher ist es, mit Hilfe eines Modellexperiments die Merkmale chemischer Gleichgewichte zu verdeutlichen.

### Versuch: Modellexperiment zu einem chemischen Gleichgewicht des Typs $A \rightleftharpoons B$

**Materialien:** 50 Streichhölzer.

#### Durchführung:

1. Spieler A erhält 50 Streichhölzer, Spieler B erhält keines.
2. Die umkehrbare Reaktion beginnt. In jedem Spielzug der „Hinreaktion“ übergibt Spieler A die Hälfte seiner Streichhölzer an Spieler B. Gleichzeitig übergibt Spieler B in der „Rückreaktion“ ein Zehntel seiner Streichhölzer an Spieler A. Die Zahlenwerte sind auf ganze Zahlen zu runden.
3. Nach jedem Spielzug notieren Spieler A und B die Anzahl der eigenen und abgegebenen Streichhölzer in der Tabelle.

Nummer des Spielzuges	Spieler A		Spieler B	
	Anzahl der eigenen Streichhölzer	Anzahl der abgegebenen Streichhölzer	Anzahl der eigenen Streichhölzer	Anzahl der abgegebenen Streichhölzer
0	50		0	
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

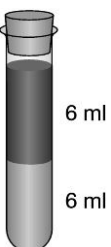
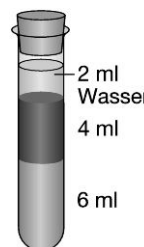
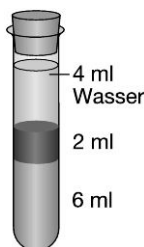
#### Aufgaben:

- a) Erstellen Sie ein Diagramm, in dem Sie die Anzahl der Streichhölzer von Spieler A beziehungsweise Spieler B gegen die Nummer des Spielzuges auftragen.
- b) Erstellen Sie ein zweites Diagramm, in dem Sie die Anzahl der abgegebenen Streichhölzer von Spieler A beziehungsweise Spieler B gegen die Nummer des Spielzuges auftragen.
- c) Weisen Sie folgende chemischen Größen den entsprechenden Größen im Modellexperiment zu: Konzentration der Ausgangsstoffe und der Produkte, Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion, Reaktionszeiten und Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion und Rückreaktion.
- d) Beurteilen Sie das Modellexperiment im Hinblick auf seine Aussagekraft zum chemischen Gleichgewicht.

#### Zusatzvariante:

Wiederholen Sie das Modellexperiment mit denselben Spielregeln, wobei nun Spieler A kein Streichholz erhält und Spieler B 50 Streichhölzer. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit denen des ursprünglichen Experiments.

Drei Reagenzgläser werden mit Silbernitrat- und Eisen(II)-sulfatlösungen beschickt. Nachdem man die Luft in den Gläsern durch Stickstoff ersetzt hat, schüttelt man die Gläser kräftig und lässt sie für etwa zehn Minuten ruhig stehen. Anschließend filtriert man den Inhalt eines jeden Glases in einen Erlenmeyerkolben und titriert die Lösungen mit Kaliumthiocyanatlösung ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zur bleibenden Rotfärbung. *Hinweis:* Ein Überschuss an  $\text{SCN}^-$ -Ionen ergibt mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen eine Rotfärbung.

	A	B	C
Eisen(II)-sulfatlösung $c = 0,133 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$			
Silbernitratlösung $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	6 ml	6 ml	6 ml
Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Silberionen mit Eisen(II)-ionen:			
Verbrauch an Kaliumthiocyanatlösung ( $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) $\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{SCN}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{AgSCN} (\text{s})$	2,6 ml	3,5 ml	4,6 ml
Anfangszustand			
$c_0 (\text{Ag}^+)$	$0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,050 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
$c_0 (\text{Fe}^{2+})$	$0,0665 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,043 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$0,022 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Gleichgewichtszustand			
$c (\text{Ag}^+)$			
$c (\text{Fe}^{2+})$			
$c (\text{Fe}^{3+})$			
Gleichgewichtskonstante $K_c$			

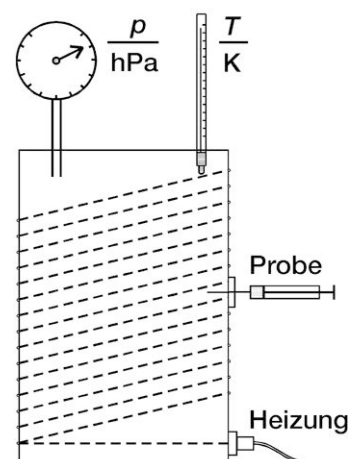
1. Tragen Sie die Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Eisen(II)-ionen mit Silberionen in die Tabelle ein.
2. Berechnen Sie aus dem Verbrauch an Kaliumthiocyanatlösung die in der Tabelle angegebenen Konzentrationen der Silberionen im Gleichgewichtszustand in den verschiedenen Proben.
3. Berechnen Sie die Konzentrationen der Eisen(II)- und der Eisen(III)-ionen nach folgenden Beziehungen:  $c (\text{Fe}^{3+}) = c_0 (\text{Ag}^+) - c (\text{Ag}^+)$  und  $c (\text{Fe}^{2+}) = c_0 (\text{Fe}^{2+}) - c (\text{Fe}^{3+})$ . Tragen Sie die Ergebnisse in die Tabelle ein.
4. Begründen Sie die in Aufgabe 3 wiedergegebenen Zusammenhänge.

5. Wenden Sie das Massenwirkungsgesetz auf diese Versuchsreihe an. Berechnen Sie jeweils den Wert für  $K_c$ .



Zur Untersuchung des Iodwasserstoff-Gleichgewichts wird eine kleine Menge Iod in einer geschlossenen Apparatur aus Quarzglas auf 700 K erhitzt. Der entstehende Ioddampf entwickelt dabei einen Druck von 697 hPa. Anschließend setzt man schnell so viel Wasserstoffgas zu, bis der Gesamtdruck 1317 hPa beträgt.

Von Zeit zu Zeit werden dem System dann kleine Gasproben entnommen. Diese kühlt man schnell ab, damit keine weitere chemische Umsetzung stattfindet. In den Proben lässt sich neben den Ausgangsstoffen in zunehmendem Maße auch Iodwasserstoff nachweisen. Die Konzentration des Iodwasserstoffs bleibt konstant, wenn der Teildruck des Iods nur noch 107 hPa beträgt. Der Gesamtdruck bleibt dabei unverändert.



1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen.

2. a) Berechnen Sie aus den Druckangaben die Zusammensetzung des Systems im Ausgangszustand.

$c_0(\text{I}_2) =$  \_\_\_\_\_  $c_0(\text{H}_2) =$  \_\_\_\_\_

b) Berechnen Sie aus den Druckangaben die Zusammensetzung des Systems im Gleichgewicht.

$c(\text{I}_2) =$  \_\_\_\_\_

$c(\text{H}_2) =$  \_\_\_\_\_

$c(\text{HI}) =$  \_\_\_\_\_

c) Formulieren Sie den Term für  $K_c$ . Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante für das Iodwasserstoff-Gleichgewicht bei 700 K.

$K_c =$  \_\_\_\_\_

3. In einem Experiment betragen die Ausgangskonzentrationen an Wasserstoff und Iod je  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen aller drei Stoffe bei 700 K.

Eine Mineralwasserflasche stellt ein *geschlossenes System* dar, in dem sich verschiedene Gleichgewichte eingestellt haben. Zum einen löst sich in einem exothermen Vorgang Kohlenstoffdioxid in Wasser. Zum anderen stellt das Entweichen des Gases aus der Lösung einen endothermen Vorgang dar. Des Weiteren reagiert ein geringer Teil des gelösten Kohlenstoffdioxids mit Wasser in einer Gleichgewichtsreaktion zu Hydrogencarbonationen und Hydroniumionen.

### Versuch 1: „Ausgießen“ einer Kerze

**Materialien:** Kerze;  
Mineralwasser („kohlensäurehaltig“).

#### Durchführung:

1. Entzünden Sie die Kerze.
2. Schütteln Sie die etwa halb volle Mineralwasserflasche und gießen Sie das austretende Gas in etwa 5 cm Höhe über die brennende Kerze. Achten Sie darauf, dass die Kerze nicht durch auslaufendes Wasser gelöscht wird.

#### Aufgaben:

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die in der Flasche ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen.
- b) Notieren Sie Ihre Beobachtungen.

- c) Skizzieren Sie eine Versuchsanordnung, mit der man das austretende Gas im Chemieunterricht nachweisen kann. Stellen Sie die dazugehörige Reaktionsgleichung auf.

**A1:** Beim Öffnen einer Mineralwasserflasche oder Sektflasche kann man häufig Nebelschwaden erkennen, die an der Flasche nach unten sinken und sich relativ schnell wieder auflösen. Erklären Sie diese Beobachtung.

**Hinweis:** Recherchieren Sie über den JOULE-THOMPSON-Effekt.

### Versuch 2: Einfluss der Temperatur auf das CO<sub>2</sub>-Gleichgewicht

**Materialien:** Kühlschrank;  
Mineralwasser („kohlensäurehaltig“).

#### Durchführung:

1. Stellen Sie eine geöffnete Flasche Mineralwasser an einen warmen Ort; eine zweite Flasche wird in den Kühlschrank gestellt.
2. Beobachten Sie für eine Stunde alle zehn Minuten die Stärke der Gasentwicklung in beiden Flaschen.

#### Aufgaben:

- a) Notieren Sie Ihre Beobachtungen.

- b) Erklären Sie die Unterschiede.

1. Formulieren Sie das Prinzip von LE CHATELIER und nennen Sie die Reaktionsbedingungen, durch die die Gleichgewichtslage einer Reaktion beeinflusst werden kann.

---



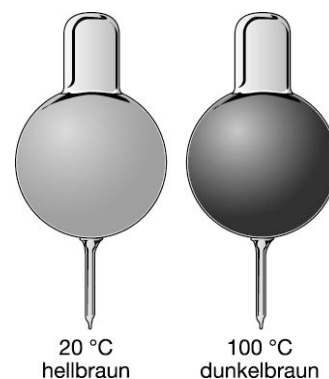
---



---

2. Welchen Einfluss die Reaktionsbedingungen auf die Gleichgewichtslage haben soll an den folgenden Beispielen erarbeitet werden.

a) Aus dem dunkelbraunen Stickstoffdioxidgas ( $\text{NO}_2$ ) bildet sich das hellbraune Distickstofftetraoxid ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ). Stellen Sie die Reaktionsgleichung für den Zerfall des Distickstofftetraoxids zu Stickstoffdioxid auf und erläutern Sie daran den Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Gleichgewichtslage.




---

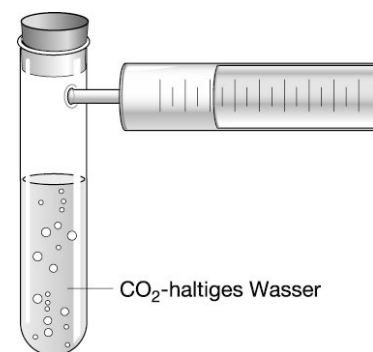


---



---

b) Beschreiben Sie den Einfluss des Drucks auf die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser. Erklären Sie den in der Abbildung dargestellten Vorgang.




---



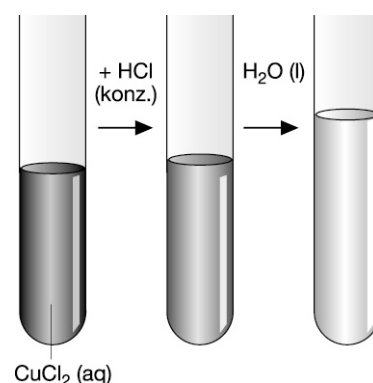
---



---

c) Tropft man konzentrierte Salzsäure zu einer verdünnten blauen Kupferchloridlösung, so färbt sich die Lösung grün. Dabei läuft folgende Reaktion ab:

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (\text{aq}) + \text{Cl}^- (\text{aq}) \rightarrow [\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+ (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
 Aus dem blauen Hexaaquakupfer(II)-komplex wird ein Wassermolekül gegen ein Chloridion ersetzt. Dies bewirkt den Farbumschlag von blau nach grün. Erklären Sie, weshalb die Grünfärbung beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder verschwindet.




---



---

d) Erklären Sie, wie sich eine Druckänderung auf das  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht sowie eine Temperaturerhöhung auf die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser auswirken würde.

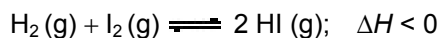
---



---

$\frac{T}{K}$	$\frac{c(H_2) = c(I_2)}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$\frac{c(HI)}{\text{mol} \cdot l^{-1}}$	$K$
553	0,174	1,65	
629	0,200	1,60	
666	0,205	1,59	
716	0,220	1,56	50,28
731	0,225	1,55	
781	0,240	1,52	

Die Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen verläuft exotherm in einer Gleichgewichtsreaktion.



Erwärmt man ein solches System, nachdem sich das Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur eingestellt hat, so nimmt die Konzentration des Iodwasserstoffs ab und die Konzentrationen von Wasserstoff und Iod nehmen zu. Durch die Änderung der Gleichgewichtskonzentrationen verändert sich auch die Gleichgewichtskonstante  $K$ . Der Wert der Gleichgewichtskonstante  $K$  muss für jede Reaktion ermittelt werden.

1. Berechnen Sie die fehlenden Werte von  $K$ .

2. a) Erstellen Sie ein Diagramm zur Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante beim Iodwasserstoff-Gleichgewicht. Tragen Sie hierzu die Werte der Gleichgewichtskonstante  $K$  gegen die Temperatur  $T$  auf und verbinden Sie die Punkte zu einer Kurve.

b) Die beim Iodwasserstoff-Gleichgewicht gemachten Beobachtungen gelten auch für andere exotherme Reaktionen. Formulieren Sie eine zusammenfassende Regel.

---



---

3. Erläutern Sie die Bedeutung eines großen und eines kleinen Zahlenwertes für die Geschwindigkeitskonstante  $K$ .

---



---

$\frac{T}{K}$	$\frac{T^{-1}}{K^{-1}}$	$K(T)$	$\ln K(T)$
553			
629			
666			
716			
731			
781			

4. Ermitteln Sie durch Interpolation die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die Temperatur  $T = 588 K$ .

a) Berechnen Sie hierzu zunächst einige Wertepaare von  $1/T$  und  $\ln K(T)$ .

b) Erstellen Sie ein Diagramm und tragen Sie hierzu die  $\ln K(T)$ -Werte gegen den Kehrwert der Temperatur  $1/T$  ein. Für die Ausgleichsgerade gilt:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

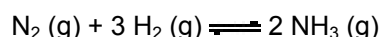
c) Bestimmen Sie aus der Grafik die Gleichgewichtskonstante für  $T = 588 K$  durch Interpolation.

### Prinzip von LE CHATELIER:

**Jede Störung eines Gleichgewichts durch Änderung der äußeren Bedingungen führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts, die der Störung entgegenwirkt.**

Finden chemische Reaktionen in der *Gasphase* statt, so können auch Druckänderungen als Störungen wirken. Dabei begünstigt eine Druckerhöhung die Bildung der Stoffe mit dem kleineren Volumen; sie führt also zu einer Verminderung der Teilchenanzahl. Eine Druckerniedrigung verschiebt das Gleichgewicht in die umgekehrte Richtung. Findet bei der Reaktion keine Änderung der Teilchenanzahl statt, so ist das System druckunabhängig.

Bei der Synthese von Ammoniak nach dem HABER-BOSCH-Verfahren reagieren Stickstoffgas und Wasserstoffgas im Volumenverhältnis von 1 : 3. Das Volumen des entstehenden Ammoniaks ist aber nur halb so groß wie das der Ausgangsstoffe. Durch die Reaktion vermindert sich also die ursprüngliche Teilchenzahl auf die Hälfte.



Nach dem Prinzip von LE CHATELIER verschiebt ein hoher Druck bei der Ammoniak-Synthese das chemische Gleichgewicht zugunsten der Bildung von Ammoniak. Bei kleinen Drücken kann sich nur ein geringer Teil der Ausgangsstoffe zu Ammoniak umsetzen. Wegen dieser Zusammenhänge arbeitet man bei der industriellen Erzeugung von Ammoniak unter hohem Druck.

1. Erklären Sie an den folgenden Beispielen, in welche Richtung ( $\rightarrow$  oder  $\leftarrow$ ) das jeweilige Gleichgewicht durch eine Druckerhöhung verschoben wird:



2. Die allgemeine Gasgleichung stellt eine Beziehung zwischen Stoffmenge  $n$ , Gasvolumen  $V$ , Druck  $p$  und Temperatur  $T$  her. Formulieren Sie ihre Gesetzmäßigkeit.

3. Geben Sie an, wie sich das Volumen eines Gases nach der allgemeinen Gasgleichung ändert, wenn der Druck auf den doppelten Wert zunimmt beziehungsweise auf den halben Wert abnimmt.

4. Erklären Sie, welche Größen der allgemeinen Gasgleichung ihren Wert ändern, wenn man den Druck bei konstanter Temperatur ändert.

druckabhängige Systeme: \_\_\_\_\_

druckunabhängige Systeme: \_\_\_\_\_

5. Erklären Sie, was mit der im Prinzip von LE CHATELIER angesprochenen „Störung“ beziehungsweise dem „Entgegenwirken“ im Zusammenhang mit einer Druckänderung zu verstehen ist.

Hartes Wasser zeichnet sich durch einen hohen Gehalt an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen,  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen sowie Hydrogencarbonationen ( $\text{HCO}_3^-$ ) aus. Es entsteht, wenn Regenwasser in den Boden sickert und dabei Kohlenstoffdioxid aus der Bodenluft aufnimmt. Die Bodenluft enthält aufgrund der Atmungsvorgänge der Bodenlebewesen bis zu 100-mal so viel Kohlenstoffdioxid wie die Atmosphäre. Im  $\text{CO}_2$ -gesättigten Wasser bilden sich Hydrogencarbonationen und das Wasser wird sauer. Fließt das  $\text{CO}_2$ -haltige Wasser durch kalkhaltiges Gestein, löst es Calciumionen heraus.

In Haushalt und Technik bereitet hartes Wasser vielfach Probleme:

Beim Erhitzen in elektrischen Geräten wie Kaffeemaschinen oder Wasserkochern, bildet sich der aus Calcium- und Magnesiumcarbonat bestehende Kesselstein. Mit Seifenanionen bilden die in hartem Wasser enthaltenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen schwer lösliche Kalkseifen, die die Waschwirkung verringern und die Wäsche vergrauen.

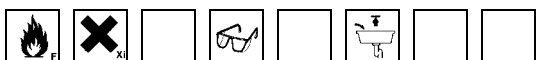


1. Formulieren Sie für die im Text beschriebenen Vorgänge die Reaktionsgleichungen als Gleichgewichtsreaktionen.
2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung von Kesselstein und erläutern Sie den Einfluss der Temperatur auf diese Gleichgewichtsreaktion.

### Forschungsauftrag:

Um die Folgen zu harten Wassers zu vermeiden, ist es wichtig, die Härte des Trinkwassers zu kennen. Entwickeln Sie unter Verwendung der angegebenen Materialien eine Versuchsvorschrift, mit der Sie die Carbonathärte einer Wasserprobe acidimetrisch bestimmen können. Fertigen Sie eine Skizze der Versuchsanordnung an und führen Sie den Versuch anschließend durch.

### Versuch: Bestimmung der Carbonathärte



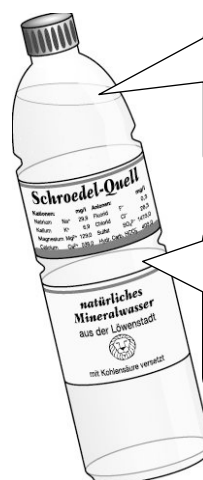
**Materialien:** Bürette (25 ml), Vollpipette (50 ml), Pipettierhilfe, Erlenmeyerkolben (300 ml, weit), Becherglas (50 ml), Trichter; Salzsäure ( $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), Methylrotlösung (F), Wasserprobe.

### Aufgaben:

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Neutralisationsreaktion.
- b) Berechnen Sie die Konzentrationen der Hydrogencarbonationen und der Calciumionen sowie den Massenanteil an Calciumoxid in Milligramm pro Liter.  
 $c(\text{HCO}_3^-) = \text{_____}; c(\text{Ca}^{2+}) = \text{_____}; w(\text{CaO}) = \text{_____}$
- c) Geben Sie die Härte des Wassers in Grad deutscher Härte an. Beachten Sie, dass 1 °dH einer Masse von 10 mg CaO je Liter Wasser entsprechen.
- d) Recherchieren Sie zwei Möglichkeiten der Wasserenthärtung, wie sie in der Trinkwasseraufbereitung sowie im Haushalt angewandt werden.

Kohlenstoffdioxid ist im Vergleich zu anderen Gasen in Wasser recht gut löslich. Bei normalem Luftdruck und einer Temperatur von 20 °C lösen sich in einem Liter Wasser 1,7 g CO<sub>2</sub>. Der größte Teil des CO<sub>2</sub> bleibt physikalisch gelöst. Nur zu einem geringen Anteil (weniger als 2 %) bildet sich durch Reaktion mit Wasser Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Diese protolysiert in Hydrogencarbonat- und Hydroniumionen, wobei das Gleichgewicht deutlich auf der Seite der Ionen liegt.

CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gleichgewichtsreaktionen spielen eine wichtige Rolle im Säure-Base-Haushalt des Blutes. Auch das Speichervermögen der Ozeane für das Treibhausgas CO<sub>2</sub> wird durch diese Gleichgewichtsreaktion beeinflusst.



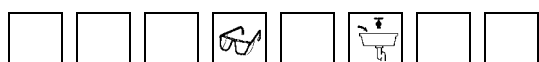
Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Mineralwasser und Gasraum:

Gleichgewichtsreaktionen im Mineralwasser:

1. Formulieren Sie die in einer Mineralwasserflasche ablaufenden CO<sub>2</sub>-abhängigen Gleichgewichtsreaktionen.

2. Recherchieren Sie den Einfluss des CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Puffers im Blutplasma.

### Versuch: Einfluss des Drucks auf das CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gleichgewicht



**Materialien:** Kolbenprober mit Hahn oder Kunststoffspritze (60 ml) mit Verschluss, Becherglas (250 ml); Mineralwasser (spritzig, mit hohem Gehalt an Hydrogencarbonationen), Bromthymolblaulösung.

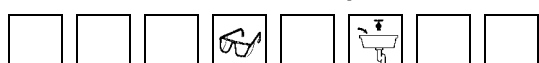
#### Durchführung:

1. Füllen Sie das Becherglas mit Mineralwasser und geben Sie einige Tropfen Bromthymolblaulösung hinzu, sodass die Lösung deutlich gefärbt ist.
2. Saugen Sie etwa 20 ml der Lösung in den Kolbenprober und schließen Sie den Hahn.
3. Schütteln Sie den Kolbenprober kräftig und ziehen Sie dabei den Kolben heraus.
4. Drücken Sie anschließend den Kolben unter Schütteln wieder hinein.
5. Wiederholen Sie den Vorgang einige Male.

#### Aufgaben:

- a) Notieren Sie ihre Beobachtungen.
- b) Erläutern Sie mit Hilfe von Reaktionsgleichungen die Beobachtungen.

### Versuch: Einfluss der Temperatur auf das CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gleichgewicht



**Materialien:** 2 Erlenmeyerkolben (250 ml), 2 Luftballons, Gasbrenner, Messzylinder (100 ml), Dreifuß, Keramiknetz, Kunststoffschale als Eisbad; Mineralwasser (mit hohem Gehalt an Hydrogencarbonationen), Eiswürfel, Bromthymolblaulösung.

#### Durchführung:

1. Füllen Sie beide Erlenmeyerkolben mit 100 ml Mineralwasser und geben Sie einige Tropfen Bromthymolblaulösung hinzu, sodass die Lösungen deutlich gefärbt sind.
2. Blasen Sie Ausatemluft in die Luftballons und verschließen Sie damit die Erlenmeyerkolben.
3. Schütteln Sie nun beide Erlenmeyerkolben kräftig.
4. Erhitzen Sie einen der beiden Kolben, lassen Sie ihn etwas abkühlen und stellen Sie ihn anschließend in ein Eisbad. Der andere Erlenmeyerkolben dient währenddessen bei Raumtemperatur als Vergleich.

**Aufgabe:** Notieren Sie ihre Beobachtungen und deuten Sie diese.

Beim Einatmen wird in der Lunge Sauerstoff an den roten Blutfarbstoff *Hämoglobin* (Hb) gebunden. Das Hämoglobin transportiert den Sauerstoff über den Blutkreislauf unter anderem zum Muskelgewebe. Dort wird der Sauerstoff an *Myoglobin* (Mb) übergeben. Myoglobin speichert den Sauerstoff, bis er für biochemische Oxidationsprozesse benötigt wird.

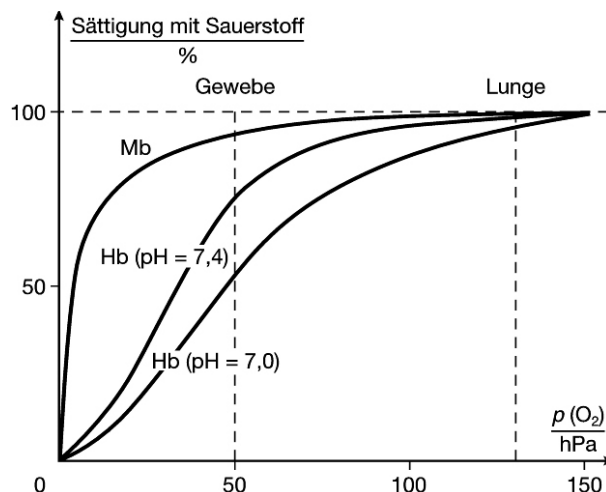
1. a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Hämoglobin und Myoglobin mit Sauerstoff und leiten Sie daraus die Terme für  $K_c$  ab.

Hb/O<sub>2</sub>: \_\_\_\_\_

Mb/O<sub>2</sub>: \_\_\_\_\_

b) Erklären Sie, warum im Muskelgewebe Sauerstoff vom Hämoglobin zum Myoglobin wechselt. Beziehen Sie auch die Teildrücke von Sauerstoff in Lunge und Gewebe sowie im arteriellen und venösen Blut in Ihre Überlegungen ein:

( $p(\text{O}_2)_{\text{arterielles Blut}} = 120 \text{ hPa}$ ;  $p(\text{O}_2)_{\text{venöses Blut}} = 53 \text{ hPa}$ )



2. Die Sauerstoffaffinität zum Hämoglobin hängt von mehreren Parametern ab. So führen eine Zunahme des Teildrucks von Kohlenstoffdioxid sowie eine Abnahme des pH-Werts zu einem flacheren Anstieg der Sauerstoffbindungskurve. Erläutern Sie, wie sich dieser BOHR-Effekt auf die Sauerstoffversorgung des Muskels auswirkt.

3. Recherchieren Sie die molekulare Wirkungsweise des BOHR-Effekts.

4. Das Hämoglobin des menschlichen Fetus unterscheidet sich vom Hämoglobin eines Erwachsenen – also auch von dem seiner Mutter – insbesondere im Sauerstoffbindungsverhalten. Die Sauerstoffbindungskurve des fetalen Blutes verläuft unter gleichen Bedingungen etwas steiler als die des mütterlichen Blutes. Diese Verlagerung wird jedoch *in vivo* nahezu dadurch ausgeglichen, dass das Blut des Fetus einen niedrigeren pH-Wert aufweist (pH (mütterliches Blut) = 7,35; pH (fetales Blut) = 7,25). Überlegen Sie, wie der Gasaustausch zwischen mütterlichem und fetalem Blut in der Plazenta dennoch erfolgen kann.



Um das Gleichgewicht für die Bildung und Spaltung eines Esters zu untersuchen, werden folgende Versuche durchgeführt.

**I) Bildung von Methansäuremethylester:**

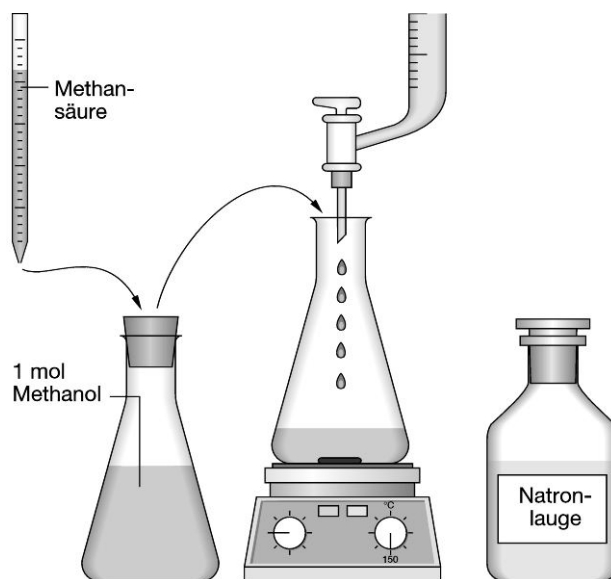
20,3 ml (0,5 mol) Methansäure, 19,7 ml (0,5 mol) Methanol und 0,5 ml konzentrierte Schwefelsäure werden gemischt.

**II) Spaltung von Methansäuremethylester:**

30,9 ml (0,5 mol) Methansäuremethylester, 9 ml (0,5 mol) Wasser und 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure werden gemischt.

Am Anfang und nach 25 Minuten werden mit einer Pipette je 3 ml der Gemische entnommen und mit Natronlauge ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gegen Thymolphthalein titriert. Man erhält folgende Ergebnisse:

	Esterbildung		Esterspaltung	
$\frac{t}{\text{min}}$	0	25	0	25
$\frac{V(\text{NaOH})}{\text{ml}}$	39,8	19,9	1,3	19,9



Versuchsanordnung zur Untersuchung des Methansäuremethylester-Gleichgewichts

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für das Gleichgewicht der Bildung und Spaltung von Methansäuremethylester.

2. Berechnen Sie mit Hilfe der oben angegebenen Werte für jede Probe die aktuelle Konzentration an Methansäure. Die in den Proben enthaltene Schwefelsäure benötigt 1,3 ml der Natronlauge zur Neutralisation.

	Esterbildung		Esterspaltung	
$\frac{t}{\text{min}}$	0	25	0	25
$\frac{c(\text{HCOOH})}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$				

3. Geben Sie die Konzentrationen an, die die einzelnen Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht haben.

$c(\text{HCOOH}) =$  \_\_\_\_\_  $c(\text{CH}_3\text{OH}) =$  \_\_\_\_\_

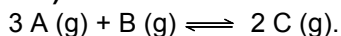
$c(\text{H}_2\text{O}) =$  \_\_\_\_\_  $c(\text{HCOOCH}_3) =$  \_\_\_\_\_

4. Formulieren Sie den Term für  $K_c$  für das Methansäuremethylester-Gleichgewicht und berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante.

$K_c =$

5. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen, wenn man von 2 mol Methansäure und 1 mol Methanol ausgeht. Setzen Sie die Gleichgewichtskonzentration des Methansäuremethylesters gleich x.

1. a) Formulieren Sie den Term für die Berechnung von  $K_c$  für die allgemeine Reaktion



b) Geben Sie an, welche Einheit in diesem Fall zu  $K_c$  gehört.

c) Erläutern Sie, welche Faktoren den Wert von  $K_c$  beeinflussen.

2. Skizzieren Sie die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  mit zunehmender Temperatur

a) bei einer exothermen,

b) bei einer endothermen

Reaktion.

Erklären Sie die Veränderung bei einer exothermen Reaktion mit Hilfe des  $K_c$ -Terms.

$K_c$

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

$K_c$

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

$K_c$

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

↑

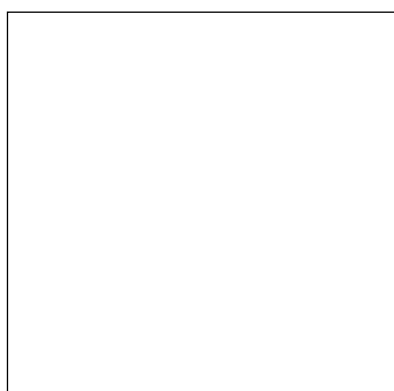
a) exotherm

b) endotherm

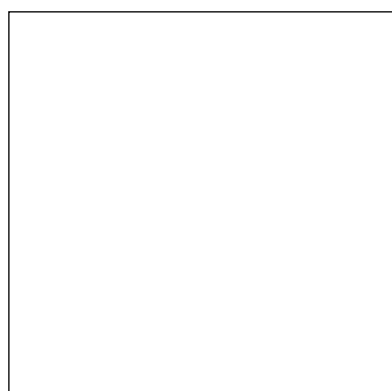
3. Für die Reaktion  $A (g) \rightleftharpoons B (g)$  sind in der Tabelle die  $K_c$ -Werte für verschiedene Temperaturen angegeben:

Veranschaulichen Sie das Gleichgewicht für die verschiedenen Temperaturen durch eine Teilchendarstellung mit insgesamt 22 Teilchen in einem bestimmten Volumen. Erläutern Sie Ihre Darstellung.

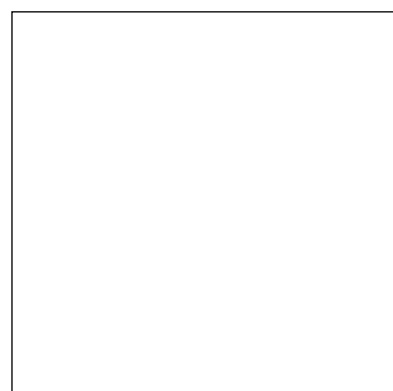
T in K	273	315	401
$K_c$	0,1	1	10



$K_c = 0,1$



$K_c = 1$



$K_c = 10$

### DALTONSches Gesetz:

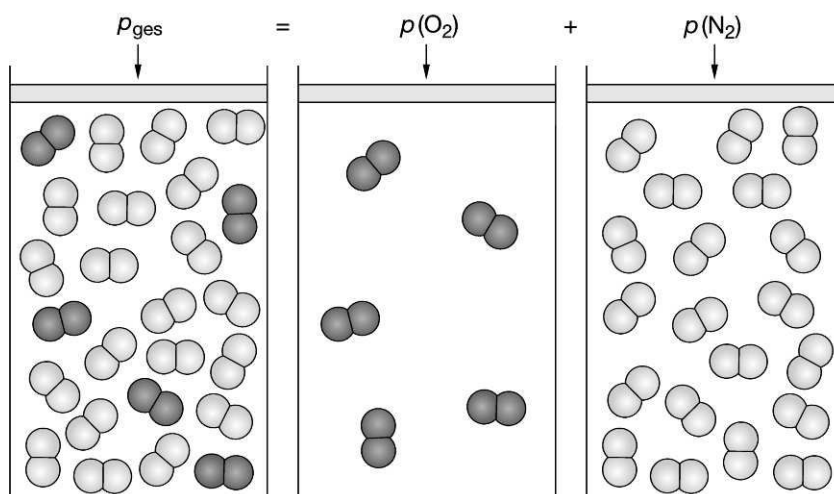
Der Gesamtdruck eines gasförmigen Systems ist gleich der Summe der Teildrücke seiner Komponenten.

Für die Berechnungen von Teildrücken gelten folgende Beziehungen, wenn das Symbol X eine beliebige Komponente bezeichnet:

$$\frac{p(X)}{p(\text{ges.})} = \frac{V(X)}{V(\text{ges.})} = \frac{n(X)}{n(\text{ges.})}$$

$$p(X) = \frac{V(X) \cdot p(\text{ges.})}{V(\text{ges.})}$$

$$p(X) = \frac{n(X) \cdot p(\text{ges.})}{n(\text{ges.})}$$



1. Trockene Luft setzt sich etwa aus folgenden Volumenanteilen zusammen: 79 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff und 1 % Argon. Geben Sie für jede Komponente den Teildruck an, wenn der Gesamtdruck 1013 hPa beträgt.

$p(\text{N}_2) =$  \_\_\_\_\_  $p(\text{O}_2) =$  \_\_\_\_\_  $p(\text{Ar}) =$  \_\_\_\_\_

2. a) Die Umsetzung von Schwefeldioxid mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid findet im technischen Prozess in der Gasphase statt. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und den Term zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion.

$K_p =$

b) Bei der technischen Synthese von Schwefeltrioxid beträgt der Teildruck der einzelnen Komponenten:  $p(\text{SO}_2) = 566 \text{ hPa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 102 \text{ hPa}$  und  $p(\text{SO}_3) = 335 \text{ hPa}$ . Berechnen Sie mit diesen Werten die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ .

$K_p =$

3. Um den Term für die Gleichgewichtskonstante für dieselbe Reaktion mit Teildrücken wiederzugeben, muss jede Konzentration in einen Teildruck umgerechnet werden. Dazu geht man von der allgemeinen Gasgleichung aus:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ .

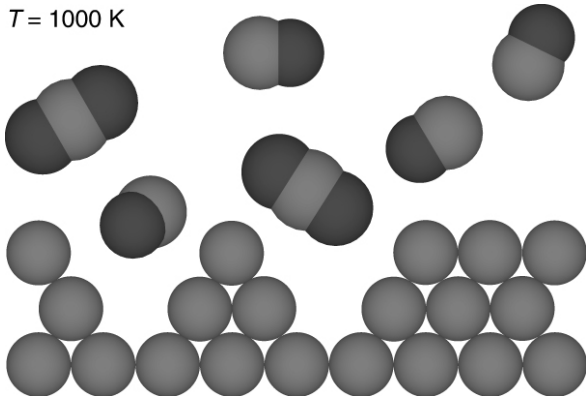
a) Leiten Sie für diese Reaktion aus dem Term von  $K_p$  den Zusammenhang zum Term für  $K_c$  ab.

$K_c =$

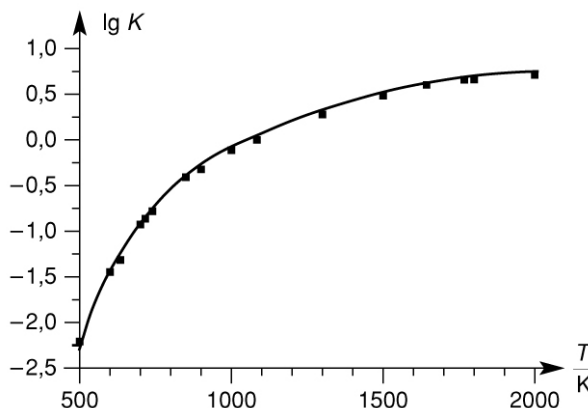
b) Rechnen Sie den Wert von  $K_p$  in den  $K_c$ -Wert um.

**Aufgabe:** Bearbeiten Sie die einzelnen Aufgabenteile als Lerntandem. Erklären Sie anschließend ihrem jeweiligen Lernpartner den Lösungsweg und diskutieren Sie die Ergebnisse.

$T = 1000 \text{ K}$



Über glühendem Kohlenstoff stellt sich das BOUDOUARD-Gleichgewicht ein



Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten beim Wassergas-Gleichgewicht

1. a) Recherchieren Sie die Reaktionsgleichung für das BOUDOUARD-Gleichgewicht und stellen Sie den Term für  $K_p$  zu dieser Reaktion auf.

b) In einem Versuch geht man von reinem Kohlenstoffdioxid mit dem Druck  $p(\text{CO}_2) = 1000 \text{ hPa}$  aus. Geben Sie den Druck an, der bei unveränderter Temperatur in einem geschlossenen System entsteht, wenn das gesamte Kohlenstoffdioxid in Kohlenstoffmonooxid umgesetzt wird.

$p_{\text{ges}} =$  \_\_\_\_\_

c) Der Teildruck des Kohlenstoffmonooxids  $p(\text{CO})$  sei bekannt. Geben Sie den Partialdruck an, den das Kohlenstoffdioxid im Gleichgewicht hat.

$p(\text{CO}_2) =$  \_\_\_\_\_

d) Berechnen Sie  $p(\text{CO})$  für das Gleichgewichtssystem bei 1000 K. Geben Sie den Gesamtdruck und die prozentuale Zusammensetzung an. ( $K_p(1000 \text{ K}) = 1,96 \cdot 10^3 \text{ hPa}$ )

$p(\text{CO}) =$  \_\_\_\_\_

$p(\text{CO}_2) =$  \_\_\_\_\_

$p_{\text{ges}} =$  \_\_\_\_\_

2. a) Recherchieren Sie die Reaktionsgleichung für das Wassergas-Gleichgewicht und stellen Sie den Term für  $K_c$  zu dieser Reaktion auf.

b) Im Ausgangszustand befinden sich in einem Liter je ein Mol Wasserdampf und Kohlenstoffmonooxid. Geben Sie die Zusammensetzung an, die das System im Gleichgewicht hat, wenn die Konzentration an Wasserstoff  $x \text{ mol}$  beträgt.

$c(\text{H}_2) =$  \_\_\_\_\_;  $c(\text{CO}_2) =$  \_\_\_\_\_

$c(\text{H}_2\text{O}) =$  \_\_\_\_\_;  $c(\text{CO}) =$  \_\_\_\_\_

c) Stellen Sie den Term für  $K_c$  mit den Konzentrationsangaben aus Aufgabe b) auf.

$K_c(1000 \text{ K}) = 0,76 =$  \_\_\_\_\_

d) Berechnen Sie die Stoffmengen, die sich bis zum Erreichen des Gleichgewichts umgesetzt haben.

$c(\text{H}_2) =$  \_\_\_\_\_

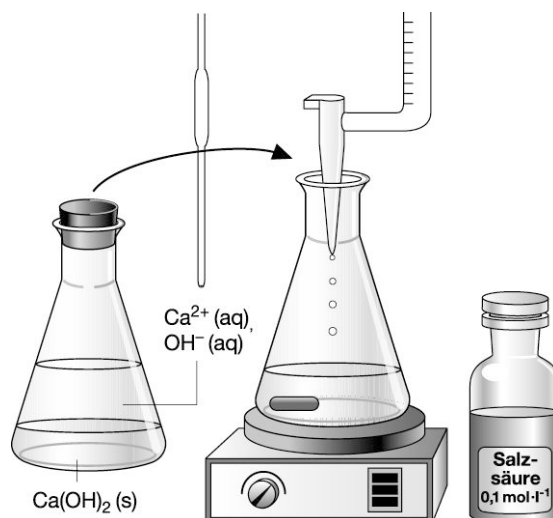
$c(\text{CO}_2) =$  \_\_\_\_\_

$c(\text{H}_2\text{O}) =$  \_\_\_\_\_

$c(\text{CO}) =$  \_\_\_\_\_

Calciumhydroxid ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) löst sich in Wasser nur in geringem Maße. Schon 0,3 g bilden in 100 ml Wasser eine gesättigte Lösung. Sie enthält Calciumionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ) und Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ). Durch Titration mit Salzsäure bekannter Konzentration wird die Konzentration der gesättigten Calciumhydroxidlösung bestimmt.

Im Einzelnen geht man dabei folgendermaßen vor: Ein halber Spatel frisch gebranntes Calciumoxid wird in 100 ml Wasser verteilt. Die daraus entstehende Suspension von Calciumhydroxid lässt man einen Tag lang in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben stehen, wobei das feste Calciumhydroxid sedimentiert. Von dem klaren Überstand werden 20 ml mit Salzsäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) titriert. Zur Neutralisation benötigt man rund 9 ml Salzsäure.



1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung der Umsetzung von Calciumoxid mit Wasser.

2. Formulieren Sie **a)** das Löslichkeitsgleichgewicht und **b)** das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid.

a)

b)

3. Ermitteln Sie die Konzentration der gesättigten Lösung von Calciumhydroxid aus dem Titrationsergebnis. Stellen Sie dazu nachvollziehbare Berechnungsschritte auf.

4. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt von Calciumhydroxid.

$K_L(\text{Ca(OH)}_2) =$

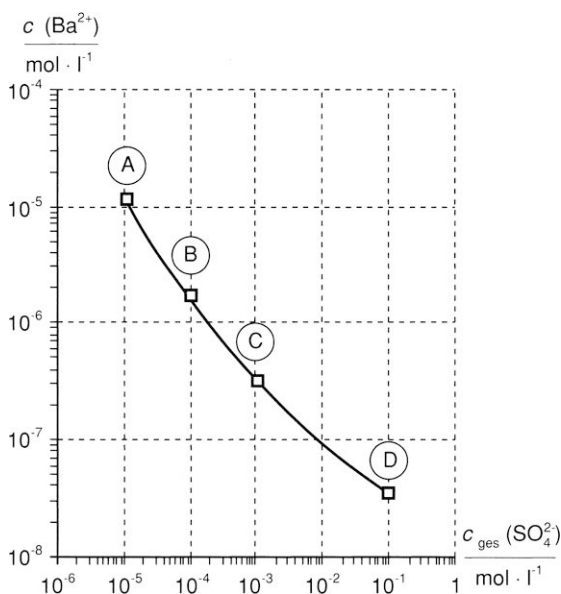
5. Calciumhydroxid wurde in Natronlauge der Konzentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  gelöst. 20 ml der gesättigten Lösung benötigten zur Neutralisation 21,8 ml Salzsäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

**a)** Berechnen Sie aus dem Ergebnis der Titration das Löslichkeitsprodukt von  $\text{Ca(OH)}_2$  in Natronlauge mit der Konzentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

**b)** Vergleichen Sie den erhaltenen Wert mit dem aus Aufgabe 4 und erklären Sie den Unterschied.

Bei einer Reihe von salzartigen Stoffen mit Löslichkeiten im Bereich von  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  lässt sich die Lage des Löslichkeitsgleichgewichts mit einfachen Titrationen zuverlässig ermitteln. Das gilt insbesondere für Calciumhydroxid und Calciumsulfat. Die Auswertung der Experimente führt jedoch zu  $K_L$ -Werten, die um etwa eine Zehnerpotenz größer sind als die tabellierten Werte. Diese Diskrepanz hat den folgenden Hintergrund: Die Datensammlungen enthalten seit mehr als 70 Jahren ausschließlich  $K_L$ - beziehungsweise  $pK_L$ -Werte, die auf Ionenaktivitäten beruhen. Auf der Ebene der Konzentrationen entsprechen sie damit dem Modell einer *idealen* Lösung, in der keine elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen auftreten. Auch die Tendenz zur Bildung von Ionenpaaren (oder Komplexen) wird nicht erfasst. Diese Tatsachen werden aber nur selten klaggestellt. Man geht somit stillschweigend von der Voraussetzung aus, dass sich Konzentrationen und Aktivitäten nur unwesentlich unterscheiden.

Das folgende Beispiel macht deutlich, dass die traditionelle Interpretation von  $K_L$ -Werten nicht der Realität entspricht: Für die  $\text{Ba}^{2+}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit von der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration wurden aufgrund von radiochemischen Messungen mit dem Barium-Isotop Ba-140 die in der Grafik dargestellten Werte ermittelt.



Punkt A gilt für die reine gesättigte  $\text{BaSO}_4$ -Lösung:

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\Rightarrow K_L = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}; \quad pK_L = 9,87$$

Der auf Aktivitäten basierende  $pK_L$ -Wert stimmt damit nahezu überein:  $pK_L = 9,96 \pm 0,03$ .

Bei so kleinen Ionenkonzentrationen sind Aktivität und Konzentration praktisch gleich (Aktivitätskoeffizient  $\gamma \approx 1$ ). Für höhere Sulfat-Konzentrationen ( $\text{BaSO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung) ergeben sich dagegen zunehmend größere Werte für das Produkt der Konzentrationen:

**B**  $K_L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$

**D**  $K_L = 35 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$

**C**  $K_L = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$

Für die Praxis bedeutet das: Im Allgemeinen erhält man kein realistisches Ergebnis, wenn man aus einem tabellierten Wert für  $K_L$  und vorgegebener Konzentration der Anionen die Löslichkeit berechnet. Das Ergebnis spiegelt nur grob qualitativ die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung wider.

**Ionenstärke.** Die Ionenstärke ist die entscheidende Hilfsgröße für eine quantitative Behandlung des Zusammenhangs zwischen Konzentration und Aktivität. Sie ist ein Maß für die elektrostatischen Wechselwirkungen in einer Elektrolytlösung:  $I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$ ;  $z_i$  = Ionenladung.

Bei der Berechnung sind alle in der Lösung vorliegenden Ionenarten zu berücksichtigen.

**Berechnung von Aktivitätskoeffizienten.** Für kleine Ionenstärken  $I \leq 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  wurde zunächst rein empirisch folgende Beziehung aufgestellt (LEWIS u. RANDALL 1921):

$$\lg \gamma_i = -0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

Für Ionenstärken bis  $I \leq 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  erwies sich folgende Näherung als brauchbar ( $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ ):

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

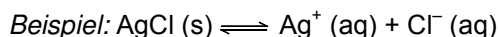
Vielfach ist es möglich, durch so berechnete Aktivitätskoeffizienten unterschiedliche experimentelle Werte für Konzentrationsprodukte in nahezu übereinstimmende Aktivitätsprodukte umzurechnen.

Die folgende Tabelle (KIELLAND 1937) vermittelt einen Eindruck, wie sich neben der Ladung auch der die Hydrathülle berücksichtigende *effektive* Ionenradius auf den Aktivitätskoeffizienten auswirkt.

Ion	(effektiver Radius in pm)	Ionenstärke in mol · l <sup>-1</sup>	
		0,010	0,100
		Aktivitätskoeffizienten	
H <sup>+</sup>	(900)	0,914	0,830
Na <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	(400)	0,901	0,770
K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Ti <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup>	(300)	0,899	0,755
Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>	(800)	0,690	0,450
Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	(600)	0,675	0,405
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	(500)	0,670	0,380
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	(400)	0,660	0,355
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup>	(900)	0,445	0,180
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	(400)	0,395	0,095

**Aktivitätskoeffizienten einiger Ionen (25 °C)**

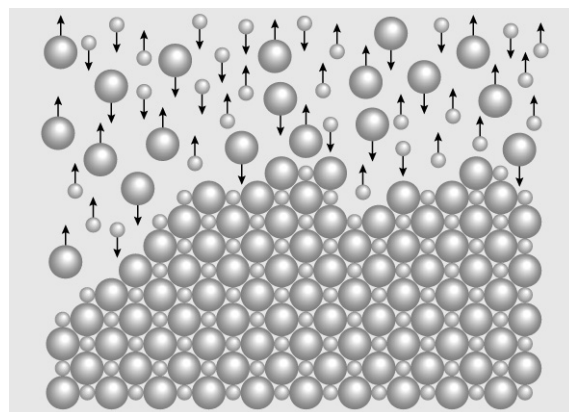
Gibt man Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ ) oder andere schwer lösliche Stoffe in Wasser, löst sich stets ein kleiner Teil. Ist diese Lösung gesättigt, besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem gelösten Anteil und dem ungelösten Bodenkörper; es liegt ein Löslichkeitsgleichgewicht vor.



Bei gleich bleibender Temperatur ist das Produkt aus den Konzentrationen der beiden Ionenarten konstant – unabhängig von der Menge des Bodenkörpers. Das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen bezeichnet man als Löslichkeitsprodukt  $K_L$ .

Für Silberchlorid beträgt es bei 25 °C:

$$K_L (\text{AgCl}) = c (\text{Ag}^+) \cdot c (\text{Cl}^-) = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$



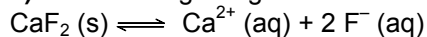
**Gesättigte Lösung eines Salzes – ein dynamisches Gleichgewicht**

Die beiden Rechenbeispiele können Ihnen bei Berechnungen rund um Löslichkeitsgleichgewichte und das Löslichkeitsprodukt als Vorlage dienen.

### Rechenbeispiel 1: Berechnung der Masse von gelöstem Calciumfluorid in 100 ml gesättigter Lösung

Es gilt:  $K_L (\text{CaF}_2) = c (\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2 (\text{F}^-)$   
 $= 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$

a) Löslichkeitsgleichgewicht:



b) Löslichkeitsprodukt:

$$K_L (\text{CaF}_2) = c (\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2 (\text{F}^-)$$

c) Berechnungen und Ergebnisse:

$$c (\text{F}^-) = 2 \cdot c (\text{Ca}^{2+})$$

$$K_L (\text{CaF}_2) = 4 \cdot c^3 (\text{Ca}^{2+}) = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

$$c (\text{Ca}^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{K_L (\text{CaF}_2)}{4}} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

In 100 ml Lösung sind  $2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  gelöstes Calciumfluorid enthalten.

$$M (\text{CaF}_2) = 78,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m (\text{CaF}_2) = n (\text{CaF}_2) \cdot M (\text{CaF}_2)$$

$$= 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 78,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

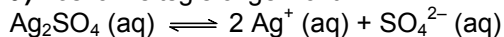
$$= 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Bei 25 °C enthalten 100 ml gesättigte Lösung 1,7 mg Calciumfluorid.

### Rechenbeispiel 2: Berechnung des Löslichkeitsprodukts von Silbersulfat

Es gilt: Die Löslichkeit für Silbersulfat beträgt  $8,3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

a) Löslichkeitsgleichgewicht:



b) Löslichkeitsprodukt:

$$K_L (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = c^2 (\text{Ag}^+) \cdot c (\text{SO}_4^{2-})$$

c) Berechnungen und Ergebnisse:

In 1 Liter Wasser sind 8,3 g Silbersulfat gelöst.

$$M (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 311,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{8,3 \text{ g}}{311,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,027 \text{ mol}$$

Die Konzentration an Silbersulfat beträgt in gesättigter Lösung  $0,027 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

$$c (\text{SO}_4^{2-}) = c (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,027 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c (\text{Ag}^+) = 2 \cdot c (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 0,054 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_L (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = (0,054 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})^2 \cdot 0,027 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$= 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3}$$

1. Berechnen Sie die Masse an Silbercarbonat, die in 100 ml gesättigter Lösung enthalten sind.

$$(K_L (\text{Ag}_2\text{CO}_3) = c^2 (\text{Ag}^+) \cdot c (\text{CO}_3^{2-}) = 8 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot \text{l}^{-3})$$

2. Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt  $K_L (\text{PbCl}_2)$ . Die Löslichkeit beträgt  $1,08 \text{ g}$  pro  $100 \text{ ml}$ .

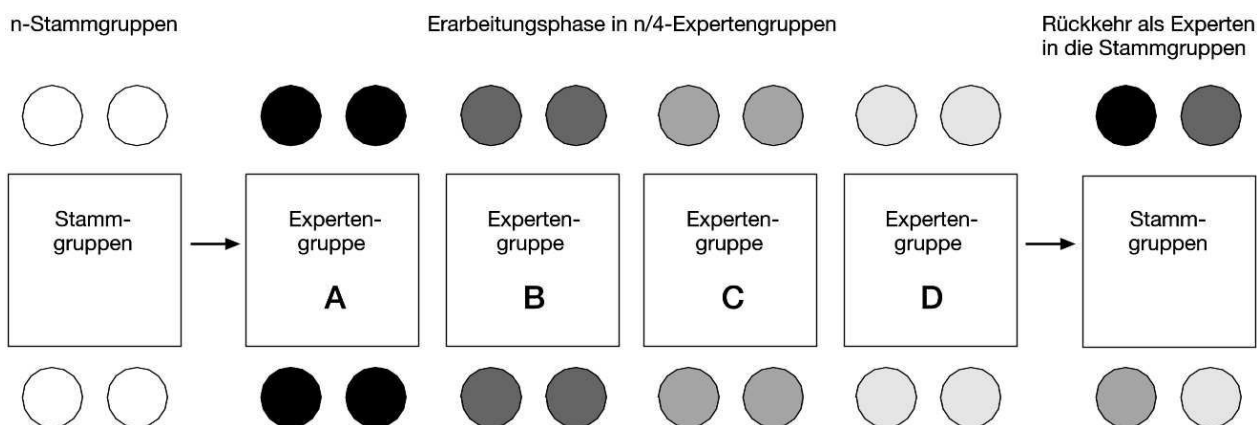
Das **Gruppenpuzzle** ist ein Selbstlehr- und Lernsystem und stellt somit eine Form des selbst organisierten Lernens (SOL) dar. Beim jedem Gruppenpuzzle wird ein Rahmenthema in weitgehend gleichwertige Teilthemen zerlegt oder zersägt; daher wird das Gruppenpuzzle auch „JigSaw“ genannt. Die Teilthemen sind im weiteren die Puzzleteile. Das Gruppenpuzzle läuft üblicherweise in drei Phasen ab.

**Phase 1:** Zunächst werden Stammgruppen gebildet. Eine Stammgruppe besteht aus so vielen Schülerinnen und Schülern (SuS), wie Teilthemen im Puzzle vorliegen. Mehrfachbesetzungen können dabei nötig sein. Es bietet sich an, einem komplexeren Teilthema mehrere Experten zuzuordnen. Auch können besonders leistungsstarke SuS eine Art Expertenberater sein. Diese Phase endet mit der Verteilung der Teilthemen oder Puzzleteile an die SuS (siehe Abbildung unten).

**Phase 2:** Nachdem die Expertenthemen verteilt sind, lösen sich die Stammgruppen zu Expertengruppen auf. Die Expertengruppen sollten nicht zu groß sind, ideal sind etwa vier SuS. Es kann daher mehrere Expertengruppen zu einem Teilthema geben. Die SuS bearbeiten die für ihr Teilthema vorgesehenen Materialien und Aufgaben und werden so zu Experten für das Teilthema. Die Lehrkraft kann während dieser Erarbeitung eine Art Supervision in den Expertengruppen ausüben. Die Experten überprüfen ihren Expertenstatus durch das Verfassen von Handouts oder ähnlichem für die Stammgruppen. Eine weitere Überprüfung ihrer Expertise kann durch Bearbeiten von Kontrollaufgaben erfolgen, die zum Material gehören.

**Phase 3:** Die für ihr Teilthema ausgebildeten Experten kehren in ihre Stammgruppen zurück. Die Stammgruppen bestehen nun aus Experten mit unterschiedlichem Teilfachwissen, sie sind nun sogenannte Expertenrunden. Sie fügen das Puzzle, also ihr Teilwissen so zusammen, dass es zum Wissen über das Rahmenthema wird. Die Stammgruppen können am Ende eine ausgewählte Aufgabe gemeinsam bearbeiten, zu deren vollständiger Bearbeitung alle Experten beitragen müssen.

Im Einzelfall kann sich noch eine vierte Phase anschließen, in der noch offene Fragen im Klassenverband geklärt werden. Diese Phase sollte jedoch nicht in einer tiefgreifenden Wiederholung der zu erarbeitenden Inhalte ausufern. Eine einheitliche Lernkontrolle (Abschlusstest) schließt das Gruppenpuzzle ab und dient als weiteres Sicherungsinstrument. Ein Gruppenpuzzle wird idealerweise für eine Doppelstunde ange-  
setzt. Es kann sich jedoch auch über mehrere Stunden erstrecken.



Die Verteilung der SuS in Stammgruppen und Expertengruppen kann nach Wahl der SuS erfolgen, es können aber auch Leistungsstärke, Sozialstruktur oder weitere Faktoren bei einer Einteilung in Gruppen berücksichtigt werden oder eine Kombination beider Systeme. Die Lehrkraft muss aber im Blick haben, dass am Ende des Gruppenpuzzles alle SuS die verschiedenen Puzzleteile beherrschen können und die Kontrollaufgaben erfolgreich bearbeiten können.

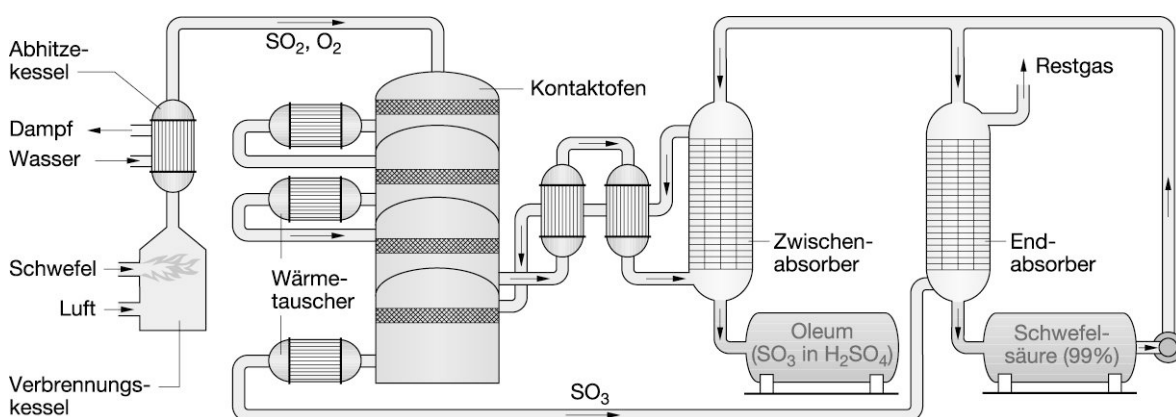


**Aufgabe:** Mit diesem Lerntandem können Sie sich über das Verfahren der technischen Herstellung von Schwefelsäure informieren. Bearbeiten Sie dazu zunächst einzeln die nachfolgenden Arbeitsaufträge. Diskutieren Sie anschließend die Lösungen gemeinsam mit Ihrem Lernpartner.

1. Geben Sie die Anwendungsgebiete für Schwefelsäure an. Recherchieren Sie dazu in Ihrem Chemiebuch.
2. Formulieren Sie mit Hilfe des Textes die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen von Schwefel zu Schwefelsäure.
3. Stellen Sie den Term für die Gleichgewichtskonstante des Schwefeldioxid-Schwefeltrioxid-Gleichgewichts auf.
4. Nennen Sie Gründe für die Verwendung eines Katalysators bei der Synthese von Schwefeltrioxid.
5. Geben Sie drei Maßnahmen an, die nach dem Prinzip von LE CHATELIER geeignet sind, die Ausbeute an Schwefeltrioxid zu erhöhen.
6. Ermitteln Sie die Temperaturen des Gasgemisches beim Durchströmen durch den Kontaktofen.
7. Erläutern Sie den Verlauf der  $\text{SO}_2$ -Umsatzkurve.
8. Bei der Herstellung von Schwefeltrioxid wird das Gasgemisch nach dem Durchströmen einer Kontaktschicht stets durch Wärmetauscher geleitet. Erklären Sie diese Vorgehensweise.
9. Erläutern Sie, warum das Doppelkontaktverfahren zu einer erhöhten Ausbeute an Schwefeltrioxid führt.
10. Recherchieren Sie, welche umweltschädigenden Wirkungen von Schwefeldioxid ausgehen.

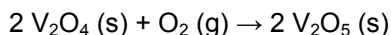
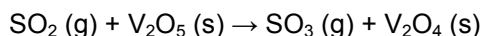
### Arbeitsmaterial:

Weltweit werden jährlich etwa 140 Millionen Tonnen Schwefelsäure hergestellt, davon rund vier Millionen Tonnen in Deutschland. Das entspricht einer jährlichen Pro-Kopf-Produktion in Deutschland von 50 Kilogramm. Bei der großtechnischen Herstellung von Schwefelsäure verbrennt man meist geschmolzenen Schwefel in einem *Verbrennungskessel* mit einem Überschuss an Luft. Die Reaktion ist exotherm:  $\Delta_r H_m^0 = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Das Gemisch aus Schwefeldioxid und Luft wird dann in einem *Abhitze-kessel* auf  $400^\circ\text{C}$  abgekühlt.

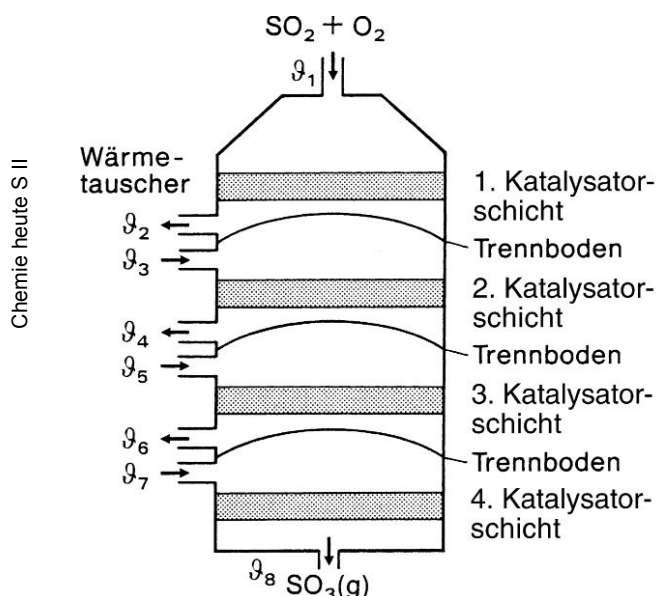


### Technische Herstellung von Schwefelsäure nach dem Doppelkontaktverfahren

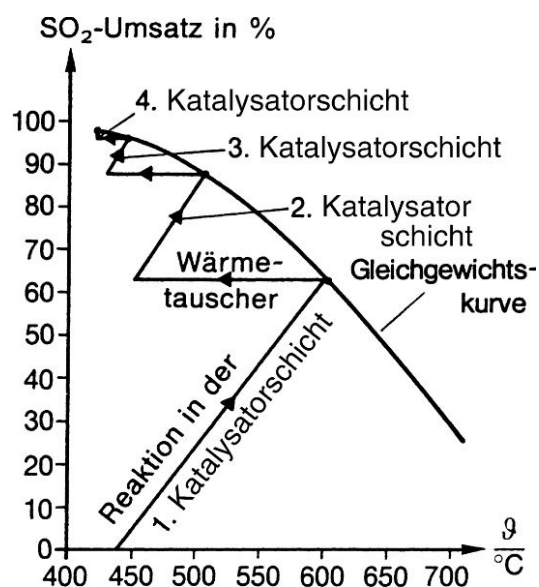
**Vom Schwefeldioxid zum Schwefeltrioxid.** Der entscheidende Schritt der Schwefelsäureherstellung ist die katalytische Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid. Dazu leitet man das Gemisch in einen *Kontaktoven*. Dieser enthält Vanadiumoxid ( $V_2O_5$ ) als Katalysator. Vanadiumoxid wirkt als Sauerstoffüberträger, dabei laufen im Prinzip folgende Reaktionen ab:



Da die Oxidation von Schwefeldioxid exotherm verläuft ( $\Delta_r H_m^0 = -297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), müssten niedrige Temperaturen das Gleichgewicht in Richtung Schwefeldioxid verschieben. Bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$  ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Selbst bei  $400$  bis  $600^\circ\text{C}$  ist die Reaktion noch zu langsam. Mit Vanadiumoxid als Katalysator verläuft die Reaktion bei einer Temperatur von etwa  $450^\circ\text{C}$  hinreichend schnell, aber nicht vollständig. Das Reaktionsgemisch heizt sich aber durch den exothermen Verlauf der Reaktion erheblich auf, was zu einer unerwünschten Gleichgewichtsverschiebung führt. Deshalb strömt das Gasgemisch im Kontaktoven durch mehrere Siebböden, auf denen jeweils eine Katalysatorschicht liegt. Vor Eintritt in eine weitere Katalysatorschicht wird das Gasgemisch jeweils in *Wärmetauschern* abgekühlt, sodass sich wieder eine günstige Reaktionstemperatur einstellt.



Schema eines Kontaktovens



$SO_2$ -Umsatzkurve

**Bildung von Schwefelsäure.** Das gebildete Schwefeltrioxid reagiert nur langsam mit Wasser zu Schwefelsäure. Es wird deshalb in *Absorptionstürmen* zunächst in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dabei bildet sich rauchende Schwefelsäure (Oleum), die hauptsächlich Dischwefelsäure ( $H_2S_2O_7$ ) enthält. Durch kontinuierliche Zugabe von Wasser erhält man 98%ige Schwefelsäure. Vorteilhafterweise wird das gebildete Schwefeltrioxid aus dem Reaktionsgemisch durch eine Zwischenabsorption entfernt, bevor man es durch die vierte Katalysatorschicht leitet. Bei diesem heute üblichen *Doppelkontaktverfahren* erhöht sich der Umsatz des giftigen Schwefeltrioxids auf insgesamt 99,5 %, wodurch die Umweltbelastung deutlich reduziert werden konnte.

### Expertengruppe: Technische Herstellung von Ammoniak

Ammoniak ist neben Schwefelsäure eine der bedeutendsten anorganischen Grundchemikalien. Die jährliche Produktion beläuft sich weltweit auf etwa 120 Millionen Tonnen. Etwa 80 % davon werden zur Herstellung von Stickstoffverbindungen für Düngemittel verwendet. Aus Ammoniak werden aber auch Salpetersäure, Kunststoffe, Farbstoffe und Sprengstoffe, Pflanzenschutzmittel und Medikamente hergestellt. Bei der großtechnischen Herstellung von Ammoniak aus den Elementen wird zunächst das Synthesegas erzeugt, anschließend erfolgt die Umsetzung im Synthesereaktor.

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen zur Herstellung des Synthesegases, das aus einem Volumenteil Stickstoff und drei Volumenteilen Wasserstoff besteht.

a) Methan reagiert mit Wasserdampf zu Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff.

b) Überschüssiges Methan bildet mit Luftsauerstoff im zweiten Reaktor Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff.

c) Kohlenstoffmonooxid wirkt bei der Ammoniak-Synthese als Katalysatorgift; es wird deshalb mit Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgesetzt.

d) Kohlenstoffdioxid wird mit Wasser aus dem Gasgemisch ausgewaschen.

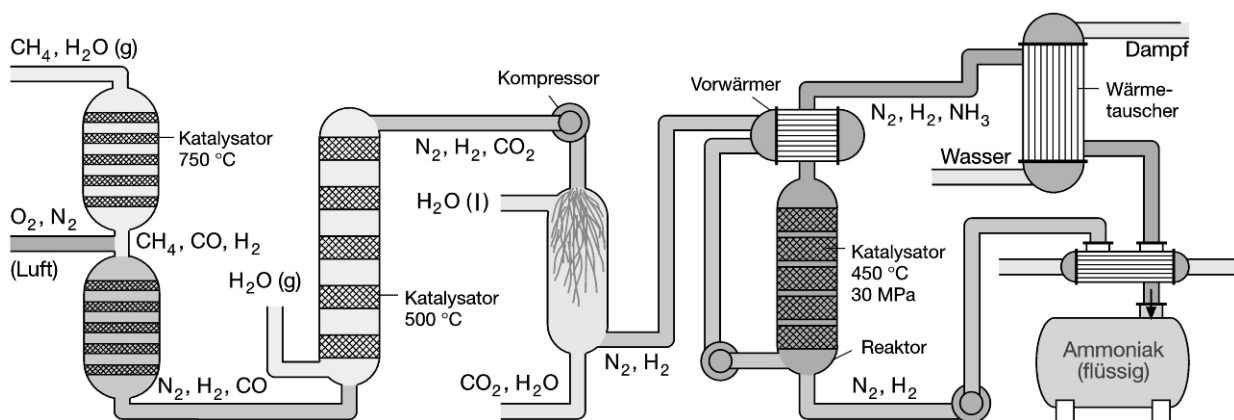
zu a) \_\_\_\_\_

zu b) \_\_\_\_\_

zu c) \_\_\_\_\_

zu d) \_\_\_\_\_

Chemie heute S II



2. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Synthese von Ammoniak aus den Elementen.

3. a) Teilen Sie die Skizze der Syntheseanlage durch senkrechte Striche in folgende Bereiche ein: *Herstellung des Synthesegases, Umsetzung des Synthesegases und Verflüssigung des Ammoniaks.*

b) Erstellen Sie ein Fließschema über die einzelnen Schritte der Ammoniaksynthese.

c) Geben Sie an den Leitungen die Stoffströme mit Hilfe von Pfeilen wieder.

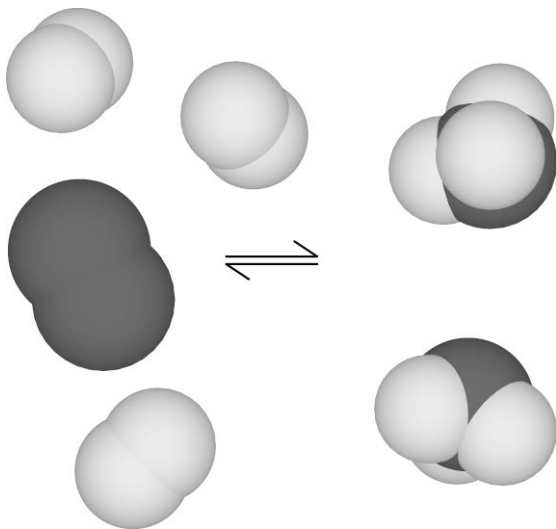
4. Erläutern Sie, warum zwischen Reaktor und Kühler ein Stoffkreislauf erforderlich ist.

© 2010 Schroedel, Braunschweig

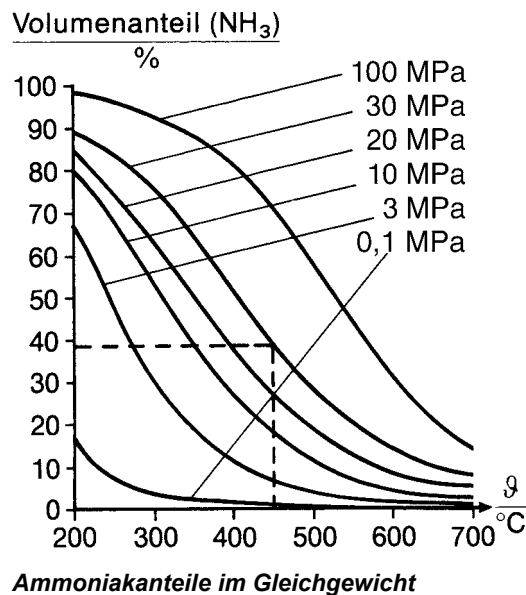
### Expertengruppe: Die Synthese von Ammoniak – eine Gleichgewichtsreaktion

Für ein großtechnisches Verfahren wie die Ammoniaksynthese ist es besonders wichtig, den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Verlauf der Reaktion zu kennen. Aus diesen Kenntnissen kann man unter ökonomischen Gesichtspunkten (hohe Ausbeute, kurze Reaktionszeit und günstige Produktionskosten) gezielt die entsprechenden Reaktionsbedingungen wählen.

Bei der Ammoniaksynthese nach dem HABER-BOSCH-Verfahren wird ein Gemisch aus drei Volumenteilen Wasserstoff und einem Volumenteil Stickstoff auf 30 MPa verdichtet und auf etwa 450 °C erhitzt. Poröses Eisen mit einem geringen Anteil von Aluminiumoxid und Kaliumoxid wirkt dabei als Katalysator.



**Gleichgewichtsreaktion**



1. Formulieren Sie den Term für die Gleichgewichtskonstante für die Ammoniaksynthese.

$$K_p =$$

2. Geben Sie zwei Maßnahmen an, die nach dem Prinzip von LE CHATELIER die Ausbeute an Ammoniak erhöhen.

a) \_\_\_\_\_

b) \_\_\_\_\_

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Lage des chemischen Gleichgewichts werden bei der Ammoniaksynthese in unterschiedlichem Sinne von der Temperatur beeinflusst. Erläutern Sie diesen Sachverhalt.

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4. Beurteilen Sie mit Hilfe des Diagramms die in der Technik gewählten Reaktionsbedingungen.

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Expertengruppe: Die Stickstofffrage

Schon im Jahr 1898 prophezeite der englische Physiker CROOKES eine weltweite Hungersnot, wenn es nicht bald gelänge, Stickstoffdünger für die Landwirtschaft herzustellen. Sein Vortrag trug den Titel „*The wheat problem*“, der in Deutschland unter dem Schlagwort „Die Stickstofffrage“ diskutiert wurde. Der natürliche Stickstoffkreislauf wird durch die ständige Entnahme von Ernteprodukten beeinflusst. Durch Düngung müssen die Entnahmen ersetzt werden.

Zu dieser Zeit studierte Carl BOSCH (1874–1934) in Leipzig Chemie. Dort lehrte Wilhelm OSTWALD (1853–1932) physikalische Chemie. Sein Spezialgebiet waren Katalysatoren, wofür er bereits 1909 den Nobelpreis für Chemie erhielt.

Fritz HABER (1868–1934) studierte in Berlin und Heidelberg Chemie und wurde nach der Promotion rasch durch seine selbstständige Forschung bekannt. Ab dem Jahr 1905 erforschte er an der Technischen Hochschule Karlsruhe vor allem die Gleichgewichtsreaktion zwischen Wasserstoff und Stickstoff mit dem Ziel, Ammoniak technisch zu gewinnen. Mit Osmium als Katalysator erhielt er erstmals eine Ausbeute an Ammoniak von mehr als 6 %.

Die Weiterentwicklung der Ammoniaksynthese für den industriellen Maßstab leitete BOSCH bei der Firma BASF. Er entwickelte einen Katalysator auf der Basis von Eisen. Die Stickstoffwerke Oppau (Ludwigshafen) gingen 1913 in Betrieb, gefolgt von den Leunawerken in Merseburg 1917. Somit war Ammoniak zugänglich, der mit dem OSTWALD-Verfahren auch zu Salpetersäure umgesetzt werden konnte. Damit waren die entscheidenden Stickstoffverbindungen für Düngemittel synthetisch verfügbar.

1918 erhielt HABER den Nobelpreis für Chemie. Die Verleihung war jedoch nicht unumstritten, da er sich im Ersten Weltkrieg engagiert an der Entwicklung und dem Einsatz chemischer Kampfstoffe beteiligt hatte. Erst 1931 wurde BOSCHs Hochdruck-Verfahren zur Synthese von Ammoniak mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.

1. Informieren Sie sich über das Verfahren der „Luftverbrennung“. Erläutern Sie, warum sich dieses Verfahren nicht gegenüber der Kombination aus HABER-BOSCH-Verfahren (Synthese von Ammoniak) und OSTWALD-Verfahren (Oxidation von Ammoniak zu Salpetersäure) durchsetzen konnte.

---

---

---

2. Erläutern Sie folgenden Satz: „Die Ammoniaksynthese und LIEBIGs Entdeckung der künstlichen Düngung (1840) sind bedeutsame Fortschritte in den Bemühungen, die Welternährung sicherzustellen.“

---

---

---

---



*Erhaltener Hochdruckreaktor von 1921 auf dem Gelände der Universität Karlsruhe*

## 1. Problemstellung

Mit diesem Rollenspiel kann ein Teilaspekt aus der Kontroverse „Chemie und Landwirtschaft“ diskutiert werden – die Verwendung von künstlich hergestelltem Stickstoffdünger.

Seitdem Fritz HABER und Carl BOSCH ein Verfahren entwickelt haben, Ammoniak aus Luftstickstoff und Wasserstoff herzustellen, war es nur noch ein kurzer Weg zur Produktion von „künstlichem“ Stickstoffdünger. Wilhelm OSTWALD gelang es, Ammoniak katalytisch zu verbrennen und die entstehenden Stickstoffoxide mit Wasser zu Salpetersäure beziehungsweise Nitraten umzusetzen.

Wurden herkömmlich organische Abfälle als Gründüngung verwendet, verdrängt die künstliche Düngung diese alten Methoden zunehmend und weltweit. Während nun die einen in der Erfindung von HABER und BOSCH den wichtigsten Schlüssel zur Lösung des Weltproblems Hunger sehen, fürchten andere ökologische und gesundheitliche Probleme durch die industriell betriebene Landwirtschaft.

## 2. Spielverlauf

Zu dieser Streitfrage führen zwölf Schüler der Klasse ein Expertengespräch beziehungsweise eine Diskussionsrunde durch: Ein *Moderator* leitet die Diskussion ein, stellt präzise Fragen oder verknüpft durch entsprechende Kommentare die Aussagen der anderen Diskussionsteilnehmer miteinander. Die *Experten* aus der modernen Landwirtschaft, der chemischen Industrie und des biologischen Landbaus diskutieren miteinander und versuchen ihre Positionen zu vertreten.

Ziel der Darbietung ist es, auf spielerische Weise eine Reihe von sich widersprechenden Daten und Behauptungen auf den Tisch zu bringen, um möglichst die ganze Klasse zu einer lebhaften Diskussion anzuregen. Die Vorbereitungszeit für das Spiel ist relativ kurz: In der Regel genügt es, wenn die Akteure die entsprechenden Rollenbeschreibungen ansehen und sich der Rolle, die sie in der Diskussionsrunde einnehmen sollen, bewusst werden. Während dieser Zeit könnten die anderen Schüler der Klasse das Klassenzimmer so umgestalten, dass ein Podium für die Spielteilnehmer entsteht.

Alternativ bietet sich die *Fishbowl*-Methode an. Dafür bereiten sich immer zwei Schüler im Team auf eine Rolle vor. Sie können die jeweiligen Argumente austauschen und sich eine Argumentationsstrategie zu recht legen. Während der Diskussion sitzen die Schülerpaare, die jeweils eine Rolle übernehmen, hintereinander. Stockt die Diskussion, oder kann ein Schüler keine Argumente anführen, kann der andere Schüler des Zweierteams einspringen und an die Stelle des ersten Schülers treten.

Die Teilnehmer des Podiums können selbstverständlich alternativ von Schülerinnen und Schülern gestellt werden, wobei das Gender der Rollenkarte gewechselt wird.

## 3. Spielteilnehmer

### Vertreter der chemischen Industrie beziehungsweise der modernen Landwirtschaft

- Herr Prof. Holtmann  
(Landwirtschaftliche Hochschule Aachen)
- Herr Dr. Dinkmeyer  
(Deutsches Museum München)
- Frau Dr. Schmidt  
(Vertreter der BASF-Werke)
- Herr Dr. Behr  
(Leiter der Stickstoffproduktion bei BASF)
- Frau Dr. Vester  
(Universität Erlangen-Nürnberg)

### Vertreter des biologischen Landbaus

- Herr Leonhard (Lehrer)
- Herr Grell (Student)
- Frau Prof. Jung (Universität Kassel)
- Herr Vogel (Ökolandwirt)
- Frau Dr. Ehrenstein (Zukunftsforscherin)
- Frau Schumacher (Studentin)

**Rollenkarte: Moderator**

Der Moderator ist eine neutrale Person, der die Experten der modernen Landwirtschaft, der chemischen Industrie und des biologischen Landbaus befragen und die Diskussion leiten soll.

Als Anregung für die entsprechenden Fragen empfiehlt es sich die Spezialgebiete der einzelnen Experten genauer zu analysieren, um in der Diskussionsrunde nachhaken zu können.

**Rollenkarte: Herr Prof. Holtmann**

Herr Prof. Holtmann hat einen Lehrstuhl an der landwirtschaftlichen Hochschule in Aachen inne. Er kann unter anderem grundsätzliche Fragen zur Rolle des Düngens in der modernen Landwirtschaft beantworten.

*Zusatzinformationen:*

Stickstoffverbindungen fielen, bevor sie nach dem HABER-BOSCH-Verfahren künstlich hergestellt wurden, in den Kokereien an, und die damals lebenswichtige Quelle waren natürliche Vorkommen von Natriumnitrat, die als Chilesalpeter weltberühmt wurden.

**Rollenkarte: Herr Dr. Dinkmeyer**

Als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Museum in München ist Herr Dr. Dinkmeyer Spezialist für die Erfindung und Entwicklung der HABER-BOSCH-Synthese.

*Zusatzinformationen:*

Die Versuche von Fritz HABER führten 1909 zum Erfolg und bereits 1913 konnte nach Zusammenarbeit mit dem Ingenieur Carl BOSCH die Produktion im großen Maßstab aufgenommen werden. 1913 standen der Landwirtschaft ganze 200000 Tonnen Stickstoff in Form von Chilesalpeter und etwas Kokeammoniak zur Verfügung. Heute beträgt die Weltstickstoffproduktion nach dem HABER-BOSCH-Verfahren nahezu 140 Millionen Tonnen. Tendenz: steigend.

**Rollenkarte: Frau Dr. Schmidt**

Da Frau Dr. Schmidt bei den BASF-Werken beschäftigt ist, kann sie den chemisch nicht so versierten Zuhörern erläutern, wie die Herstellung von Stickstoffdüngern nach dem HABER-BOSCH-Verfahren funktioniert.

*Zusatzinformationen:*

Unter normalen Bedingungen reagiert Stickstoff, der sehr reaktionsträge ist, nicht mit Wasserstoff. Bringt man jedoch die beiden Stoffe bei hohen Temperaturen – etwa 450 °C – und extrem hohem Druck – 30 MPa – zusammen, so verbinden sich die beiden Stoffe unter Einwirkung eines Katalysators zu dem neuen Stoff Ammoniak. Dieser dient als Ausgangsstoff für eine Vielzahl chemischer Produkte, unter anderem auch der Produktion von Düngemitteln.

**Rollenkarte: Herr Dr. Behr**

Herr Dr. Behr ist Leiter der Stickstoffproduktion bei BASF. Er ist in dieser Runde Experte für Fragen zum Verbrauch von Stickstoffdüngern in der Bundesrepublik Deutschland und kann ebenso einschätzen, wie viele Menschen bei optimaler Düngung mit chemisch hergestellten Düngemitteln ernährt werden könnten.

*Zusatzinformationen:*

In Deutschland werden jährlich etwa eine Million Tonnen Stickstoffdünger erzeugt. Weltweit wird etwa die Hälfte der Menschheit von der Ertragssteigerung ernährt, die durch den Einsatz chemischer Düngemittel erzielt wird. Nach Expertenberechnungen könnten weit mehr als 30 Milliarden Menschen ernährt werden, käme überall die chemische Düngung zum Einsatz.

**Rollenkarte: Frau Dr. Vester**

Frau Dr. Vester arbeitet an der Universität Erlangen-Nürnberg an der Verbesserung und Weiterentwicklung des HABER-BOSCH-Verfahrens. Sie kann bewerten, ob es in naher Zukunft gelingen kann Kunstdünger billiger an den Verbraucher weiterzugeben.

**Zusatzinformationen:**

Beim HABER-BOSCH-Verfahren gibt es zwar keine Rohstoffprobleme, aber um Stickstoff und Wasserstoff zur Reaktion zu bringen, müssen hohe Drücke und Temperaturen aufgebaut werden, was sehr energieaufwendig und damit auch kostenintensiv ist. Deshalb existieren vielversprechende Forschungsansätze Katalysatoren zu entwickeln, die es erlauben die Reaktion unter viel moderateren Bedingungen ablaufen zu lassen, was den Energieverbrauch und damit die Entstehungskosten enorm senken würde.

**Rollenkarte: Herr Leonhard**

Herr Leonhard ist Lehrer für Chemie und Biologie an einem Gymnasium und sehr von der biologischen Anbauweise überzeugt. Er erläutert gerne, wie in der biologischen Landwirtschaft gedüngt wird.

**Zusatzinformationen:**

Die Vorräte an Stickstoffverbindungen sind im Boden gering und begrenzt. Zusätzlich wird ein Teil davon bei jeder Ernte vom Acker entfernt. In der biologischen Landwirtschaft besteht das Düngeprinzip darin Abfallstoffe, die wertvolle Stickstoffverbindungen enthalten, wie Mist, Kompost oder Jauche zu sammeln und wieder auf das Feld zurückzubringen. Zudem werden Zwischenfrüchte wie Raps oder Lupinen als Gründüngung angebaut. Lupinen sind über symbiontisch lebende Knöllchenbakterien in der Lage, elementaren Stickstoff aus der Luft zu binden und in Stickstoffverbindungen für den Stoffwechsel einzubauen.

**Rollenkarte: Herr Grell**

Als Chemiestudent an der Universität Würzburg hat sich Herr Grell ausführlicher mit der geschichtlichen Entwicklung des HABER-BOSCH-Verfahrens beschäftigt und ist der Meinung, dass die Vorbereitung und Durchführung des Ersten Weltkriegs der Auslöser für HABERs Forschungen waren.

**Zusatzinformationen:**

Um einen Krieg führen zu können, musste das Deutsche Reich sich von Einfuhren des Chilesalpeters unabhängig machen, denn eine Seeblockade hätte die gesamte Munitionsherstellung gefährdet. Ohne Nitrate gäbe es keine Sprengstoffe und Ammoniak ist eine wichtige Vorstufe zur Herstellung von Nitraten.

Zitat des Generaldirektors Herr Duisburg von den BAYER-Werken: „Mit Kriegsbeginn hörte die Rohstoffversorgung in fast allen Bereichen schlagartig auf. Bei Salpeter reichte der Vorrat maximal bis Mitte 1915, dann waren wir ganz am Ende, dann hatten wir endgültig verloren. Da haben die deutschen Chemiker eingegriffen ...“

Zitat eines Mitarbeiters von HABER und BOSCH, Herr MITTASCH von der BASF: „Wer es nicht selbst erlebt hat, welche Bestürzung und Beklemmung im Herbst 1914 in den eingeweihten Kreisen die Erkenntnis hervorrief, dass die weitere Versorgung des Heeres mit Munition ... infolge der Sperrung der Salpeterzufuhr durch Deutschlands Gegner in Frage gestellt wurde und damit als Ausgang des Krieges eine erzwungene Ergebnis aus Munitionsmangel zu drohen begann, kann sich die fieberhafte Aufregung nur schwer vorstellen, die damals alle Stellen ergriff, die sich irgendwie mit der Frage der Möglichkeit oder Unmöglichkeit einer weiteren Salpeterbeschaffung zu befassen hatten.“



**Rollenkarte: Frau Prof. Jung**

Da Frau Prof. Jung an der Universität Kassel den ökologischen Landbau wissenschaftlich untersucht, ist sie Expertin für die Düngung im Biolandbau.

*Zusatzinformationen:*

Ziel ist es, den Stoffkreislauf zu schließen. Daher lassen sich Viehzucht und Ackerbau gut kombinieren. Verboten sind die leicht löslichen künstlichen Düngemittel des konventionellen Anbaus. Um die Entnahme von Mineralsalzen durch die Ernte auszugleichen, ist eine gemäßigte Düngung statthaft.

Die Stickstoffbindung erfolgt über Lupinen oder andere Hülsenfrüchte, an deren Wurzeln Knöllchenbakterien den Boden mit Stickstoff anreichern. Pflügt man die Lupinen dann unter, ist der Boden stickstoffhaltiger und es kommt zur gewünschten Ertragssteigerung. Zugleich ist die Gründüngung Nahrungsgrundlage für abbauende Bodenorganismen, deren Vielfalt den Boden verbessert.

Zu den organischen Düngern zählen Dung, Jauche und Gülle. Begrenzt wird auch Kompost auf den Feldern verteilt. Als mineralische Dünger sind schwer lösliche Phosphate in strengen Grenzen erlaubt. Andere mineralische Düngemittel sind Gesteinsmehle, Kalk und natürlich vorkommende Mineralien. Chile-Salpeter oder andere Dünger, die leicht lösliche Nitrate enthalten, sind dagegen nicht erlaubt.

**Rollenkarte: Herr Vogel**

Biologische Landwirte wie Herr Vogel können beschreiben, welche Nachteile der chemischen Düngung existieren und wie man diese mit Hilfe der biologischen Landwirtschaft umgehen kann.

*Zusatzinformationen:*

Die Gründüngung kann auch aus wirtschaftlichen Gründen interessant sein, da diese praktisch umsonst ist, während die Anschaffung des Stickstoffdüngers von der chemischen Industrie mit Kosten verbunden ist. Des Weiteren werden durch die Ausbringung des Stickstoffdüngers Mikroorganismen des Bodens geschädigt und die Fähigkeit zur natürlichen Stickstoffanreicherung nimmt ab. Außerdem bringt ein Bauer meist zu viel Kunstdünger aus, da er einen möglichst hohen Ernteertrag sicherstellen will. Diese zusätzlich eingebrachten Stickstoffverbindungen können dann verschiedene Ökosysteme zusätzlich belasten.

**Rollenkarte: Frau Dr. Ehrenstein**

Frau Dr. Ehrenstein arbeitet als Zukunftsforscherin und hält regelmäßig Vorträge, wie durch effiziente Energieeinsparungen in Industrie und privaten Haushalten die drohende Energielücke mit all ihren negativen Folgen vermieden werden kann.

*Zusatzinformationen:*

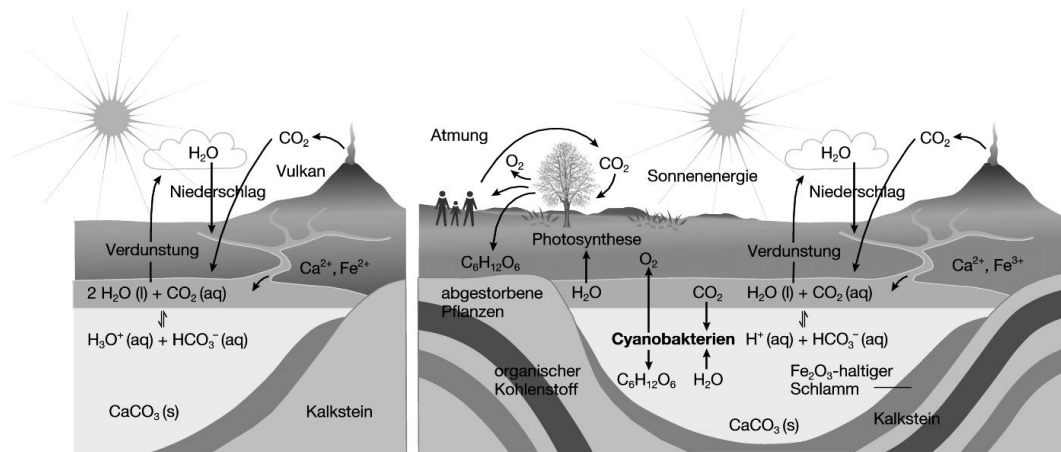
Allein in Deutschland werden für die Stickstoffdüngerproduktion jährlich 20 Milliarden Kilowattstunden an Energie benötigt. Da die Lupinen mit ihren Knöllchenbakterien kostenlose Sonnenenergie nutzen, könnten so massiv fossile Energieträger eingespart werden.

**Rollenkarte: Frau Schumacher**

Frau Schumacher ist Studentin und hat sich in ihrer Masterarbeit intensiv mit der Frage beschäftigt, welche Form der Düngung die wirtschaftlich effizientere ist.

*Zusatzinformationen:*

Eine Forschergruppe eines Bundesforschungsinstituts in Braunschweig verglich 375 Ökobetriebe mit 375 konventionellen landwirtschaftlichen Betrieben. Verglichen wurden jeweils Betriebe mit ähnlichen Standortbedingungen und Größenordnungen. Sie bauten in der Saison 2008/09 etwa die gleichen Feldfrüchte an oder hatten einen ähnlichen Viehbestand. Das Ergebnis war, dass die biologisch anbauenden Landwirte einen Ertrag von 468 Euro pro Hektar Land erwirtschafteten, während die konventionellen Landwirte mit ihrem Einsatz an Chemikalien auf 366 Euro pro Hektar kamen.



Die Abbildungen geben in vereinfachter Form wesentliche Faktoren und Vorgänge wieder, die zur Entstehung der heutigen sauerstoffhaltigen Atmosphäre beigetragen haben.

In der Entwicklung von einer sauerstofffreien Uratmosphäre zur heutigen Atmosphäre sind im Wesentlichen drei Phasen zu unterscheiden:

- Bildung der Uratmosphäre,
- Freisetzung von Sauerstoff durch Cyanobakterien,
- Anreicherung von Sauerstoff in der Atmosphäre.

1. Nennen Sie die Hauptbestandteile der Uratmosphäre.

2. Beschreiben Sie den Kreislauf des Kohlenstoffdioxids bevor Leben auf der Erde existierte (geochemischer Kreislauf) mit Hilfe von Reaktionsgleichungen.

3. a) Mit den ersten photosynthetisch aktiven Organismen (Cyanobakterien) bildete sich der auch molekularer Sauerstoff. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

b) Erläutern Sie, warum der gebildete Sauerstoff zunächst nicht in die Atmosphäre gelangte. Stellen Sie die entsprechende Reaktionsgleichung auf.

4. Mit dem Leben hat sich der Kohlenstoffkreislauf verzweigt. Neben dem in extrem langen Zeiträumen ablaufenden geochemischen Kohlenstoffkreislauf hat sich ein zweiter, wesentlich schnellerer Kreislauf entwickelt. Beschreiben Sie diesen biogenen Kreislauf mit einer Reaktionsgleichung.

1. Für eine chemische Reaktion des Typs  
 $i A(g) + j B(g) \rightleftharpoons m C(g) + n D(g)$   
 lautet der Term für  $K_c$ :

A ☐  $K_c = \frac{c^m(C) + c^n(D)}{c^i(A) + c^j(B)}$

B ☐  $K_c = \frac{c^m(C) \cdot c^n(D)}{c^i(A) \cdot c^j(B)}$

C ☐  $K_c = \frac{c^i(A) \cdot c^j(B)}{c^m(C) \cdot c^n(D)}$

D ☐  $K_c = \frac{m \cdot c(C) + n \cdot c(D)}{i \cdot c(A) + j \cdot c(B)}$

2. Die folgende endotherm verlaufende Gleichgewichtsreaktion ist unter dem Namen BOUDOUARD-Gleichgewicht bekannt:  
 $C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2 CO(g)$   
 Die Gleichgewichtslage wird in Richtung des Reaktionsprodukts verschoben, wenn

- A ☐ die Temperatur erniedrigt wird,  
 B ☐ Kohlenstoffdioxid zugesetzt wird,  
 C ☐ der Druck verringert wird,  
 D ☐ Kohlenstoff entfernt wird.

3. Für die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion  $NiO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Ni(s) + CO_2(g)$  gilt bei 936 K:  $K_c = 4,54 \cdot 10^3$ .  
 Bei 1125 K gilt:  $K_c = 1,58 \cdot 10^3$ .

Die Gleichgewichtslage wird in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben, wenn

- A ☐ die Temperatur erhöht wird,  
 B ☐ der Druck erniedrigt wird,  
 C ☐ Kohlenstoffmonooxid entfernt wird,  
 D ☐ Kohlenstoffdioxid entfernt wird.

4. Die meisten chemischen Reaktionen laufen nicht vollständig ab, es liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor. Hierbei

- A ☐ ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion größer als die der Rückreaktion,  
 B ☐ liegen die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte in gleicher Konzentration nebeneinander vor,  
 C ☐ liegen die Ausgangsstoffe und die Reaktionsprodukte nebeneinander vor,  
 D ☐ ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion und der Rückreaktion gleich groß.

5. Die großtechnische Synthese von Ammoniak erfolgt nach

- A ☐ dem WATSON-CRICK-Verfahren,  
 B ☐ dem ARRHENIUS-BRÖNSTED-Verfahren,  
 C ☐ dem HABER-BOSCH-Verfahren,  
 D ☐ dem SCHRÖDINGER-HEISENBERG-Verfahren.

6. Ammoniak ist eine der wichtigsten Grundchemikalien der chemischen Industrie. Es wird verwendet zur Herstellung von

- A ☐ Düngemitteln,  
 B ☐ Phosphorsäure,  
 C ☐ Kunststoffen,  
 D ☐ Sprengstoffen,  
 E ☐ Kalk.

7. Bei der Herstellung von Schwefelsäure wird

- A ☐ Schwefel zunächst zu Schwefeltrioxid verbrannt,  
 B ☐ Vanadiumoxid als Katalysator eingesetzt,  
 C ☐ ein Palladium-Platin-Katalysator eingesetzt,  
 D ☐ Schwefeltrioxid in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei rauchende Schwefelsäure (Oleum) entsteht.

8. Bei einer endothermen Reaktion verändert sich der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei einer Temperaturerhöhung. Er

- A ☐ nimmt ab,  
 B ☐ nimmt zu,  
 C ☐ bleibt gleich.

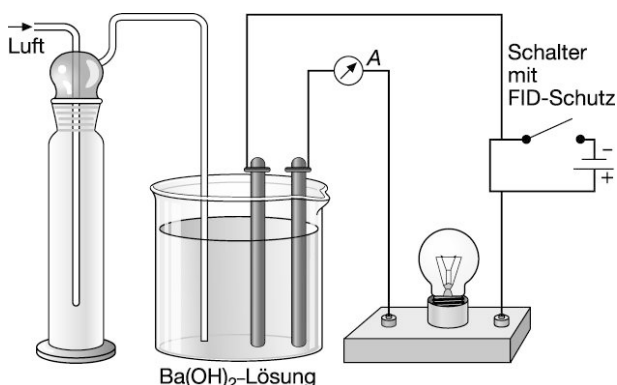
9. Tropft man zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat (KSCN) eine Eisen(III)-chloridlösung, so entsteht eine rote Lösung, in der  $Fe(SCN)^{2+}$ -Ionen enthalten sind. Es kommt zu einer Farbvertiefung der Lösung, wenn

- A ☐ Natronlauge,  
 B ☐ Eisen(III)-chloridlösung,  
 C ☐ Kaliumthiocyanatlösung,  
 D ☐ Silbernitratlösung zugegeben wird.

10. Kaliumnitrat bildet farblose Kristalle, die sich in Wasser unter starker Abkühlung lösen.

- A ☐ Kaliumnitrat löst sich daher in warmem Wasser besser als in kaltem Wasser.  
 B ☐ Die Temperatur hat keinen Einfluss auf die Löslichkeit von Kaliumnitrat.  
 C ☐ Kaliumnitrat löst sich daher in kaltem Wasser besser als in warmem Wasser.

### 1. „Auspusten“ einer Glühlampe



Bei der Durchführung eines Experiments mit dem dargestellten Versuchsaufbau werden folgende Beobachtungen gemacht:

Nach dem Einschalten des Stroms leuchtet die Glühlampe hell auf, die Stromstärke beträgt etwa 400 mA. Bläst man Atemluft in die Bariumhydroxid-Lösung, bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Helligkeit der Glühlampe und die Stromstärke nehmen kontinuierlich ab. Bei ungefähr 150 mA erlischt die Glühlampe ganz, man hat sie scheinbar „ausgepustet“. Beim weiteren Einleiten von Atemluft fällt die Stromstärke zunächst weiter ab, steigt jedoch anschließend wieder an. Nach und nach löst sich auch der Niederschlag auf. Bei einer Stromstärke von 200 mA leuchtet die Lampe wieder auf. Mit dem vollständigen Auflösen des Niederschlags ist ihre Helligkeit ähnlich wie zu Beginn des Versuchs.

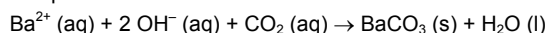
**a)** Erklären Sie die geschilderten Beobachtungen und stellen Sie Reaktionsgleichungen für die ablaufenden Reaktionen auf.

**b)** Überlegen Sie, ob es zu einer Veränderung des Stromflusses kommt, wenn man einmal die Bariumhydroxid-Lösung und ein anders Mal die entstandene Lösung einige Zeit stehen lässt. Begründen Sie Ihre Überlegung.

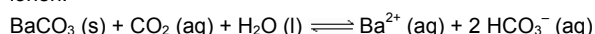
**c)** Ähnliche Gleichgewichtsreaktionen findet man auch bei der Bildung von Tropfsteinen in einer Höhle. Im porösen Kalkstein versickert kohlenstoffdioxidhaltiges Wasser und reagiert mit festem Calciumcarbonat zu gelöstem Calciumhydrogencarbonat. Erklären Sie, wie es anschließend in der kohlenstoffdioxidarmen Höhlenluft zur Bildung von Stalaktiten und Stalagmiten kommt.

*Lösung:*

**zu a)** Die elektrische Leitfähigkeit und damit das helle Leuchten der Glühlampe wird durch die in der Bariumhydroxid-Lösung vorhandenen  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen und  $\text{OH}^-$ -Ionen verursacht. Beim Einblasen von Atemluft bildet sich mit dem darin enthaltenen Kohlenstoffdioxid schwer lösliches Bariumcarbonat und die Lampe erlischt:

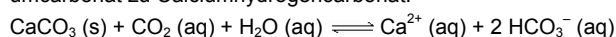


Beim weiteren Einblasen von Kohlenstoffdioxid entsteht lösliches Bariumhydrogencarbonat; die Stromstärke steigt wieder an und die Lampe beginnt erneut zu leuchten. Der Ladungstransport erfolgt durch die Barium- und die Hydrogencarbonat-Ionen.



**zu b)** Wenn man die anfangs benutzte Bariumhydroxid-Lösung einige Zeit an der Luft stehen lässt, bildet sich schon vor der Durchführung des Experiments schwer lösliches Bariumcarbonat, da in der Luft vorhandenes Kohlenstoffdioxid mit der Bariumhydroxid-Lösung reagiert. Die zu messende Stromstärke wäre zu Beginn des Versuchs deutlich geringer, wodurch es nur zu einem geringen Aufleuchten der Glühlampe kommen würde. Beim Einblasen der Atemluft würde die Stromstärke aufgrund des sich zusätzlich bildenden Bariumcarbonats noch verringern, bevor sie infolge der Bildung von Bariumhydrogencarbonat wieder ansteigen würde. Lässt man umgekehrt die am Ende des Experiments vorhandene Bariumhydrogencarbonat-Lösung eine Zeit lang stehen, kommt es zu einer Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der Bariumcarbonat-Bildung, da Kohlenstoffdioxid aufgrund des geringeren Teildrucks in der Umgebungsluft aus dem Gleichgewicht entfernt wird und Bariumcarbonat erneut ausfällt.

**zu c)** Zunächst versickert kohlenstoffdioxidhaltiges Wasser und reagiert mit dem in kalkhaltigem Gestein vorhandenen Calciumcarbonat zu Calciumhydrogencarbonat.



Dieses chemische Gleichgewicht wird gestört, wenn aus der Lösung Kohlenstoffdioxid an die kohlenstoffdioxidarme Höhlenluft abgegeben wird. Die Reaktion verläuft dann in die entgegengesetzte Richtung. Aus der Lösung kristallisiert Calciumcarbonat aus und es kommt allmählich zur Bildung von Stalaktiten und Stalagmiten.

### 2. „Luftverbrennung“

Bei der Verbrennung von Kraftstoff in Benzin- und Dieselmotoren entsteht in einer Nebenreaktion in geringem Umfang auch das umweltschädliche und somit unerwünschte Stickstoffmonoxid. Die Reaktionspartner sind der Stickstoff und der restliche Sauerstoff aus der Verbrennungsluft.

- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.  
 b) Entscheiden Sie unter Zuhilfenahme der Tabelle, ob es sich bei der Reaktion zur Bildung von Stickstoffmonooxid um eine endotherme oder um eine exotherme Reaktion handelt.  
 c) Erklären Sie, warum sich der NO-Anteil beim Abkühlen kaum verändert.  
 d) Erläutern Sie, ob eine Druckänderung die Lage des Gleichgewichts beeinflusst.  
 e) Erläutern Sie, auf welche Weise der Anteil an Stickstoffmonooxid im Autoabgas in der Praxis verringert wird.

2000 °C	2500 °C	3000 °C
1 %	3 %	5 %

**Volumenanteil von Stickstoffmonooxid im Gleichgewicht mit Stickstoff und Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen**

Lösung:

zu a)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$

zu b) Es handelt sich um eine endotherme Reaktion, da mit steigender Temperatur der Volumenanteil an Stickstoffmonooxid zunimmt. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER führt eine Temperaturerhöhung zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der endothermen Reaktion.

zu c) Stickstoffmonooxid ist eine metastabile Verbindung, das heißt, der exotherme Zerfall von Stickstoffmonooxid verläuft mit einer solch geringen Geschwindigkeit, dass die Verbindung längere Zeit bestehen bleibt.

zu d) Da sich bei dieser Gasreaktion die Teilchenzahl nicht ändert, lässt sich auch durch eine Änderung des Drucks keine Verschiebung des Gleichgewichts erreichen.

zu e) Der geregelte Dreiwegekatalysator führt zu einer Reaktion zwischen Stickstoffmonooxid und Kohlenstoffmonooxid beziehungsweise unverbrannten Kohlenwasserstoffen, durch die diese giftigen Abgasbestandteile zu 90 % aus dem Autoabgas entfernt werden. Es liegt dabei eine heterogene Katalyse vor.

### 3. BOUDOUARD-Gleichgewicht

Bei der Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit glühendem Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid stellt sich das BOUDOUARD-Gleichgewicht ein. Benannt wurde diese Gleichgewichtsreaktion nach dem französischen Chemiker Octave Leopold BOUDOUARD (1872–1923), der es 1905 erforschte.

a) Erstellen Sie aus den angegebenen Messwerten ein Diagramm, das den Zusammenhang zwischen der Reaktionstemperatur und den jeweiligen Volumenanteilen der beteiligten Gase zeigt. Interpretieren Sie den Verlauf des Graphen.

- b) Berechnen Sie für die Temperaturen 600 °C und 900 °C die Gleichgewichtskonstante  $K_p$ . Rechnen Sie  $K_p$  in  $K_c$  um und leiten Sie den allgemeinen mathematischen Zusammenhang zwischen  $K_p$  und  $K_c$  ab.

Hinweis: Für diese Reaktion gilt:  $K_c = K_p \cdot (R \cdot T^{-1})$

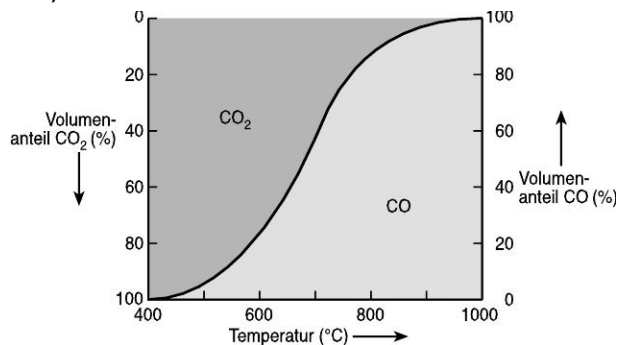
- c) Bei der Eisengewinnung aus Eisenerzen im Hochofen werden Kohlenstoff und Kohlenstoffmonooxid als kostengünstige Reduktionsmittel für Eisenoxid eingesetzt. Begründen Sie, dass in der Reduktionszone des Hochofens bei Temperaturen über 800 °C die Eisenoxide vor allem durch Kohlenstoffmonooxid reduziert werden.

$T$ °C	Volumenanteil CO in %	Volumenanteil CO <sub>2</sub> in %
400	1	99
500	5	95
600	23	77
700	58	42
800	90	10
900	97	3
1000	99	1

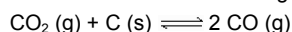
**Volumenanteile im BOUDOUARD-Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen**

Lösung:

zu a)



Für das BOUDOUARD-Gleichgewicht



liegt das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen auf der Seite des Reaktionsprodukts. Dementsprechend ist die Hinreaktion endotherm. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe, also liegt eine exotherme Rückreaktion vor.

zu b)

$$p_{600}(\text{CO}) = 230 \text{ hPa}; p_{600}(\text{CO}_2) = 770 \text{ hPa}$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} = 68,7 \text{ hPa} = 6870 \text{ Pa}$$

$$p_{900}(\text{CO}) = 970 \text{ hPa}; p_{900}(\text{CO}_2) = 30 \text{ hPa}$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)} = 31363 \text{ hPa} = 3136300 \text{ Pa}$$

$$K_p = \frac{p(\text{CO})^2}{p(\text{CO}_2)}; p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow p = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T \Rightarrow p = c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = \frac{(c(\text{CO}) \cdot R \cdot T)^2}{c(\text{CO}_2) \cdot R \cdot T} = K_c \cdot R \cdot T \rightarrow K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-1}$$

$$K_c(600) = \frac{6870 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 873 \text{ K}} = 0,9465 \text{ mol} \cdot \text{Pa} \cdot \text{J}^{-1}$$

Umrechnen der Einheit:

$$1 \text{ J} = \text{N} \cdot \text{m}, 1 \text{ Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \rightarrow$$

$$K_c(600) = 0,9465 \text{ mol} \cdot \text{Pa} \cdot \text{J}^{-1} = 9,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$K_c(900) = \frac{3136300 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1173 \text{ K}}$$

$$= 321,6 \text{ mol} \cdot \text{Pa} \cdot \text{J}^{-1} = 0,321 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

**zu c)** Bei Temperaturen über 800 °C liegt das BOUDOUARD-Gleichgewicht auf der Seite des Kohlenstoffmonoxids. Das bei der Reduktion der Eisenoxide gebildete Kohlenstoffdioxid wandelt sich sofort wieder in Kohlenstoffmonoxid um.

### 4. Phosgen

Phosgen ( $\text{COCl}_2$ ) wird in großen Mengen durch die katalytisch beschleunigte Reaktion von Kohlenmonoxid mit Chlor hergestellt. Die Verbindung dient als Chloridierungsmittel für Metalloxide. In einem Experiment betrug der Teildruck von Kohlenstoffmonoxid vor der Reaktion  $0,533 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  und der des Chlorgases  $0,666 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Nach der Einstellung des Gleichgewichts betrug der Gesamtdruck  $0,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

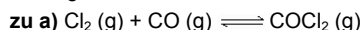
**a)** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die beschriebene Gleichgewichtsreaktion.

**b)** Geben Sie den Druck an, der sich bei vollständigem Umsatz hätte einstellen müssen und begründen Sie Ihr Ergebnis.

**c)** Berechnen Sie die Partialdrücke von Chlor, Kohlenstoffmonoxid und Phosgen im Gleichgewicht.

**d)** Berechnen Sie  $K_p$  und  $K_c$ .

*Lösung:*



**zu b)** Der Gesamtdruck würde bei vollständigem Umsatz  $0,666 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  betragen. Der Gesamtdruck setzt sich aus den Teildrücken von Chlor mit  $0,133 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  und dem Teildruck von Phosgen mit  $0,533 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  zusammen.

**zu c)**  $p(\text{Cl}_2) = 0,267 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;  $p(\text{CO}) = 0,134 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ;

$p(\text{COCl}_2) = 0,399 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

**zu d)**

$$K_p = \frac{p(\text{COCl}_2)}{p(\text{Cl}_2) \cdot p(\text{CO})} = \frac{0,399 \cdot 10^5 \text{ Pa}}{0,267 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 0,134 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

$$= 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$$

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-1}$$

$$= 1,12 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \cdot (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 293 \text{ K})^{-1}$$

$$= 4,598 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$$

### 5. Eisenthiocyanat

Tropft man zu einer verdünnten wässrigen Lösung von Kaliumthiocyanat (KSCN) eine Eisen(III)-chloridlösung, so erhält man eine Lösung mit roter Färbung. Die rote Farbe beruht den in der Lösung enthaltenen  $[\text{FeSCN}]^{2-}$ -Ionen.

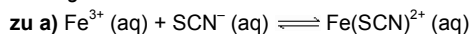
Mischt man in einem weiteren Versuch gleiche Volumina gleich konzentrierter Lösungen der Ausgangsstoffe miteinander, könnte man erwarten, dass die Reaktion vollständig verläuft und von den Ausgangsstoffen kein Rest übrig bleibt.

**a)** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise.

**b)** Beschreiben Sie, welches Versuchsergebnis zu erwarten ist, wenn zum beschriebenen Versuchsansatz, entweder weitere Eisen(III)-chloridlösung oder weitere Kaliumthiocyanatlösung gegeben wird.

**c)** Erläutern Sie ausführlich die in Teilaufgabe **b)** zu erwartenden Versuchsergebnisse.

*Lösung:*



farblos farblos rot

**zu b)** Gibt man zu diesem stöchiometrischen Ansatz weitere Eisen(III)-chloridlösung oder weitere Kaliumthiocyanatlösung so kommt es zu einer Farbvertiefung.

**zu c)** Im ursprünglichen stöchiometrischen Ansatz haben nicht alle vorhandenen Eisen(III)-ionen und Thiocyanationen miteinander reagiert. Es liegt eine Gleichgewichtsreaktion vor. Bei Zugabe von Eisen(III)-ionen und Thiocyanationen kommt es zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Produkts  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ .

### 6. Das Iodwasserstoff-Gleichgewicht I

Max BODENSTEIN untersuchte 1899 den Zerfall von Iodwasserstoff und seine Bildung aus den Elementen. In einem Experiment erhitzte er eine Mischung aus Wasserstoff ( $9,32 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und Ioddampf ( $8,05 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ). Bei einer Temperatur von  $425^\circ\text{C}$  stellten sich folgende Gleichgewichtskonzentrationen ein:

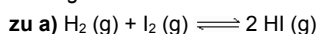
$$c(\text{H}_2) = 2,57 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ und } c(\text{I}_2) = 1,3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und den Term für  $K_c$  für das Iodwasserstoff-Gleichgewicht.

b) Berechnen Sie die anhand der angegebenen Werte die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ .

c) Erläutern Sie, inwiefern der Vorgang der Gleichgewichtseinstellung ein dynamisches Gleichgewicht darstellt.

Lösung:



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

zu b)  $K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{(13,5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1})^2}{2,57 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,3 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}} = 4,04$

zu c) Unmittelbar nach dem Mischen der Ausgangsstoffe läuft nur die Bildung von Iodwasserstoff (Hinreaktion) ab. Die Konzentration der Ausgangsstoffe sinkt, die Konzentration der Reaktionsprodukte steigt. Je mehr Reaktionsprodukte sich bilden, desto häufiger zerfallen Iodwasserstoffmoleküle in die Ausgangsteilchen (Rückreaktion). Schließlich wird ein Zustand erreicht, in dem sich beide Reaktionen mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen. Die Konzentrationen der an der Gleichgewichtsreaktion beteiligten Stoffe ändern sich nicht mehr, obwohl ständig die Hin- und die Rückreaktion ablaufen.

### 7. Das Iodwasserstoff-Gleichgewicht II

Für die Reaktion  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  stellt sich bei  $425^\circ\text{C}$  folgendes Gleichgewicht ein: Die Gleichgewichtskonzentration von Wasserstoff beträgt  $2,24 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  und die Gleichgewichtskonzentration von Iod  $1,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Bei dieser Temperatur beträgt die Gleichgewichtskonstante  $K_c = 54,5$ .

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentration von Iodwasserstoff.

Lösung:

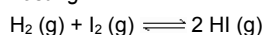
$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} \Rightarrow c(\text{HI}) = \sqrt{K_c \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$$

$$= \sqrt{54,5 \cdot 2,24 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 1,2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}} = 12,1 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

### 8. Das Iodwasserstoff-Gleichgewicht III

Für die Reaktion  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$  beträgt die Anfangskonzentration von Iodwasserstoff  $15 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Für eine Temperatur von  $425^\circ\text{C}$  beträgt die Gleichgewichtskonstante  $K_c = 54,5$ . Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen aller Reaktionspartner.

Lösung:



Anfangskonzentrationen ( $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ):

$$0 \quad 0 \quad 15$$

Gleichgewichtskonzentrationen ( $\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ ):

$$x \quad x \quad 15 - 2x$$

$$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} \Rightarrow 54,5 = \frac{(15 - 2x)^2}{x^2}$$

$$\Rightarrow 54,5x^2 = 4x^2 - 60x + 225$$

$$50,5x^2 + 60x - 225 = 0$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \rightarrow x_1 = 1,6$$

$$c(\text{H}_2) = 1,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}; c(\text{I}_2) = 1,6 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1};$$

$$c(\text{HI}) = 11,8 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$$

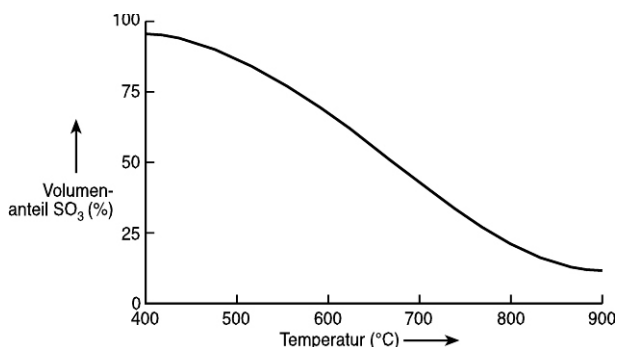
### 9. Das $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Gleichgewicht

Die katalytische Oxidation von Schwefeldioxid mit Sauerstoff liefert Schwefeltrioxid. Schwefeltrioxid wird als Zwischenprodukt der Schwefelsäuresynthese großtechnisch nach dem Doppelkontaktverfahren hergestellt. Bei einer Temperatur von  $827^\circ\text{C}$  beträgt die Gleichgewichtskonstante  $K_c = 36,9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

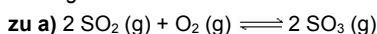
a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

b) In einem verschlossenen Glasgefäß mit dem Volumen von zwei Litern befinden sich bei  $827^\circ\text{C}$   $0,1 \text{ mol}$  Schwefeldioxid,  $0,06 \text{ mol}$  Sauerstoff und  $0,25 \text{ mol}$  Schwefeltrioxid. Geben Sie an, in welche Richtung die Reaktion abläuft.

c) Geben Sie mit Hilfe der Abbildung an, ob es sich um eine endotherme oder um eine exotherme Reaktion handelt und wie das Gleichgewicht zugunsten des Reaktionsproduktes verschoben werden kann.



Lösung:



zu b)

$$K_c = \frac{c^2 (\text{SO}_3)}{c^2 (\text{SO}_2) \cdot c (\text{O}_2)} = 36,9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reaktionsquotient  $Q$  des gegebenen Systems:

$$Q = \frac{c^2 (\text{SO}_3)}{c^2 (\text{SO}_2) \cdot c (\text{O}_2)} = \frac{0,125^2 \text{ l}}{0,05^2 \cdot 0,03 \text{ mol}} = 208,3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Da  $Q > K_c$  wird sich das Gleichgewicht in Richtung der Ausgangsstoffe verschieben; Schwefeltrioxid wird zerfallen.

zu c) Es handelt sich um eine exotherme Reaktion, da mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der Ausgangsstoffe verschoben wird.

Möglichkeiten der Steigerung der Produktausbeute: Temperaturniedrigung; Druckerhöhung; Entzug des Reaktionsproduktes aus dem Gleichgewicht; Überschuss an Ausgangsstoff.

### 10. Estergleichgewicht I

Bei der Reaktion von 2 mol Essigsäure und 1,2 mol Ethanol bei 25 °C sind bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts 0,936 mol Essigsäureethylester entstanden.

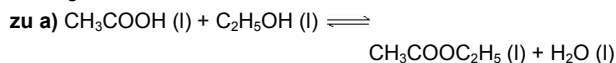
a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und den Term für die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ .

b) Berechnen Sie anhand der gegebenen Daten die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ .

c) Geben Sie an, wie die Gleichgewichtslage zugunsten der Reaktionsprodukte verschoben werden kann. Begründen Sie jeweils.

d) Berechnen Sie die mindestens einzusetzende Stoffmenge an Ethanol, um 5 mol Essigsäure zu 90 % zu verestern. Die Gleichgewichtskonstante beträgt  $K_c = 4$ .

Lösung:



$$K_c = \frac{c (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c (\text{H}_2\text{O})}{c (\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$$

zu b)

$$K_c = \frac{0,936 \cdot 0,936}{1,064 \cdot 0,264} = 3,12$$

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Essigsäureethylester beträgt bei 25 °C  $K_c = 3,12$ .

zu c) Eine Erhöhung der Produktausbeute ließe sich erzielen durch: Entfernung eines der beiden Reaktionsprodukte aus dem Gleichgewicht beispielsweise durch kontinuierliches Abdestillieren des Esters; Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffs. Ein Katalysator würde nur die Einstellung des Gleichgewichts beschleunigen, nicht dessen Lage beeinflussen.

zu d)

$$K_c = \frac{c (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c (\text{H}_2\text{O})}{c (\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = 4$$

Wenn man die Reaktion in einem konstanten Volumen von einem Liter durchführt gilt:

$$n (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{n (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot n (\text{H}_2\text{O})}{n (\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot K_c} = \frac{4,5 \text{ mol} \cdot 4,5 \text{ mol}}{0,5 \text{ mol} \cdot 4} = 10,125 \text{ mol}$$

### 11. Estergleichgewicht II

Bei einer Temperatur von 25 °C beträgt die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Essigsäureethylester aus Ethanol und Essigsäure  $K_c = 4$ . Berechnen Sie, welche Stoffmenge an Essigsäureethylester entsteht, wenn 5 mol Essigsäure und 4 mol Ethanol eingesetzt werden.

Lösung:



Stoffmengen zu Beginn (mol):

$$\begin{array}{cccc} 5 & 4 & 0 & 0 \end{array}$$

Stoffmengen im Gleichgewicht (mol):

$$\begin{array}{cccc} 5-x & 4-x & x & x \end{array}$$

$$K_c = \frac{x^2}{(5 \text{ mol} - x) \cdot (4 \text{ mol} - x)} \rightarrow 4 = \frac{x^2}{20 \text{ mol}^2 - 9 \text{ mol} \cdot x + x^2}$$

$$3x^2 - 36 \text{ mol} \cdot x + 80 \text{ mol}^2 = 0$$

$$x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \rightarrow x_2 = 2,94 \text{ mol}$$

( $x_1$  chemisch unsinnige Lösung)



### 12. Stickstoffmonoxid-Gleichgewicht

Für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$  gilt bei 2000 °C:

$K_c = 4,08 \cdot 10^{-4}$ ; bei 2500 °C gilt  $K_c = 3,6 \cdot 10^{-3}$ .

a) Entscheiden Sie, ob es sich um eine endotherme oder um eine exotherme Reaktion handelt. Begründen Sie.

b) In einem verschlossenen Gefäß mit einem Volumen von einem Liter befinden sich 0,06 mol Stickstoff, 0,075 mol Sauerstoff und 0,00025 mol Stickstoffmonoxid bei einer Temperatur von 2000 °C. Geben Sie die Richtung an, in die die Reaktion verläuft.

*Lösung:*

zu a) Mit steigender Temperatur liegt ein größerer Wert von  $K_c$  vor. Dementsprechend wurde die Lage des Gleichgewichts bei einer Temperaturerhöhung auf die Seite des Reaktionsprodukts verschoben. Es liegt also eine endotherme Reaktion vor.

zu b)

$$K_c = \frac{c^2(\text{NO})}{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)} = 4,08 \cdot 10^{-4}$$

Reaktionsquotient  $Q$  des gegebenen Systems:

$$Q = \frac{c^2(\text{NO})}{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{0,00025^2}{0,06 \cdot 0,075} = 1,39 \cdot 10^{-5}$$

Da  $Q < K_c$  wird sich das Gleichgewicht zugunsten des Reaktionsprodukts verschieben. Es entsteht weiteres Stickstoffmonoxid.

### 13. Synthese von Ammoniak

Bei der technisch wichtigen Synthese von Ammoniak aus den Elementen wird die Lage des Gleichgewichts sowohl durch die Temperatur als auch durch den Druck beeinflusst.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.

b) Erstellen Sie aus den angegebenen Messwerten ein Diagramm, das den Zusammenhang zwischen der Temperatur, dem Druck und der Ausbeute an Ammoniak zeigt.

c) Interpretieren Sie den Verlauf des Graphen bezüglich des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Ammoniak-Synthese.

d) Ordnen Sie den Gleichgewichtskonstanten  $K_{c1} = 0,5 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$  und  $K_{c2} = 5 \cdot 10^8 \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$  die Temperaturen 25 °C und 400 °C zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung und beurteilen Sie beide Temperaturen in Bezug auf die realen Bedingungen im Reaktor.

$T$ °C	$p$ bar		
	100	200	1000
200	82 %	90 %	99 %
300	52 %	64 %	92 %
400	25 %	39 %	80 %
500	11 %	20 %	58 %
600	5 %	8 %	32 %

### Ammoniakausbeute bei der Synthese aus den Elementen

*Lösung:*

zu a)  $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$

zu b) Grafik wie im Schülerband Seite 115.

zu c) Bei höherem Druck ist die Ausbeute an Ammoniak deutlich größer, da nach LE CHATELIER Gasgleichgewichte bei Druckerhöhung in Richtung der Verringerung der Teilchenzahl verschoben werden. Bei niedriger Temperatur ist die Ausbeute an Ammoniak ebenfalls höher, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt und eine Temperaturniedrigung die exotherme Reaktion begünstigt.

zu d) Da die Ammoniak-Synthese exotherm verläuft, liegt  $K_{c1}$  bei 400 °C und  $K_{c2}$  bei 25 °C vor. Das Gleichgewicht der Synthese von Ammoniak ist bei einer Reaktortemperatur von 25 °C zwar auf weit zugunsten der Bildung von Ammoniak verschoben, die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Ammoniak ist bei derart niedrigen Temperaturen jedoch so gering, dass keine nennenswerte Ausbeute zu erwarten ist. Im Reaktor wird die Reaktion bei etwa 450 °C durchgeführt. Dies stellt einen optimalen Kompromiss zwischen kinetischen und energetischen Einflüssen sowie der Gleichgewichtslage dar.