

### 3.1. Das chemische Gleichgewicht

#### 3.1.0. Wiederholung Energieumsatz und Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen

Beispiele:  $2 Ag + S \rightleftharpoons Ag_2S$  oder  $Zn + I_2 \rightleftharpoons ZnI_2$  oder  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons H_2O$

#### 3.1.1. Die Reaktionsgeschwindigkeit

##### Beispiel 1: schnelle und langsame Reaktionen

Eisenwolle verbrennen und mit rostigem Eisenstück vergleichen

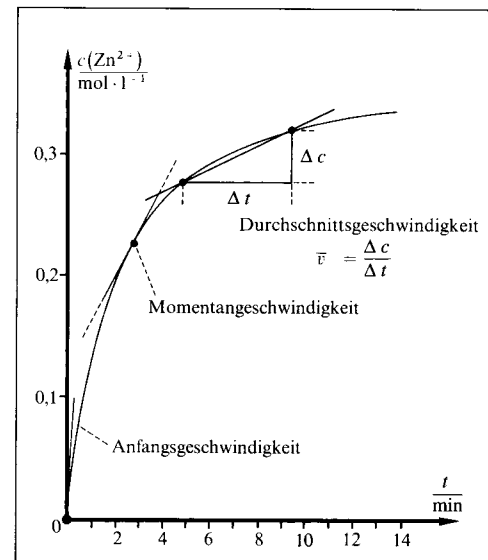
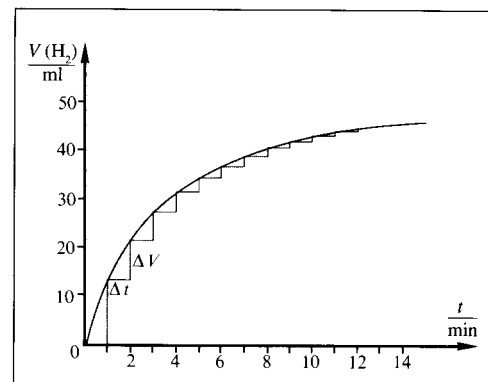
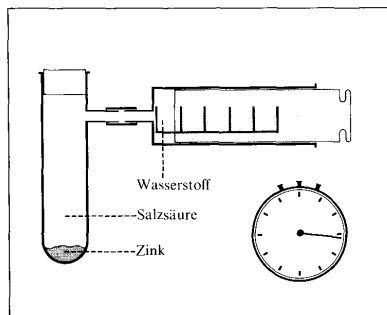
Die Oxidation von Eisen zu Dieisentrioxid kann je nach Umständen verschieden **schnell** ablaufen:

- Bei **Raumtemperatur** reagiert ein **massives** Eisenstück sehr langsam
- Bei hohen Temperaturen reagiert **feinverteilter** Eisenwolle sehr schnell

##### Beispiel 2: Messung der Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktion von Zn-Grenalien mit 1 ml 10 HCL oder Mg-Band jeweils im Überschuss mit 10 ml 1 m HCL

Zink reagiert mit Salzsäure. Dabei entsteht eine Lösung von Zinkchlorid und Wasserstoffgas, das in einem Kolbenprober aufgefangen wird:  $Zn + 2 HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 (aq) + H_2$ .



- Aus dem Volumen  $V(H_2)$  in ml des entstehenden Wasserstoffes lässt sich über das Molvolumen und die Reaktionsgleichung die **Konzentration  $[Zn^{2+}]$**  der gebildeten  $Zn^{2+}$ -Ionen berechnen:

$$[Zn^{2+}] = \frac{V(H_2)}{22,4 \text{ ml/mmol} \cdot 10 \text{ ml}} = \frac{V(H_2) \text{ mmol}}{224 \text{ ml}^2}$$

- Trägt man die Produktkonzentration  $[Zn^{2+}]$  über die Zeit t auf, so ergibt sich eine ansteigende Kurve
- Je **flacher** die Kurve ist, desto **langsamer** verläuft die Reaktion.
- Je **steiler** die Kurve ist, desto **schneller** verläuft die Reaktion.
- Es ist also sinnvoll, die **Steigung der Kurve** bzw. die **Änderung der Produktkonzentration pro Zeit** als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit festzulegen:

##### Die Reaktionsgeschwindigkeit

Die **mittlere Geschwindigkeit** einer Reaktion beschreibt man durch die Zunahme der **Produktkonzentration**

pro Zeit:  $v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ . Sie wird in mol pro Liter und Sekunde angegeben.

Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 1

Aus der Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit immer kleiner wird ergibt sich die Untersuchung der Faktoren, die eine Beschleunigung bzw. Verlangsamung der Reaktion verursachen könnten:

### Beispiel 3: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den äußeren Bedingungen

*Zn-Grenalien und Zn-Pulver mit verdünnter und konzentrierter Salzsäure im Eisbad, bei Raumtemperatur und bei Erwärmung reagieren lassen*

Zwei Stoffe können nur dann miteinander reagieren, wenn genügend **viele** Teilchen beider Sorten mit genügend hoher **Energie** aufeinander stoßen.  
Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt also

1. mit wachsender **Konzentration** der Ausgangsstoffe (mehr **Kollisionen** pro Zeit)
2. mit wachsendem **Zerteilungsgrad** (größere **Angriffsfläche**).
3. mit wachsender **Temperatur** (höhere **Aufprallenergie** der Teilchen)
4. mit **Katalysator** (Verminderung der für die Reaktion notwendigen Aufprallenergie = **Aktivierungsenergie**)

**Konsequenz:** Die Reaktionsgeschwindigkeit muss also bei jeder Reaktion mit der Zeit abnehmen, da auch die Konzentrationen der Edukte abnehmen.

### Beispiel 4: Abhängigkeit von der Temperatur

*Zerfall von Thioschwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und evtl Konzentrationen*

Thioschwefelsäure zerfällt in Schwefel und schweflige Säure:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender **Temperatur** (und Eduktkonzentration:  $v = k \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]$ ) zu.

### Beispiel 5: Abhängigkeit von der Aktivierungsenergie

*Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Katalase (Blut, Banane oder Kartoffel) oder Braunstein bei verschiedenen Temperaturen*

Der Zerfall von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser nach  $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  kann durch das **Enzym** Katalase oder den technischen **Katalysator** Braunstein  $\text{MnO}_2$  wesentlich beschleunigt werden.

### Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur und der Aktivierungsenergie

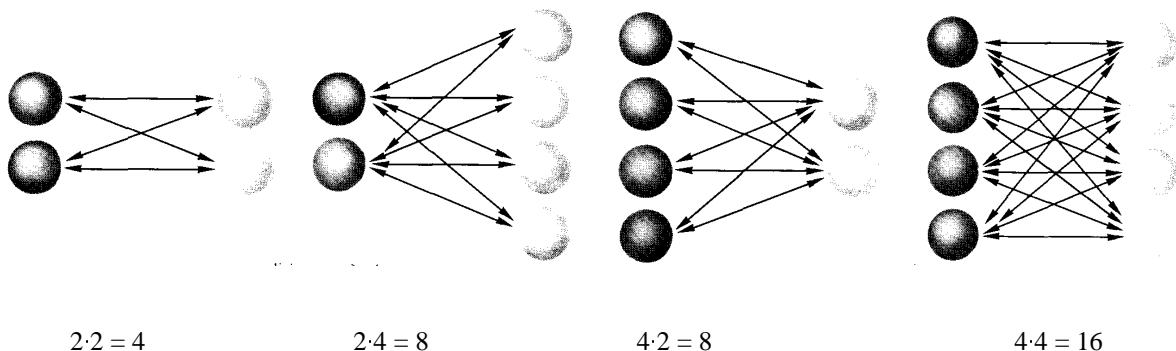
- Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur T und der molaren Aktivierungsenergie A wird durch die **Arrhenius-Gleichung** gegeben:  $k(T) = k_0 \cdot e^{-A/RT}$ .
- In vielen Fällen ist die folgende **RGT-Regel** in guter **Näherung** erfüllt: Erhöht sich die Temperatur um  $10^\circ\text{C}$ , so verdoppelt sich die Geschwindigkeitskonstante k und damit die Reaktionsgeschwindigkeit v.
- Senkt man die Aktivierungsenergie mit Hilfe eines **Katalysators** oder **Enzyms**, so erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante k und damit die Reaktionsgeschwindigkeit v.

*Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 2*

### Beispiel 6: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

Beim Zusammenstoß eines Wasserstoffmoleküls mit einem Iodmolekül entstehen zwei Moleküle Iodwasserstoff:  
 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$ .

**Zahl der Stoßmöglichkeiten pro Zeit  $\approx$  Reaktionsgeschwindigkeit:**



- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional **sowohl** zur Konzentration der Wasserstoffmoleküle **als auch** zur Konzentration der Iodmoleküle:  $v = k \cdot [H_2] \cdot [I_2]$ .
- Dabei ist  $k$  die **Geschwindigkeitskonstante**.
- Konzentrationen können durch **eckige Klammern** ausgedrückt werden:  $c(A) = [A]$

**Allgemein gilt:**

- Befinden sich  $n$  Teilchen der Sorte A und  $m$  Teilchen der Sorte B im Volumen  $V$ , so gibt es  $n \cdot m$  Möglichkeiten, dass A auf B stößt und eine Reaktion  $A + B \rightarrow C$  auslöst  $\Rightarrow v = k \cdot [A] \cdot [B]$
- Befinden sich  $n$  Teilchen der Sorte A im Volumen  $V$  so gibt es  $n-1 + n-2 + \dots + 2 + 1 = \frac{n \cdot (n-1)}{2} \approx 0,5 n^2$  Möglichkeiten, dass A auf ein anderes A stößt und eine Reaktion  $A + A \rightarrow C$  auslöst.  $\Rightarrow v = k \cdot [A] \cdot [A]$

**Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration**

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu den Konzentrationen der Teilchen, deren Aufeinandertreffen die Reaktion auslöst.

Verläuft eine Reaktion zwischen **zwei** Teilchen A und B, die von der gleichen Art sein können, in **einem** Schritt (=Kollision) gemäß  $A + B \rightarrow \text{Produkte}$ , so ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v = k \cdot [A] \cdot [B]$  mit der **Geschwindigkeitskonstanten**  $k$ .

**Beispiel 7: Abhängigkeit von der Konzentration bei mehreren Einzelschritten (Landolt-Reaktion)**

*Landolt-Reaktion von Jodat mit Hydrogensulfid bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen*

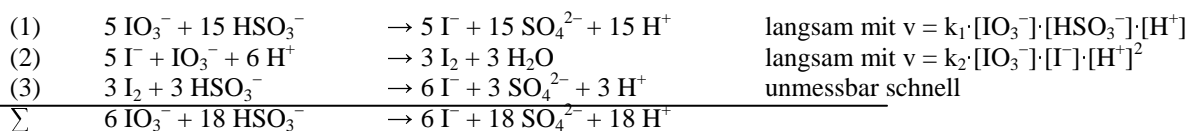
1. Iodationen werden durch Hydrogensulfitionen zu Iodid reduziert:  $IO_3^- + 3 HSO_3^- \rightarrow I^- + 3 SO_4^{2-} + 3 H^+$ .
2. Sobald alle  $HSO_3^-$ -Ionen verbraucht sind, entstehen  $I_2$ -Moleküle, die mit Stärke einen blauen Komplex bilden.
3. Die Zeit  $\Delta t$ , nach der alles  $HSO_3^-$  verbraucht ist, ist antiproportional zu den Edukten:

$$\Delta t = \frac{0,003 \text{ s} \cdot \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{[IO_3^-]_0 \cdot [HSO_3^-]_0}$$

4. Für die Reaktionsgeschwindigkeit erhält man damit

$$v = \frac{\Delta [HSO_3^-]}{\Delta t} = \frac{[HSO_3^-]_0}{\Delta t} = 333 \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot [IO_3^-]_0 \cdot [HSO_3^-]_0^2$$

Die Gesamtreaktion setzt sich vermutlich aus den drei folgenden Schritten zusammen, von denen die beiden ersten Schritte recht langsam und daher maßgeblich für die Gesamtgeschwindigkeit sind. Bis heute ist es aber nicht gelungen, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion überzeugend auf die Geschwindigkeiten dieser Teilschritte zurückzuführen (!)



**Reaktionen, die in mehreren Schritten verlaufen**

Viele Reaktionen verlaufen allerdings **schrittweise** über eine Reihe von aufeinander folgenden **Teilschritten** (=Kollisionen). Dazu gehören so gut wie alle Reaktionen, bei denen auf der rechten oder linken Seite der Reaktionsgleichung **mehr als zwei** Teilchen stehen. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass drei Teilchen gleichzeitig aufeinanderprallen, ist bei solchen Reaktionen von mehreren Teilschritten auszugehen. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen lässt sich in diesen Fällen nur dann vorhersagen, wenn **alle einzelnen Teilschritte bekannt sind!**

*Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 3  
Reaktion von Iodid mit Peroxodisulfat*

### 3.1.2. Das chemische Gleichgewicht

#### Beispiel 1: Verteilungsgleichgewicht

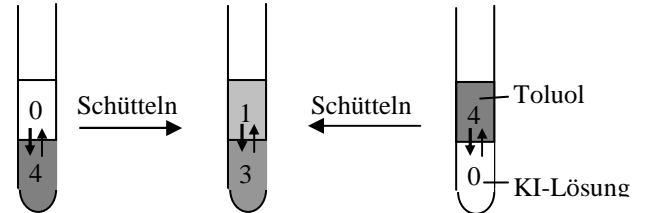
##### Durchführung

1 Kristall  $\approx 4$  mg Iod in 5 ml KI-Lösung (Löslichkeit: bis zu 60 % Iod) geben und mit 5 ml Toluol vermischen,  
 1 Kristall  $\approx 4$  mg Iod in 5 ml Toluol (Löslichkeit: 20 % Iod) geben und mit 5 ml KI-Lösung vermischen

##### Beobachtung

Iod löst sich in KI-Lösung etwa 3 mal besser als in Toluol. Unabhängig davon, ob das Iod vorher in Toluol oder in KI-Lösung gelöst war, stellt sich beim Kontakt der Lösungen immer das gleiche

**Konzentrationsverhältnis** ein:  $\frac{[I_2]_{KI-Lösung}}{[I_2]_{Toluol}} = 3:$



##### Erklärung:

Bei dem Übergang  $I_2$  in Toluol  $\rightleftharpoons I_2$  in KI-Lösung läuft die **Hinreaktion**  $v_{hin} = k_{hin} \cdot [I_2]_{Toluol}$  dreimal so schnell ab wie die **Rückreaktion**  $v_{rück} = k_{rück} \cdot [I_2]_{KI-Lösung}$ , falls die Ausgangskonzentrationen gleich sind. Das bedeutet  $k_{hin} =$

$$3 \cdot k_{rück} \text{ und im Gleichgewicht gilt } v_{rück} = v_{hin} \Rightarrow k_{hin} \cdot [I_2]_{Toluol} = k_{rück} \cdot [I_2]_{KI-Lösung} \Rightarrow \frac{[I_2]_{KI-Lösung}}{[I_2]_{Toluol}} = \frac{k_{hin}}{k_{rück}} = 3.$$

##### Rechenbeispiel:

Eine Lösung von 10 mmol Iod in 100 ml Toluol wird mit 200 ml KI-Lösung geschüttelt. Wie viel Iod ist danach noch im Toluol vorhanden? Wie viel Iod bleibt übrig, wenn man ein zweites Mal mit 200 ml frischer KI-Lösung behandelt?

##### Lösung

Aus dem Konzentrationverhältnis ergibt sich  $3 = \frac{[I_2]_{KI-Lösung}}{[I_2]_{Toluol}} = \frac{\frac{n(I_2)_{KI-Lösung}}{V_{KI-Lösung}}}{\frac{n(I_2)_{Toluol}}{V_{Toluol}}} = \frac{n(I_2)_{KI-Lösung} \cdot V_{Toluol}}{n(I_2)_{Toluol} \cdot V_{KI-Lösung}}$ .

Durch Einsetzen der Volumina in ml und der Stoffmengen in mmol erhält man  $V_{Toluol} = 100$ ,  $V_{KI-Lösung} = 200$ ,  $n(I_2)_{KI-Lösung} = x$  und  $n(I_2)_{Toluol} = 10 - x \Rightarrow 3 = \frac{x \cdot 100}{(10 - x) \cdot 200} \Leftrightarrow 6 = \frac{x}{10 - x} \Rightarrow x = \frac{60}{7} \approx 8,6$  mmol Iod sind in

die KI-Lösung übergegangen. Im Toluol sind also noch  $10 - \frac{60}{7} = \frac{10}{7} \approx 1,4$  mmol Iod übrig.

Beim zweiten Mal ist  $V_{Toluol} = 100$ ,  $V_{KI-Lösung} = 200$ ,  $n(I_2)_{KI-Lösung} = x$  und  $n(I_2)_{Toluol} = \frac{10}{7} - x \Rightarrow 3 =$

$$\frac{x \cdot 100}{\left(\frac{10}{7} - x\right) \cdot 200} \Leftrightarrow 6 = \frac{x}{\frac{10}{7} - x} \Rightarrow x = \frac{60}{49} \approx 1,2 \text{ mmol Iod sind in die KI-Lösung übergegangen. Im Toluol sind}$$

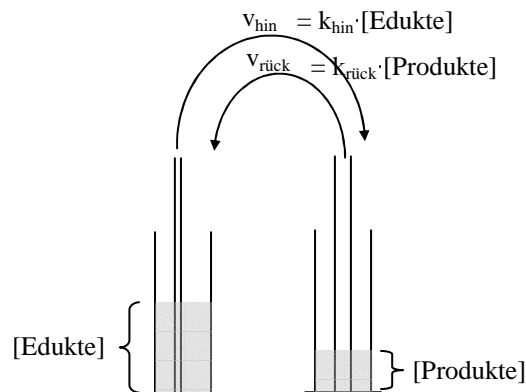
also noch  $\frac{10}{7} - \frac{60}{49} = \frac{10}{49} \approx 0,2$  mmol Iod übrig

Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 4

## Beispiel 2: Modellexperiment zum chemischen Gleichgewicht

### Durchführung:

Die Inhalte des Eduktzylinders und des Produktzylinders werden mit zwei 4mm bzw. 8 mm dicken Heberohren kreuzweise ineinander überführt, bis sich die Mengenverhältnisse nicht mehr ändern.



### Beobachtung:

Unabhängig von den Ausgangsmengen zu Beginn des Versuchs stellt sich nach einigen Übertragungen immer dasselbe Gleichgewichtsverhältnis zwischen Eduktmengen und Produktmengen ein:  $\frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} \approx \frac{1}{4}$ .

### Erklärung

- Die übertragenen Stoffmengen sind proportional zu der jeweils im Ausgangszylinder vorhandenen Stoffmenge:  $v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{Edukte}]$  und  $v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot [\text{Produkte}]$ .
- Je mehr Stoff in einem Zylinder vorhanden ist, desto mehr muss er abgeben.
- Je weniger Stoff in einem Zylinder vorhanden ist, desto mehr bekommt er hinzu.
- Dadurch bildet sich ein **Gleichgewicht**, bei dem kein Zylinder ganz leer sein kann.
- Das **Gleichgewichtsverhältnis** erklärt sich aus den unterschiedlichen Durchmessern der Heberohre: **Bei gleichen Ausgangsmengen** wird bei der Hinreaktion viermal soviel Stoff übertragen wie bei der Rückreaktion:  $k_{\text{hin}} = 4 \cdot k_{\text{rück}}$ .

- Die Konzentrationen ändern sich nicht mehr, sobald Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen:

$$v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}} \Rightarrow k_{\text{hin}} \cdot [\text{Edukte}] = k_{\text{rück}} \cdot [\text{Produkte}] \Rightarrow \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{1}{4}$$

- Das konstante Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen der Produkte und Edukte heißt auch **Massenwirkungsgesetz**, da die Konzentrationen früher in g/l angegeben wurden:

### Beispiel 3: Iodwasserstoff-Gleichgewicht

Hinreaktion  $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HI}$  mit  $v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]$

Rückreaktion  $2 \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2$  mit  $v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot [\text{HI}]^2$

Liegen in der Reaktionsmischung sowohl die Edukte Iod  $\text{I}_2$  und Wasserstoff  $\text{H}_2$  als auch das Produkt Iodwasserstoff  $\text{HI}$  vor, so laufen Hin- und Rückreaktion **gleichzeitig** nebeneinander ab. Laufen außerdem Hinreaktion und Rückreaktion mit **gleicher Geschwindigkeit** ( $v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$ ) ab, so ändern sich die Konzentrationen der beteiligten Stoffe nicht mehr: Die durch die Hinreaktion **verbrauchten** Edukte  $\text{H}_2$  und  $\text{I}_2$  werden fortwährend durch die Rückreaktion wieder nachgeliefert; die durch die Hinreaktion **erzeugten** Produkte  $\text{HI}$  werden durch die Rückreaktion wieder verbraucht.

Gleichsetzen ergibt  $v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}}$

bzw.  $k_{\text{hin}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = k_{\text{rück}} \cdot [\text{HI}]^2 \quad | : [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]; : k_{\text{rück}}$

$$K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Dies ist das **Massenwirkungsgesetz (MWG)** für die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$  mit der **Gleichgewichtskonstanten**  $K \approx 54,3$  bei  $T = 700 \text{ K}$ .

### Rechenbeispiel:

Ein Kolben mit dem Volumen  $V = 2$  Litern wurde mit 0,6 mol Wasserstoff und 0,2 mol Iod gefüllt. Wieviel mol Iodwasserstoff werden daraus gebildet? Wie hoch ist die Ausbeute in Prozent?

### Lösung:

$$54,3 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{n(\text{HI})}{V}\right)^2}{\frac{n(\text{H}_2)}{V} \cdot \frac{n(\text{I}_2)}{V}} = \frac{(n(\text{HI}))^2}{n(\text{H}_2) \cdot n(\text{I}_2)}$$

	Vorher	GGW
$n(\text{H}_2)$ in mol	0,6	$0,6 - x$
$n(\text{I}_2)$ in mol	0,2	$0,2 - x$
$n(\text{HI})$ in mol	0	$2x$

Für die Bildung von  $2x$  mol HI werden  $x$  mol  $\text{H}_2$  und  $x$  mol  $\text{I}_2$  verbraucht:  $x$  mol  $\text{H}_2 + x$  mol  $\text{I}_2 \rightarrow 2x$  mol HI. Im Gleichgewicht sind dann noch  $0,6 - x$  mol  $\text{H}_2$  und  $0,2 - x$  mol  $\text{I}_2$  sowie  $2x$  mol HI vorhanden. Man erhält

$$54,3 = \frac{(2x)^2}{(0,6 - x) \cdot (0,2 - x)} \quad | \text{ Klammern auflösen}$$

$$54,3 = \frac{4x^2}{x^2 - 0,8x + 0,12} \quad | \text{ Mit Hauptnenner multiplizieren}$$

$$54,3x^2 - 43,44x + 6,516 = 4x^2 \quad | -4x^2$$

$$50,3x^2 - 43,44x + 6,516 = 0 \quad | : 50,3$$

$$x^2 - 0,864 + 0,1295 \quad | \text{ p-q-Formel}$$

$x_1 = 0,4318 + 0,2386 = 0,6704$  mol ist nicht möglich, da nur 0,2 mol bzw. 0,6 mol Edukte vorhanden waren

$x_2 = 0,4318 - 0,2386 = 0,1932$  mol ist möglich und bedeutet, dass

$2x = 0,3864$  mol HI gebildet werden und  $0,6 - x = 0,4068$  mol  $\text{H}_2$  sowie  $0,2 - x = 0,0068$  mol  $\text{I}_2$  übrig bleiben.

Die Ausbeute ist  $\frac{\text{tatsächlich erzeugte Produktmenge}}{\text{bei maximalem } (x = 0,2) \text{ Umsatz erzeugte Produktmenge}} = \frac{0,3864 \text{ mol}}{0,4 \text{ mol}} = 0,965 = 96,5 \%$ .

Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 5

### Allgemeine Form des MWG

Teilt man das Produkt der Produktkonzentrationen durch das Produkt der Eduktkonzentrationen, so erhält man die **Gleichgewichtskonstante**  $K$  der Reaktion.

Dabei werden alle Teilchen, die an der Reaktion teilnehmen, **einzeln** berücksichtigt. Nehmen  $a$  Teilchen der Sorte A an der Reaktion teil, so erscheinen alle  $a$  Teilchen auch im Massenwirkungsgesetz in der Form  $[\text{A}]^a$ :

Für die Reaktion  $a\text{A} + b\text{B} + \dots \rightarrow c\text{C} + d\text{D} + \dots$  hat das MWG die Form  $K = \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d \cdot \dots}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b \cdot \dots}$

Diese Regel für die Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes gilt im Gegensatz zu den Regeln für die Aufstellung von Geschwindigkeitsgesetzen auch für **mehrstufige** Reaktionen!

Formal lässt sich nämlich für jede Teilreaktion das MWG einzeln aufstellen. Multipliziert man anschließend die Geschwindigkeitskonstanten für die Teilreaktionen, so fallen auf der rechten Seite die Konzentrationen aller eventuell auftretenden Zwischenprodukte weg.

### Rechenbeispiel:

Das MWG für die Reaktion  $\text{IO}_3^- + 3 \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{I}^- + 3 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$  ist  $K = \frac{[\text{Produkte}]}{[\text{Edukte}]} = \frac{[\text{I}^-] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^3 \cdot [\text{H}^+]^3}{[\text{IO}_3^-] \cdot [\text{HSO}_3^-]^3}$

Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 6

Wiederholung: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgaben 7 und 8

### Beispiel 4: Estergleichgewicht

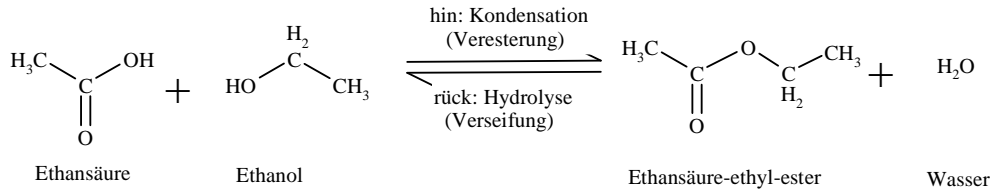
#### Durchführung:

3 ml abs EtOH + 3 ml  $\text{CH}_3\text{COOH}$  + 1 ml konz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im RG stehen lassen und nach 5 - 10 Minuten Geruch und Löslichkeitsverhalten mit Ethansäureethylester vergleichen

### Beobachtung:

- Nach einiger Zeit setzt sich der Ester als unpolare Phase über den polaren Edukten ab.
- Die Reaktion läuft nicht vollständig ab.
- Mindestens die Hälfte der Edukte wird nicht umgesetzt und bleibt übrig.

### Erklärung



Aufgrund der fehlenden OH-Gruppe ist der Ester nicht mehr wasserlöslich und flüchtig (charakteristischer Geruch).  $v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]$  und  $v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot [\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]$ . Die Hinreaktion läuft bei Zusatz von Schwefelsäure, die das entstehende Wasser bindet, etwa doppelt so schnell ab wie die Rückreaktion:  $k_{\text{hin}} =$

$$2 \cdot k_{\text{rück}}. \text{ Daraus ergibt sich das MWG in der Form } \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = 2.$$

### Rechenbeispiel:

- Wieviel mmol Ester entstehen, wenn man 1 mmol Säure und 1 mmol Alkohol unter Zusatz von Schwefelsäure miteinander reagieren lässt?
- Wie groß ist die Ausbeute in %?
- Warum ist das Volumen bei dieser Reaktion unerheblich?

### Lösung

	Vorher	Gleichgewicht
Säure in mmol	1	1 - x
Alkohol in mmol	1	1 - x
Ester in mmol	0	x
Wasser in mmol	0	x

- Von jeweils 1 mmol Säure und Alkohol werden nur x mmol umgesetzt: x mmol Säure + x mmol Alkohol → x mmol Ester + x mmol Wasser.
- Im Gleichgewicht sind jeweils 1 - x mmol restliche Edukte und x mmol neu gebildete Produkte vorhanden:

$$\frac{x \cdot x}{(1-x) \cdot (1-x)} = 2 \Leftrightarrow 0 = x^2 - 4x + 2 \Rightarrow x_{1/2} = 2 \pm \sqrt{2}$$

- Da  $0 \leq x \leq 1$  sein muss, kommt nur  $x_2 = 2 - \sqrt{2} \approx 0,59$  mmol in Frage.
- Es werden also 0,59 mmol Ester gebildet und es bleiben jeweils  $1 - 0,59 = 0,41$  mmol Säure und Alkohol übrig.
- Die Ausbeute ist  $\frac{\text{tatsächliche Produktmenge}}{\text{Produktmenge bei 100 \% Umsatz}} = \frac{0,59 \text{ mmol}}{1 \text{ mmol}} = 0,59 = 59 \%$

- Eigentlich setzt man im Massenwirkungsgesetz **Konzentrationen** [...] ein. Da im Zähler und im Nenner des MWG gleich viele Faktoren erscheinen, kann man das **Volumen V** kürzen und mit den einfachen

$$\text{Stoffmengen } n(\dots) \text{ in mmol rechnen: } \frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = \frac{\frac{n(\text{Ester})}{V} \cdot \frac{n(\text{Wasser})}{V}}{\frac{n(\text{Säure})}{V} \cdot \frac{n(\text{Alkohol})}{V}} = \frac{n(\text{Ester}) \cdot n(\text{Wasser})}{n(\text{Säure}) \cdot n(\text{Alkohol})}$$

Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 9

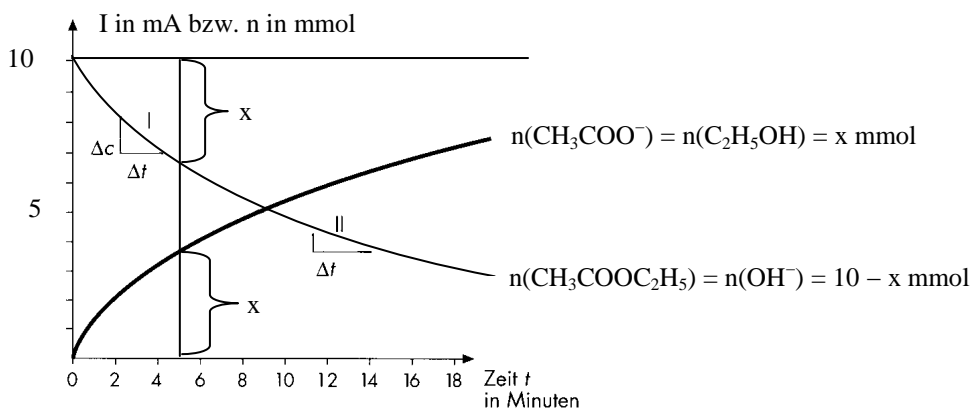
Wiederholung: Leitfähigkeitstiteration

### Beispiel 5: Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei der Esterhydrolyse

10 mmol = 1 ml Ethansäureethylester ( $M = 88 \text{ mg/mmol}$ ,  $r = 900 \text{ mg/ml}$ ,  $Sp = 77^\circ\text{C}$ ) in 100 ml 0,1n NaOH = 10 mmol  $\text{OH}^-$  geben und die Leitfähigkeit bei RT 15 Minuten verfolgen. Die Wechselspannung dabei so ( $U \approx 1,5 \text{ V}$ ) regulieren, dass zu Beginn 100 mA fließen, um die Umrechnung zu erleichtern. Nach 5 min ist I auf nahezu konstante 50 mA abgesunken. Zur Beschleunigung kann die Natronlauge vorher auf maximal  $50^\circ\text{C}$  erwärmt werden.

### Durchführung

Ethansäureethylester  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  wird mit Natronlauge versetzt. Die dabei einsetzende Reaktion wird durch die Messung der **Leitfähigkeit** verfolgt:



### Erklärung

- Für die Bildung von  $x$  mmol Ethanoat  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  bzw. Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  werden  $x$  mmol Ester  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  bzw. Hydroxid  $\text{OH}^-$  verbraucht:  $x \text{ mmol CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + x \text{ mmol OH}^- \rightarrow x \text{ mmol CH}_3\text{COO}^- + x \text{ mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Im Gleichgewicht sind also jeweils  $10 - x$  mmol  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  bzw.  $\text{OH}^-$  und  $x$  mmol  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  vorhanden.
- Die Menge der Hydroxid-Ionen  $\text{OH}^-$  lässt sich über die **Leitfähigkeit** bestimmen, da die gebildeten Ethanoat-Ionen  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sehr träge sind und die Leitfähigkeit kaum beeinflussen. Man kann also auf der y-Achse (näherungsweise) die Stromstärke  $I$  in mA durch die Menge  $x$  der Hydroxid-Ionen in mmol ersetzen.

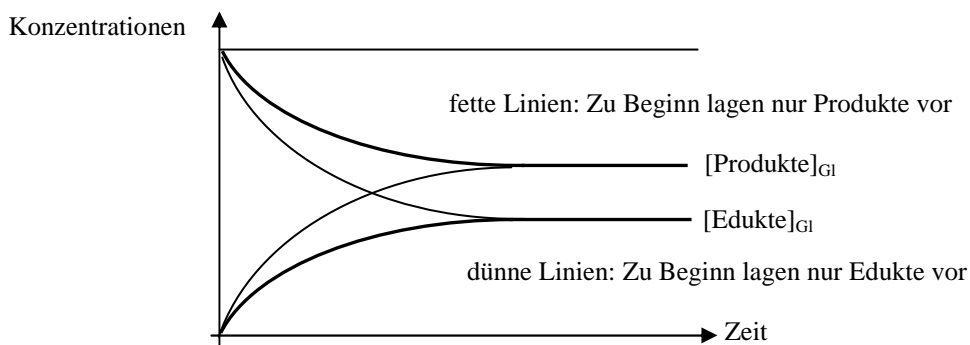
### Rechenbeispiel:

Die Produktmenge nähert sich asymptotisch dem Wert  $x = 2$  mmol. Die Gleichgewichtskonstante ist also

$$K = \frac{[\text{Ethanoat}] \cdot [\text{Ethanol}]}{[\text{Ester}] \cdot [\text{Hydroxid}]} = \frac{\frac{n(\text{Ethanoat})}{V} \cdot \frac{n(\text{Ethanol})}{V}}{\frac{n(\text{Ester})}{V} \cdot \frac{n(\text{Hydroxid})}{V}} = \frac{n(\text{Ethanoat}) \cdot n(\text{Ethanol})}{n(\text{Ester}) \cdot n(\text{Hydroxid})} = \frac{x \cdot x}{(10 - x) \cdot (10 - x)} = \frac{2 \cdot 2}{8 \cdot 8} = 0,25$$

### Bemerkung:

Auch der in Beispiel 4 hergestellte Ethansäureethylester zerfällt bei Zugabe von Wasser teilweise wieder. Bei genauerer Untersuchung der Bildung (Hinreaktion) und des Zerfalls (Rückreaktion) dieses Esters zeigt sich, dass das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen unabhängig von den Ausgangskonzentrationen ist:



Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgaben 10 - 14



### 3.1.3. Das Prinzip vom kleinsten Zwang

#### Das Prinzip vom kleinsten Zwang (le Chatelier)

Wird das chemische Gleichgewicht durch die Änderung der Temperatur, der Konzentrationen oder (bei Beteiligung von Gasen) des Druckes gestört, so sucht das chemische System dem ausgeübten Zwang auszuweichen, indem es das Gleichgewicht in die Richtung des Zwanges verschiebt.

#### Temperaturabhängigkeit:

Wird einem System Wärme zugeführt, so sucht das System die Wärme zu verbrauchen, d.h., die endotherme Reaktion wird begünstigt:

#### Beispiel 1: Dimerisierung von Stickstoffdioxid

$2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  mit Kolbenproben vor weißer Pappe heiß und kalt

$2 \text{NO}_2$  (braun)  $\rightarrow$   $\text{N}_2\text{O}_4$  (farblos) mit  $\Delta H = -57 \text{ kJ/Mol}$ .

Durch Abkühlen wird die exotherme Hinreaktion begünstigt und man erhält farbloses  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Erwärmen begünstigt dagegen die endotherme Rückreaktion zu braunem  $\text{NO}_2$ .

#### Beispiel 2 : Bildung von Stickstoffmonoxid, Autokatalysator

$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}$  mit  $\Delta H = 180 \text{ kJ/Mol}$

Bei sehr hohen Temperaturen z.B. im Automotor wird die endotherme Bildung von Stickstoffmonoxid (krebserregend und ozonbildend) begünstigt. In der kühleren Auspuffregion verschiebt sich das Gleichgewicht wieder in Richtung der exothermen Rückreaktion. Da bei sinkender Temperatur auch die Reaktionsgeschwindigkeiten in beide Richtungen herabgesetzt werden, stellt sich das Gleichgewicht aber nur langsam ein. Um das  $\text{NO}$  zu zersetzen, wird ein Katalysator (Platin-Rhodium-Kontakt) verwendet.

Im **Autokatalysator** reagiert das Stickstoffmonoxid allerdings vor allem mit dem ebenfalls gebildeten giftigen Kohlenmonoxid:  $2 \text{NO} + 2 \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$ .

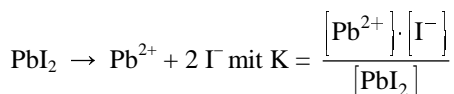
#### Konzentrationsabhängigkeit

Wird die Konzentration eines der Edukte (Produkte) erhöht, so sucht das System den entsprechenden Stoff zu verbrauchen, indem das Gleichgewicht auf die andere Seite der Produkte (Edukte) verschoben wird. Umgekehrt führt die Verringerung der Konzentration eines der Edukte (Produkte) zur Nachproduktion der Edukte (Produkte).

Konzentrationserhöhung schiebt das Gleichgewicht auf die andere Seite; Konzentrationsabsenkung zieht das Gleichgewicht zur gleichen Seite.

#### Beispiel 3: Löslichkeitsgleichgewicht

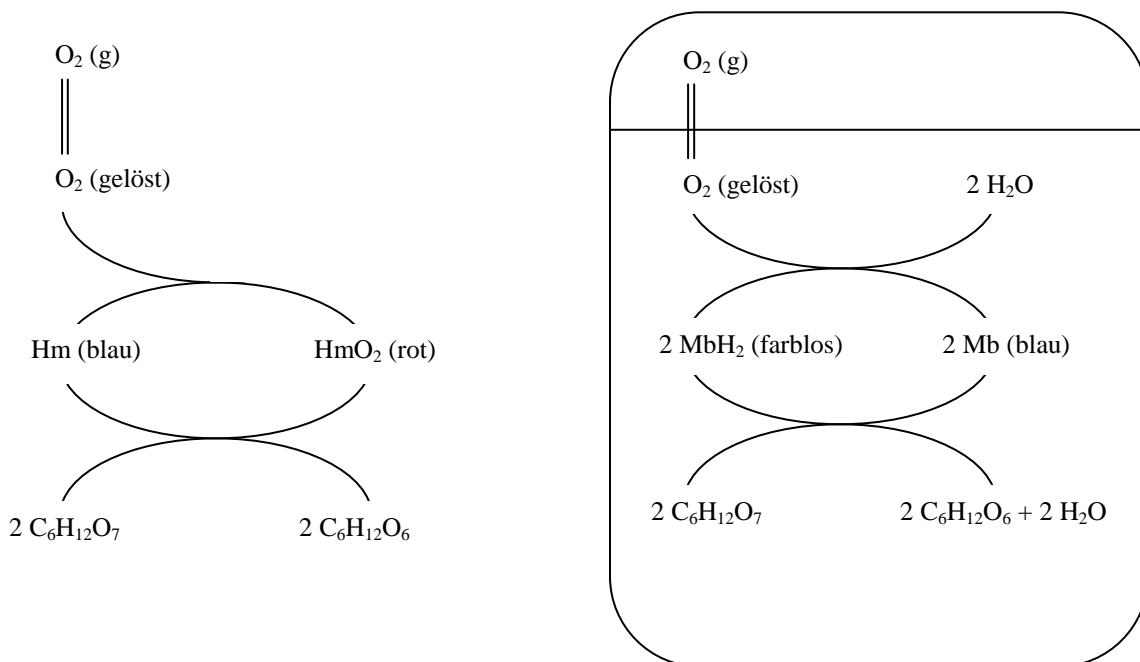
Zugabe von **gesättigten**  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KI}$ -Lösungen zu einer **frisch gefällten** Lösung von  $\text{PbI}_2$ .



Aus einer gesättigten Lösung von Blei-II-iodid fällt festes Bleiodid aus, sobald die Konzentration von  $\text{Pb}^{2+}$  **oder**  $\text{I}^-$  erhöht wird. Das Gleichgewicht wird schon dann nach links verschoben, wenn die nur Konzentration **eines** der Edukte erhöht wird!

#### Beispiel 4: Atmung

**Blue-Bottle-Versuch:** Einige Kristalle Methylenblau, 2 g  $\text{NaOH}$  und 8 g  $\text{Glucose}$  werden in 100 ml Wasser gelöst. Die Lösung entfärbt sich nach ca. 1 Minute. Nach Schütteln färbt sich die Lösung wieder blau. Je höher der pH-Wert, desto schneller entfärbt sich die Lösung.



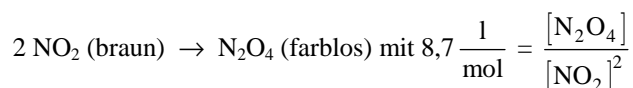
	<b>Atmung</b>	<b>Modellversuch</b>
1.	Einatmen: Luftsauerstoff wird im Blut gelöst: $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(\text{gelöst})$	Schütteln: Luftsauerstoff wird im Wasser gelöst: $O_2(g) \rightleftharpoons O_2(\text{gelöst})$
2.	<b>Blaues</b> Hämoglobin Hb aus den Arterien wird oxidiert zu <b>rotem</b> Oxyhämoglobin HbO <sub>2</sub> in den Venen: $Hb + O_2(\text{gelöst}) \rightleftharpoons HbO_2$	<b>Farbloses</b> Leukomethylenblau MbH <sub>2</sub> wird oxidiert zu <b>blauem</b> Methylenblau Mb: $2 MbH_2 + O_2(\text{gelöst}) \rightleftharpoons 2 Mb + 2 H_2O$
3.	Glucose (Traubenzucker) wird zu Gluconsäure oxidiert. Dabei wird das Oxyhämoglobin wieder zu Hämoglobin reduziert: (Regeneration) $HbO_2 + C_6H_{12}O_6 \rightleftharpoons Hb + C_6H_{12}O_7$	Glucose (Traubenzucker) wird zu Gluconsäure oxidiert. Dabei wird das Methylenblau wieder zu Leukomethylenblau reduziert: (Regeneration) $Mb + C_6H_{12}O_6 + H_2O \rightleftharpoons MbH_2 + C_6H_{12}O_7$

### Druckabhängigkeit

Bei Reaktionen, an denen gasförmige Stoffe beteiligt sind, bewirkt eine Druckerhöhung ein Ausweichen des Systems auf die Seite, die das geringere Volumen beansprucht.

### Beispiel 5: Dimerisierung von Stickstoffdioxid

$2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$  mit Kolbenproben vor weißer Pappe zusammendrücken und auseinanderziehen



Durch Druckerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht auf die rechte Seite, da 1 Mol N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nur halb so viel Raum einnimmt wie 2 Mol NO<sub>2</sub>.

Übungen: Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht Aufgabe 15 – 17

Eisenthioeyanat-Gleichgewicht

Ammoniak-Wasser-Gleichgewicht

Kohlendioxid-Wasser-Gleichgewicht