

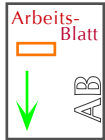
Reaktionskinetik und Chemisches Gleichgewicht

1. Versuche zur Reaktionsgeschwindigkeit	2	5. Veränderung des chem. Gleichgewichtes	14
1.1. Dauer von Reaktionen	2	5.1. Temperatur	14
1.2. Reaktionsgeschwindigkeit und Energieumsatz	2	5.2. Konzentration	14
1.3. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur	2	5.3. Druck	14
1.4. Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration	2	5.4. Prinzip von LE CHÂTELIER und BRAUN	14
1.5. Reaktionsgeschwindigkeit und Oberfläche	2	5.5. Zusammenfassung	14
1.6. Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysator	2	AB: Chemisches Gleichgewicht	15
AB: Einführungsversuche	3		
2. Reaktionsgeschwindigkeit	4	6. Das Massenwirkungsgesetz	16
2.1. Konzentrationsabhängigkeit	4	AB: Das Massenwirkungsgesetz	17
2.2. Halbwertszeit	4	7. Übungen zum Massenwirkungsgesetz	18
Folie: Konzentrationsabhängigkeit	5	7.1. Aufstellen des MWG	18
2.3. Temperaturabhängigkeit und RGT-Regel	6	7.2. Das Iodwasserstoff-GG	18
2.4. Der Katalysator	6	7.3. Das Estergleichgewicht	18
Folie: Temperaturabhängigkeit	7		
AB: Konzentrationsabhängigkeit	8	8. Beispiele aus der Technik	20
3. Umkehrbare Reaktionen	9	8.1. Die Ammoniak-Synthese	20
3.1. Destillation	9	8.2. Schwefelsäure-Herstellung	20
3.2. Lösen von Salzen	9	AB: Das HABER-BOSCH-Verfahren	21
3.3. Kupfersulfat/Kristallwasser	9	Folie: Das HABER-BOSCH-Verfahren	22
3.4. Zusammenfassung	9	AB: Schwefelsäure-Herstellung	23
3.5. Gleichgewichtsreaktionen:	9	Folie: Das Kontaktverfahren	24
AB: Umkehrbare Reaktionen	10		
AB: Versuchsauswertung	11		
4. Modelle von Gleichgewichtssituationen	12		
4.1. Heberversuch	12		
4.2. Holzapfelkrieg	12		
4.3. Merkmale eines chemischen Gleichgewichts	12		
AB: Der Holzapfelkrieg	13		

Anmerkung: es gibt kaum Quellenangaben, diese Materialien sind ausschließlich zur Nachbereitung meines Unterrichts vorgesehen, nicht für eine weitere Veröffentlichung.

Bei den Seiten mit dem Unterrichtsgang stehen links die Regieanweisungen (Symbole hoffentlich selbsterklärend) und rechts der Tafelanschrieb.

D. Reaktionskinetik und Chemisches Gleichgewicht



1. Versuche zur Reaktionsgeschwindigkeit

1.1. Dauer von Reaktionen

- rostender Nagel (nur überlegen)
- Eisenpulver (1 g) + Salzsäure (konz. 10 mL)
- Eisensulfatlösung (0,1 g auf 10 mL H₂O) + Ammoniumsulfidlösung (1 mL auf 10 mL H₂O)

1.2. Reaktionsgeschw. u. Energieumsatz (mit Thermometer)

- Salzsäure + Natronlauge (rel. konzentriert, schon vorhandene Lösungen benutzen)
- Natriumhydroxid (1 g) + Wasser (10 mL)
- Ammoniumnitrat (1 g) + Wasser (10 mL)

1.3. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur

- Eisenpulver + Schwefel (jew. 1/10 mol gut verreiben, im Reagenzglas im Abzug von unten erhitzen)
- Eisensulfatlösung (gefroren) + Ammoniumsulfidlösung (gefroren)
- Bsp.: Hackfleisch, Fisch (nur überlegen)

1.4. Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration

- Magnesium (5 cm Mg-Band) + Salzsäure (10 mL; c = 0,1 mol/L)
- Magnesium (5 cm Mg-Band) + Salzsäure (10 mL; c = 0,01 mol/l)
- Magnesium (5 cm Mg-Band) + Salzsäure (10 mL; c = 0,001 mol/l)

1.5. Reaktionsgeschwindigkeit und Oberfläche

- Salzsäure (10 mL; 10%ig) + Zinkpulver (1,5 g)
- Salzsäure (10 mL; 10%ig) + Zinkgranalien (1,5 g)

1.6. Reaktionsgeschw. u. Katalysat. bzw. Aktivierungsenergie

- Wasserstoffperoxid (10 mL; 30%ig) + Mangandioxid (kleinste Spatelspitze)
- Wasserstoff + Sauerstoff (Luftballon oder Dose)

Einführungsversuche

1. Versuche zur Reaktionsgeschwindigkeit.

1.1. Dauer von Reaktionen:

- rostender Nagel (nur überlegen)
- Eisenpulver (1 g) + Salzsäure (konz. 10 mL)
- Eisensulfatlösung (0,1 g auf 10 mL H₂O) + Ammoniumsulfidlösung (1 mL auf 10 mL H₂O)

1.2. Reaktionsgeschwindigkeit und Energieumsatz (mit Thermometer):

- Salzsäure + Natronlauge (rel. konzentriert, schon vorhandene Lösungen benutzen)
- Natriumhydroxid (1 g) + Wasser (10 mL)
- Ammoniumnitrat (1 g) + Wasser (10 mL)

1.3. Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur:

- Eisenpulver + Schwefel (jew. 1/10 mol gut verreiben, im Reagenzglas im Abzug von unten erhitzen)
- Eisensulfatlösung (gefroren) + Ammoniumsulfidlösung (gefroren)
- Bsp.: Hackfleisch, Fisch (nur überlegen)

1.4. Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration:

- Magnesium (5 cm Mg-Band) + Salzsäure (10 mL; c = 0,1 mol/L)
- Magnesium (5 cm Mg-Band) + Salzsäure (10 mL; c = 0,01 mol/l)
- Magnesium (5 cm Mg-Band) + Salzsäure (10 mL; c = 0,001 mol/l)

1.5. Reaktionsgeschwindigkeit und Oberfläche:

- Salzsäure (10 mL; 10%ig) + Zinkpulver (1,5 g)
- Salzsäure (10 mL; 10%ig) + Zinkgranalien (1,5 g)

1.6. Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysator bzw. Aktivierungsenergie:

- Wasserstoffperoxid (10 mL; 30%ig) + Mangandioxid (kleinste Spatelspitze)
- Wasserstoff + Sauerstoff (Luftballon oder Dose)

Themen/Lernziele:

- Reaktionsgeschwindigkeit
- Konzentrationsabhängigkeit, Halbwertszeit

Zunahme der Produktkonzentration pro Zeiteinheit
Abnahme der Eduktkonzentration pro Zeiteinheit

Folie

(Bild oben rechts)

Folie

(Bild mitte links u. rechts)

Folie

(Bild oben rechts)

gilt für Reaktionen
erster Ordnung!

2. Reaktionsgeschwindigkeit

2.1. Konzentrationsabhängigkeit und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Definitionen:

Durchschnittsgeschwindigkeit:

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

Durch experimentellen Befund ergibt sich:

$$v \sim c(A) \quad \text{und} \quad v = k \cdot c(A)$$

k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (temperaturabhängig).

Für Reaktionen höherer Ordnung gilt:

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

Chemische Reaktionen kommen durch Teilchenstöße zustande, d.h. je mehr Teilchen pro Volumen desto mehr Zusammenstöße und damit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

2.2. Halbwertszeit

Wenn wir genau den Abschnitt einer Kurve betrachten, in dem die Konzentration auf die Hälfte fällt, so gilt:

$$\frac{c(A)}{c_0(A)} = \frac{1}{2} = e^{-k \cdot T_{1/2}}$$

für k gilt:

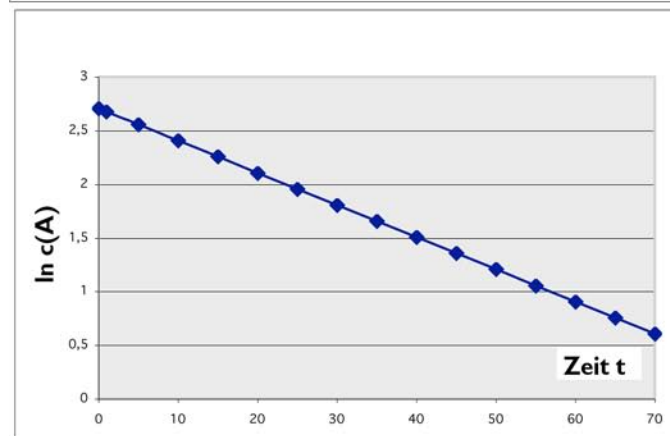
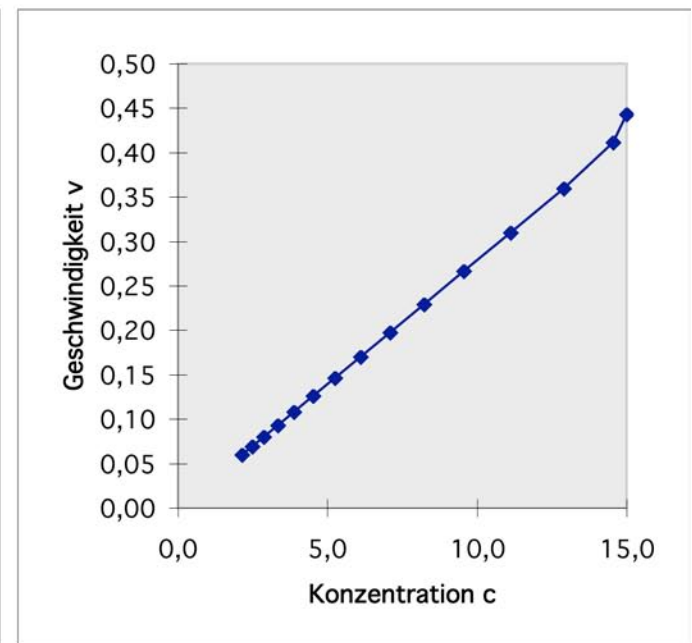
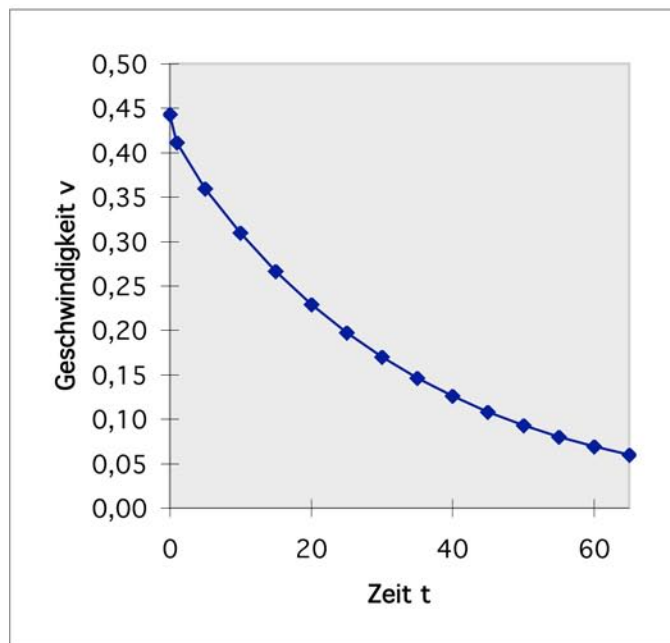
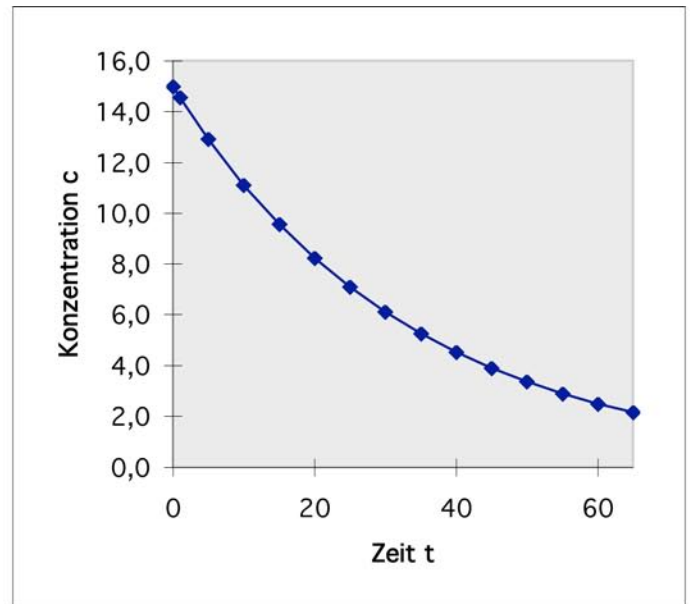
$$k = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{T_{1/2}}$$

Dies ist eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung von k .

Die Halbwertszeit ist die Zeit, in der jeweils die Hälfte des vorhandenen Stoffes reagiert hat.

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Zeit t	Konz. c	Δc	Δt	Geschw.
0	15,0	0,4	1	0,44
1	14,6	1,6	4	0,41
5	12,9	1,8	5	0,36
10	11,1	1,5	5	0,31
15	9,6	1,3	5	0,27
20	8,2	1,1	5	0,23
25	7,1	1,0	5	0,20
30	6,1	0,8	5	0,17
35	5,2	0,7	5	0,15
40	4,5	0,6	5	0,13
45	3,9	0,5	5	0,11
50	3,3	0,5	5	0,09
55	2,9	0,4	5	0,08
60	2,5	0,3	5	0,07
65	2,1	0,3	5	0,06
70	1,8			



Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k
0,03

Themen/Lernziele:

- Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k
- RGT-Regel

Bedeutung der Gleichung

Kurze Rechenübung:

z.B. $E_A = 100 \text{ kJ/mol}$

$A = 10^{15} \text{ s}^{-1}$

$T = 300 \text{ K}, 310 \text{ K}, 320 \text{ K}, 350 \text{ K}, 400 \text{ K}$

Folie

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

2.3. Temperaturabhängigkeit und RGT-Regel

Jede chemische Reaktion verläuft bei höheren Temperaturen schneller. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist temperaturabhängig:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

k - Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 A - Arrhenius-Konstante (reaktionsabhängig)
 E_A - Aktivierungsenergie
 R - Gaskonstante ($8,314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)
 T - Temperatur (in K)

RGT-Regel (Reaktions-Geschwindigkeits-Temperatur):

Bei einer Temperaturerhöhung von 10 K steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das 2(-4)-fache!

Zusammenfassung:

Wird der Verlauf einer chemischen Reaktion quantitativ verfolgt, lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die gegebene Temperatur berechnen.

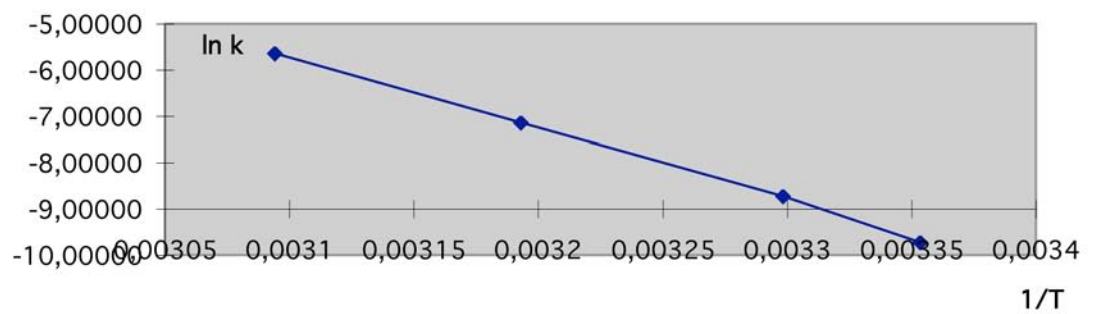
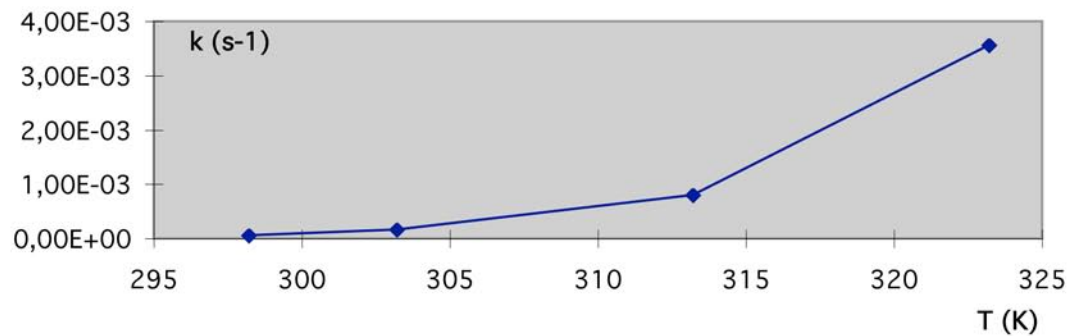
Führt man die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durch, erhält man mehrere Werte für k . Aus diesen lässt sich die Höhe der Aktivierungsenergie E_A und die Arrhenius-Konstante A für diese Reaktion bestimmen.

2.4. Der Katalysator

Ein Katalysator setzt die Aktivierungsenergie E_A herab, dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k größer. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt.

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Temp. in °C	Temp. in K	k in (s-1)	1/T	ln k
25	298,2	5,96E-05	0,00335	-9,72785
30	303,2	1,63E-04	0,00330	-8,72248
40	313,2	7,97E-04	0,00319	-7,13466
50	323,2	3,56E-03	0,00309	-5,63799



$\Delta \ln k$	$\Delta(1/T)$	$R = 0,008314 \text{ kJ/mol.K}$	
		$\Delta \ln k / \Delta(1/T)$	$\Delta \ln k / \Delta(1/T) \cdot -R$
1,00538	-0,00006	-18180,1088	-151,149425
1,58782	-0,00011	-15078,299	-125,360978
1,49666	-0,00010	-15150,138	-125,958248
2,59320	-0,00016	-16146,3364	-134,240641
3,08448	-0,00020	-15113,0716	-125,650078
4,08986	-0,00026	-15766,9413	-131,08635
			<u>-132,240953 kJ/mol</u>

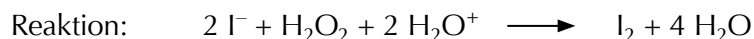
$$E_A = - \frac{\Delta \ln k}{\Delta(1/T)} \cdot R$$

Konzentrationsabhängigkeit

Versuch: Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (zu Punkt 2.1.)

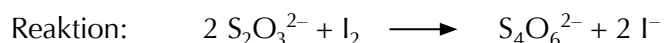
Lies den einführenden Text genau durch, bevor du den Versuch durchführst.

Am Beispiel der Oxidation von Iodid-Ionen durch Wasserstoffperoxid:



Die Geschwindigkeit der Reaktion und ihre Abhängigkeit von den Iodid- bzw. Wasserstoffperoxid-Konzentrationen soll gemessen werden.

Messprinzip: Das entstehende I_2 wird durch die zugesetzte Stärke nachgewiesen. Damit der Farbumschlag nicht sofort eintritt, wird eine bestimmte (immer gleiche) Menge Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) zugesetzt. Die Thiosulfationen reduzieren in einer sehr schnellen Reaktion das entstehende Iod.



Erst wenn alle Thiosulfationen oxidiert sind, wird das Iod (mit Hilfe der Iod-Stärkereaktion) sichtbar. Die Thiosulfatmenge entspricht also der Konzentrationsänderung Δc (also der Änderung der Konzentration der Iodidionen und damit natürlich auch die Änderung der Konzentration von Wasserstoffperoxid - Stöchiometrie beachten), die zugehörige Zeit Δt wird gemessen.

Durchführung:

Stelle die Lösungen gemäß den Spalten 1–4 her. Bitte berechne die Mengen, die insgesamt benötigt werden, arbeite arbeitsteilig und gruppenübergreifend. Die Stärkelösung soll 2 g lösliche Stärke auf 100 mL Wasser enthalten (aufkochen).

Mischung B wird schnell zur Mischung A gegeben, sofort die Zeitmessung starten. Sobald die Blaufärbung sichtbar wird, wird gestoppt. Jede Messung wird zweimal durchgeführt (Mittelwert).

Mischung A: Mische die folgenden Lösungen, fülle mit Wasser (falls notwendig) auf 30 mL auf, gib 10 Tropfen Stärke-Lösung dazu. (Benutze einen kleinen Erlenmeyerkolben und Magnetrührer)		Mischung B: Mische die folgenden Lösungen, fülle mit Wasser (falls notwendig) auf 20 mL auf. (Kleines Reagenzglas)	
1. Kaliumiodidlösung (KI) (c = 0,1 mol/L)	2. Natriumthiosulfatlösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (c = 0,005 mol/L)	3. Wasserstoffperoxid (H_2O_2) (c = 0,1 mol/L)	4. Schwefelsäure (H_2SO_4) (c = 0,5 mol/L)
Versuchsreihe 1 - Abhängigkeit von der H_2O_2 -Konzentration			
25 mL	5 mL	1 mL	10 mL
25 mL	5 mL	2 mL	10 mL
25 mL	5 mL	3 mL	10 mL
25 mL	5 mL	4 mL	10 mL
25 mL	5 mL	5 mL	10 mL
Versuchsreihe 2 - Abhängigkeit von der I^- -Konzentration			
25 mL	5 mL	5 mL	10 mL
20 mL	5 mL	5 mL	10 mL
15 mL	5 mL	5 mL	10 mL
10 mL	5 mL	5 mL	10 mL
5 mL	5 mL	5 mL	10 mL

Berechne alle Konzentrationen und Geschwindigkeiten. Stelle die Messergebnisse in einem Diagramm dar (x-Achse = Konzentration, y-Achse = Durchschnittsgeschwindigkeit).

Informiere dich im Lehrbuch: Schroedel „Chemie heute SII“ S. 78ff über die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit.

Themen/Lernziele:

- chemische Reaktionen als Ergebnis von Teilchenzusammenstößen
- Umkehrbare Reaktionen

Warum finden chemische Reaktionen statt?



Was (welche Stoffe?)
Wie (Mechanismus?)
Wieso (Teilchenstöße)
Wieviel (chemisches Gleichgewicht)

Wir sind ja auch nicht x-mal verheiratet!



Destillation



Lösen von KCl, KNO₃,
KAl(SO₄)₂ · 12 H₂O
(Erhitzen u. Abkühlen)



CuSO₄ · 5 H₂O
(Erhitzen u. Wasserzugabe)



Was passiert, wenn diese äußeren
Einflüsse völlig ausgeschlossen werden?

3. Umkehrbare Reaktionen

Chemische Reaktionen finden statt,

- weil die Bewegung der Teilchen ständig zu Kollisionen zwischen ihnen führt.
- weil die Bindungen zwischen den Teilchen durch solche Kollisionen gesprengt werden können, und gleichzeitig (auch bei diesen Teilchenzusammenstößen) neue Bindungen zwischen Teilchen hergestellt werden können.

Wichtig dabei ist die Heftigkeit der Zusammenstöße und die „Orientierung“ der Teilchen (= nicht jede Kollision führt also zu einer Reaktion).

3.1. Destillation

Unten im Kolben verdampft das Wasser bei einer Temperatur von 100°C, oben kondensiert es wieder, auch bei 100°C.

3.2. Lösen von Salzen

Durch leichtes Erwärmen lässt sich noch mehr Salz im Wasser auflösen, bei geringem Abkühlen fällt wieder etwas Salz aus. Was geschieht bei einer konstanten Temperatur?

3.3. Kupfersulfat/Kristallwasser

Erhitzt man blaues Kupfersulfat (CuSO₄ · 5 H₂O) so entsteht weißes Kupfersulfat (CuSO₄ · 1/2 H₂O) und Wasser (H₂O). Gibt man zu weißem Kupfersulfat Wasser so lässt sich wieder das blaue Kupfersulfat herstellen.

3.4. Zusammenfassung

Die Richtung in die eine chemische Reaktion verläuft hängt oft von äußeren Einflüssen ab (z. B. Temperatur). Chemische Reaktionen sind keine Einbahnstraßen

3.5. Gleichgewichtsreaktionen:

Eisenrhodanidgleichgewicht

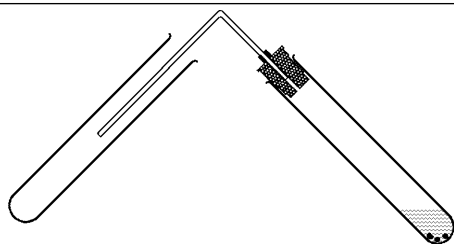
Zu einigen Tropfen frisch hergestellter Eisen(III)-chloridlösung (30 %) gibt man wenige Tropfen Ammoniumrhodanidlösung (10 %) und etwa 5 mL verd. Salzsäure. Die rote Lösung gießt man in 100 mL Wasser. Zu je 10 mL dieser Lösung gibt man wenige Tropfen Eisen(III)-chloridlösung bzw. Ammoniumrhodanidlösung. Dabei beobachtet man die Farbänderung.

Umkehrbare Reaktionen

Versuch 3.1.: Destillation

Aufgaben und Beobachtungen:

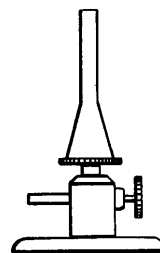
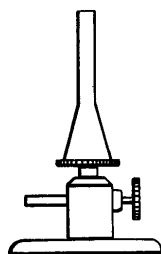
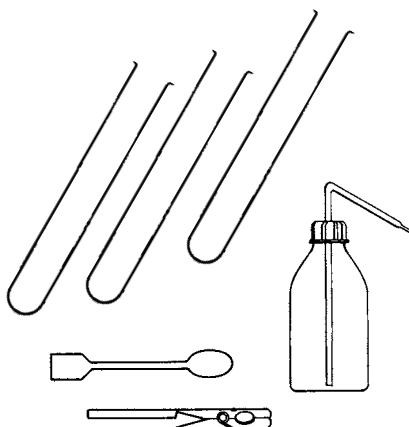
Destilliere Leitungswasser. Bei welcher Temperatur verdampft das Wasser im Kolben? Bei welcher Temperatur kondensiert der Wasserdampf im Kühler?



Versuch 3.2.: Lösen von Salzen

Aufgaben und Beobachtungen:

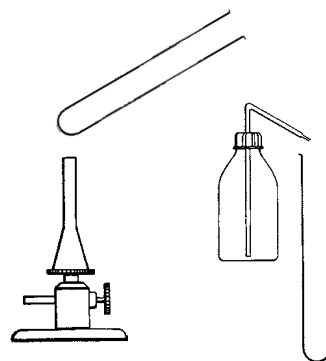
- 1.) Löse von den Salzen Kaliumchlorid (KCl), Kaliumnitrat (KNO_3) und Kaliumalaun ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) in ca. 10 mL kaltem Wasser jeweils so viel, dass eine gesättigte Lösung entsteht.
- 2.) Gib noch einen Spatel des Salzes hinzu. Beobachte!
- 3.) Erwärme vorsichtig mit dem Brenner. Beobachte!
- 4.) Gib in die heiße Lösung wieder so viel Salz, wie sich gerade noch löst.
- 5.) Kühle unter kaltem Wasser. Erwärme wieder. Kühle ab ... Notiere deine Beobachtungen!



Versuch 3.3.: Kupfersulfat

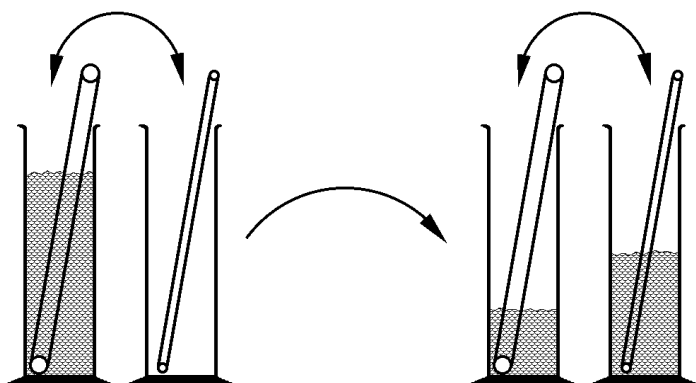
Aufgaben und Beobachtungen:

- 1) Erhitze zwei Spatellöffel Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) kräftig. Notiere deine Beobachtungen!
- 2) Gib zum (erfalteten) Reaktionsprodukt aus Aufgabe 1) oder zu wasserfreiem Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) einige mL Wasser. Notiere deine Beobachtungen!



3.6. Eisenrhodanidgleichgewicht

Zu einigen Tropfen frisch hergestellter Eisen(III)-chloridlösung (30 %) gibt man wenige Tropfen Ammoniumrhodanidlösung (10 %) und etwa 5 mL verd. Salzsäure. Die rote Lösung gießt man in 100 mL Wasser. Zu je 10 mL dieser Lösung gibt man wenige Tropfen Eisen(III)-chloridlösung bzw. Ammoniumrhodanidlösung. Dabei beobachtet man die Farbänderung.



Modellexperiment (4.1.)

Heberversuch:

Mit zwei Glasröhren verschiedenen Durchmessers wird Wasser zwischen den zwei Standzylindern ausgetauscht.

Beobachtung:

Versuchsauswertung

3. Umkehrbare Reaktionen

3.1. Destillation

Unten im Kolben verdampft das Wasser bei einer Temperatur von 100 °C; oben kondensiert es wieder, auch bei 100 °C.

3.2. Lösen von Salzen

Durch leichtes Erwärmen lässt sich noch mehr Salz im Wasser auflösen, bei geringem Abkühlen fällt wieder etwas Salz aus. Was geschieht bei einer konstanten Temperatur?

3.3. Kupfersulfat/Kristallwasser

Erhitzt man blaues Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) so entsteht weißes Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) und Wasser (H_2O). Gibt man zu weißem Kupfersulfat Wasser so lässt sich wieder das blaue Kupfersulfat herstellen.

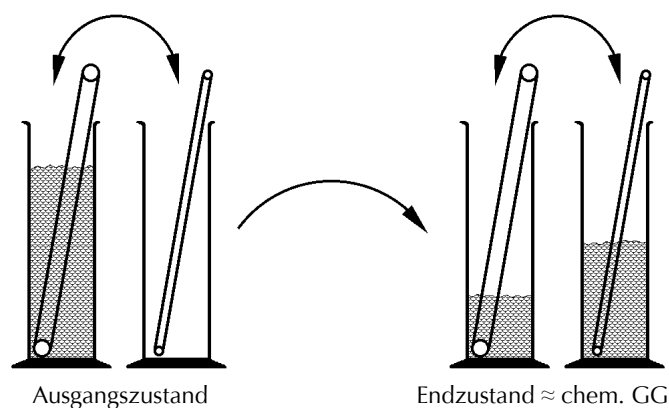
3.4. Zusammenfassung

Die Richtung in die eine chemische Reaktion verläuft, hängt oft von äußeren Einflüssen ab (z. B. Temperatur). Chemische Reaktionen sind keine Einbahnstraßen

4. Modelle von Gleichgewichtssituationen

4.1. Heberversuch

(Modellexperiment zum chemischen Gleichgewicht)



Beobachtung:

Füllhöhe bleibt nach einiger Zeit in beiden Standzylindern konstant, trotzdem findet ein Stofftransport in beide Richtungen statt. (sogenanntes **dynamisches Gleichgewicht**)

Deutung:

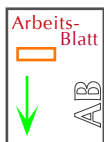
zu Beginn:	Transport ($\longrightarrow$) > Transport ($\longleftarrow$)
am Ende:	Transport ($\longrightarrow$) = Transport ($\longleftarrow$)

Themen/Lernziele:

- Modelle von Gleichgewichtsreaktionen
- Der Holzapfelkrieg / Hinführung zum Massenwirkungsgesetz
- Merkmale des chemischen Gleichgewichts



Heberversuch (arbeitsteilig)



Holzapfelkrieg

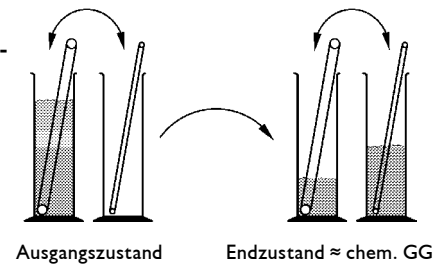


Dickerson/Geis: S. 319ff

4. Modelle von Gleichgewichtssituationen

4.1. Heberversuch

(Modellexperiment zum chemischen Gleichgewicht)



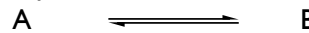
Beobachtung:

Füllhöhe bleibt nach einiger Zeit in beiden Standzylindern konstant, trotzdem findet ein Stofftransport in beide Richtungen statt. (sogenanntes **dynamisches Gleichgewicht**)

Deutung: zu Beginn: Transport ($\rightarrow$) > Transport ($\leftarrow$)
am Ende: Transport ($\rightarrow$) = Transport ($\leftarrow$)

4.2. Holzapfelkrieg

Das Holzapfel-Modell stellt eine Reaktion folgenden Typs dar:



Jeder chemische Prozess ist auf molekularer Ebene reversibel. Wenn A-Moleküle in B-Moleküle umgewandelt werden können, dann müssen auch B-Moleküle in der Lage sein, in A-Moleküle überzugehen, evtl. mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Wenn k_{Hin} und $k_{\text{Rück}}$ die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion sind, dann gilt:

Geschwindigkeit der Hinreaktion =

Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion · Konzentration des Eduktes

$$G_{\text{Hin}} = k_{\text{Hin}} \cdot c_{\text{Ed}}$$

Geschwindigkeit der Rückreaktion =

Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion · Konzentration des Produktes

$$G_{\text{Rück}} = k_{\text{Rück}} \cdot c_{\text{Prod}}$$

Die Molekülkonzentration wird in mol/L gemessen, die Reaktionsgeschwindigkeit in mol/s, die Geschwindigkeitskonstanten erhalten die Einheit L/s.

$$\text{mol/s} = \text{L/s} \cdot \text{mol/L}$$

Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn sich Hin- und Rückreaktion genau die Waage halten:

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} = \frac{c_{\text{Prod}}}{c_{\text{Ed}}}$$

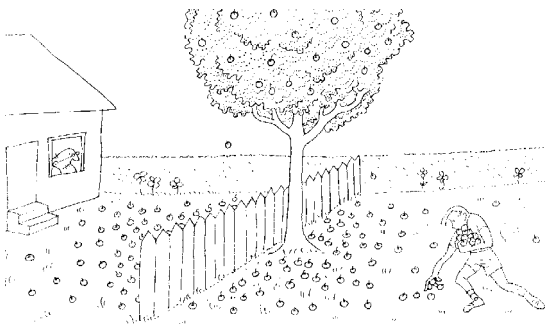
Gleichgewichtskonstante

Geschwindigkeit der Hinreaktion = Geschwindigkeit der Rückreaktion

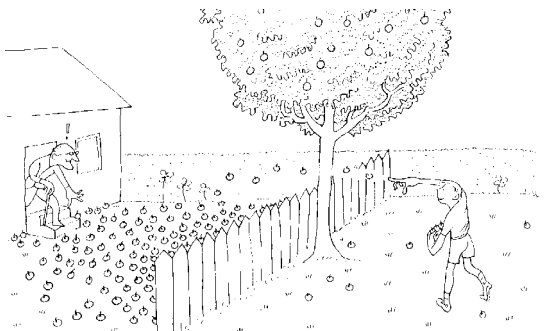
4.3. Merkmale eines chemischen Gleichgewichts

- Im geschlossenen System stellt es sich von beiden Seiten her ein (oft sehr langsam).
- Im Gleichgewicht (Endzustand) erfolgen gleich viele Hin- wie Rückreaktionen pro Zeiteinheit.
- Im Gleichgewicht liegen nicht unbedingt gleich viele Anfangs- wie Endstoffe vor.

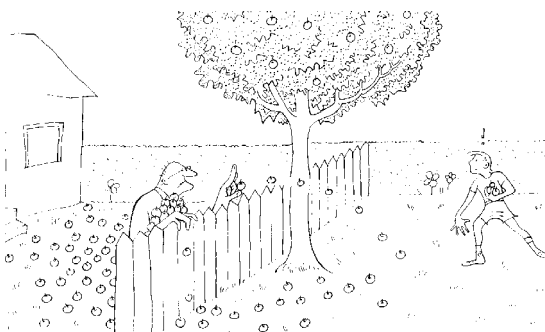
Der Holzapfelkrieg



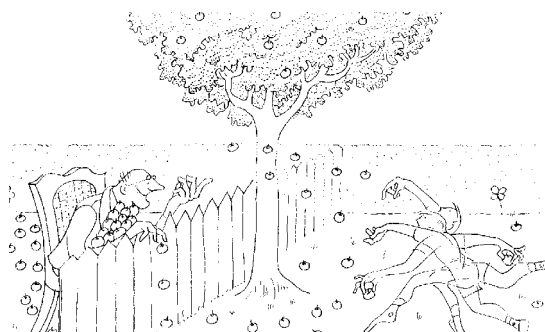
Phase I: Vorbereitung zur Schlacht



Phase II: der Junge geht zum Angriff über



Phase III: Gegenoffensive des Mannes



Phase IV: anfängliches Unentschieden



Phase V: stabiles Gleichgewicht

Der Junge sammelt Holzapfel in seinem Garten.

Er wirft sie über den Zaun in den Garten des alten Mannes. Dieser kommt erbost aus dem Haus.

Der alte Mann sammelt nun auch die Holzapfel auf und beginnt sie zurückzuwerfen. Natürlich ist der Junge viel schneller. Er kann viel mehr Bodenfläche (m^2) in einer bestimmten Zeit (s) von den Holzapfeln reinigen (auflesen und auch hinüberwerfen).

Wie geht der Holzapfelkrieg wohl aus?

Beispiel: Der Junge sei doppelt so schnell wie der Mann. In der Patt-Situation liegen im Garten des Jungen drei Äpfel pro m^2 . Wie groß ist die Apfeldichte auf der Seite des Mannes?

Themen/Lernziele:

- Einflüsse auf die GG-Lage
- Le Chatelier



Diskussion der Versuchsergebnisse

LE CHÂTELIER, HENRY LOUIS (1850–1936)
Professor für Chemie / Paris

BRAUN, XXX (1887/88)

mehr Hausaufgaben → mehr Abschreiben
strenger Lehrer → keine Kurswahl
schwere Arbeit → mehr Lernen

5. Veränderung des chem. Gleichgewichtes

durch äußere Einflüsse

5.1. Temperatur

Versuch: Lösen von KCl

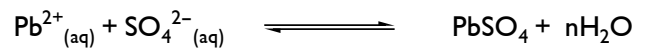
Führt man Energie zu, so wird das GG zu den gelösten Bestandteilen hin verschoben. Kühlt man die Salzlösung ab, so fällt wieder festes Salz aus.



5.2. Konzentration

Versuch: Fällung von Bleisulfat

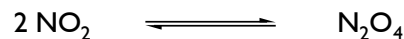
Gibt man in eine gesättigte Bleisulfatlösung einige Tropfen Schwefelsäure so fällt Bleisulfat aus.



5.3. Druck

Versuch: Volumenveränderung bei Stickstoffdioxid

Ein mit 50 mL NO₂ gefüllter Kolbenprober wird komprimiert, nach einer kurzzeitigen Dunkelfärbung hellt sich das Gas wieder auf. Bei einer Dekompression lässt sich genau der gegenteilige Effekt beobachten: Kurzfristige Aufhellung, dann wieder dunkler.



Ergebnis: Die Lage eines chemischen Gleichgewichtes lässt sich durch äußere Einflüsse (T, p, c) verändern.

5.4. Prinzip von LE CHÂTELIER und BRAUN

Übt man auf ein im chemischen Gleichgewicht stehendes System durch Änderung der äußeren Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Druck) einen Zwang aus, so verschiebt sich die Lage des Gleichgewichtes so, dass es dem Zwang auszuweichen scheint, bzw. dass dieser äußere Zwang auf ein Minimum herabgesetzt wird (Prinzip vom kleinsten Zwang / LE CHÂTELIER, 1884).

5.5. Zusammenfassung

Zwang	begünstigt	hemmt
	den Ablauf einer	
Zufuhr	endothermen	exothermen
Wärmeenergie	Reaktion	
Entzug	exothermen	endothermen
Erhöhung	Reaktion, die diesen Stoff verbraucht	Reaktion, die diesen Stoff liefert
Konzentration eines Reaktionspartners		
Erniedrigung	Reaktion, die diesen Stoff liefert	Reaktion, die diesen Stoff verbraucht
Erhöhung	Reaktion mit Volumenverkleinerung	Reaktion mit Volumenvergrößerung
Druck		
Erniedrigung	Reaktion mit Volumenvergrößerung	Reaktion mit Volumenverkleinerung

Chemisches Gleichgewicht / Prinzip von LE CHÂTELIER

Chemisches Gleichgewicht

Jeder chemische Prozess ist auf molekularer Ebene reversibel. Wenn A-Moleküle in B-Moleküle umgewandelt werden können, dann müssen auch B-Moleküle in der Lage sein, in A-Moleküle überzugehen, wenn auch vielleicht mit unterschiedlicher Geschwindigkeit.

Wenn k_{Hin} und $k_{\text{Rück}}$ die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- bzw. Rückreaktion sind, dann gilt:

Geschwindigkeit der Hinreaktion = Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion · Konzentration des Eduktes

$$G_{\text{Hin}} = k_{\text{Hin}} \cdot c_{\text{Ed}}$$

Geschwindigkeit der Rückreaktion = Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion · Konzentration des Produktes

$$G_{\text{Rück}} = k_{\text{Rück}} \cdot c_{\text{Prod}}$$

Die Molekülkonzentration wird in mol/L gemessen, die Reaktionsgeschwindigkeit in mol/s, die Geschwindigkeitskonstanten erhalten die Einheit L/s. $\Rightarrow \text{mol/s} = \text{L/s} \cdot \text{mol/L}$

Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn sich Hin- und Rückreaktion genau die Waage halten:

Geschwindigkeit der Hinreaktion = Geschwindigkeit der Rückreaktion:

$$G_{\text{Hin}} = G_{\text{Rück}} \text{ und } k_{\text{Hin}} \cdot c_{\text{Ed}} = k_{\text{Rück}} \cdot c_{\text{Prod}}$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} = \frac{c_{\text{Prod}}}{c_{\text{Ed}}}$$

Gleichgewichtskonstante

Merkmale eines chemischen Gleichgewichts:

- Im geschlossenen System stellt es sich von beiden Seiten her ein (oft sehr langsam).
- Im Gleichgewicht (Endzustand) erfolgen gleich viele Hin- wie Rückreaktionen pro Zeiteinheit.
- Im Gleichgewicht liegen nicht unbedingt gleich viele Anfangs- wie Endstoffe vor.

Prinzip von LE CHÂTELIER und BRAUN

Übt man auf ein im chemischen Gleichgewicht stehendes System durch Änderung der äußeren Bedingungen (Konzentration, Temperatur, Druck) einen Zwang aus, so verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts so, dass es dem Zwang auszuweichen scheint, bzw. dass dieser äußere Zwang auf ein Minimum herabgesetzt wird (Prinzip vom kleinsten Zwang / LE CHÂTELIER, BRAUN 1884–88).

Zwang		begünstigt	den Ablauf einer	hemmt
Wärmeenergie	Zufuhr	endothermen	Reaktion	exothermen
	Entzug	exothermen		endothermen
Konzentration eines Reaktionspartners	Erhöhung	Reaktion, die diesen Stoff verbraucht		Reaktion, die diesen Stoff liefert
	Erniedrigung	Reaktion, die diesen Stoff liefert		Reaktion, die diesen Stoff verbraucht
Druck	Erhöhung	Reaktion mit Volumenverkleinerung		Reaktion mit Volumenvergrößerung
	Erniedrigung	Reaktion mit Volumenvergrößerung		Reaktion mit Volumenverkleinerung



Henry Louis Le Châtelier



Ferdinand Braun

Themen/Lernziele:

- Massenwirkungsgesetz
- (abhängig von T und p)



vgl. Holzapfelkrieg

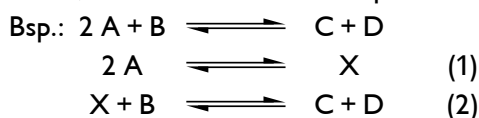


Wie sieht es bei Reaktionen folgenden Typs aus?

A und B seien ein und der selbe Stoff

farbig

Diese Ableitung gilt streng genommen nur für Elementarreaktionen!! Das MWG gilt trotzdem immer, da sich die einzelnen GG-Konst. multiplizieren lassen, dann fallen die Zwischenprodukte raus.



MWG:

$$K_{eq(1)} = \frac{c(X)}{c^2(A)} \quad K_{eq(2)} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(X) \cdot c(B)}$$

$$K_{eq} = K_{eq(1)} \cdot K_{eq(2)} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c^2(A) \cdot c(B)}$$

6. Das Massenwirkungsgesetz

$$\begin{aligned} G_{Hin} &= k_{Hin} \cdot c_{Ed} \\ G_{Rück} &= k_{Rück} \cdot c_{Prod} \end{aligned}$$



Verdopplung der Konzentration von A

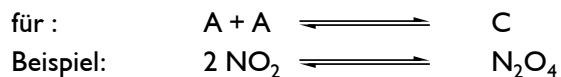
=> Verdopplung von G_{Hin}

Verdopplung der Konzentration von B

=> Verdopplung von G_{Hin}

$$\Rightarrow G_{Hin} = k_{Hin} \cdot c_A \cdot c_B$$

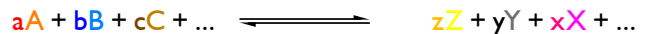
$$K_{eq} = \frac{k_{Hin}}{k_{Rück}} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$



$$K_{eq} = \frac{c(N_2O_4)}{c^2(NO_2)}$$

oder allgemein:

für die Reaktion:



gilt die Gleichgewichtskonstante:

$$K_{eq} = \frac{c^z(Z) \cdot c^y(Y) \cdot c^x(X) \cdot \dots}{c^a(A) \cdot c^b(B) \cdot c^c(C) \cdot \dots}$$

Bei jedem im Gleichgewicht befindlichen, umkehrbaren chemischen Vorgang ist der Quotient aus dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der entstehenden Stoffe und dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der Ausgangsstoffe bei gleichbleibender Temperatur konstant.

Massenwirkungsgesetz, MWG, von GULDBERG und WAAGE (1867).



Das Massenwirkungsgesetz

Bei jedem im Gleichgewicht befindlichen, umkehrbaren chemischen Vorgang ist der Quotient aus dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der entstehenden Stoffe und dem Produkt der Gleichgewichtskonzentrationen der Ausgangsstoffe bei gleichbleibender Temperatur konstant.

Massenwirkungsgesetz, MWG, von GULDBERG und WAAGE (1867).

Für die Reaktion: $A + B \rightleftharpoons C + D$

gilt:

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

- Bei konstanter Temperatur hat K_{eq} für jede Reaktion einen ganz bestimmten Wert; K_{eq} ist temperaturabhängig.
- Ändert man die Konzentration eines der beteiligten Stoffe, so stellen sich alle Konzentrationen stets so ein, dass K_{eq} seinen Wert behält.
- Wenn mehrere Teilchen derselben Art oder mehr als zwei verschiedene Stoffe an der chemischen Umsetzung beteiligt sind, so muss natürlich in der Gleichgewichtsbedingung für jedes einzelne Teilchen die Gleichgewichtskonzentration eingesetzt werden. Stöchiometrische Faktoren der Reaktionsschemata erscheinen daher im MWG als Exponenten der Konzentrationen.
- Die entwickelte Gleichung (= das MWG) gilt nur für homogene Systeme, d.h. für Gasgemische oder für Umsetzungen, die sich in Lösung abspielen.
- Die Gleichgewichtskonzentration der Produkte stehen im Zähler und die der Edukte im Nenner. Das Reaktionsschema wird vereinbarungsgemäß meist so formuliert, dass die Hinreaktion exotherm verläuft.

Für die exotherme Reaktion $aA + bB + cC + \dots \rightleftharpoons zZ + yY + xX + \dots$

gilt also:

$$K_{\text{eq}} = \frac{c^z(Z) \cdot c^y(Y) \cdot c^x(X) \cdot \dots}{c^a(A) \cdot c^b(B) \cdot c^c(C) \cdot \dots}$$

Themen/Lernziele:

- Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes
- Rechenübungen dazu

Diese Stunde ist sicherlich sehr schwierig (viel Mathe), den SchülerInnen soll (ohne Druck) gezeigt werden, welche Möglichkeiten das MWG bietet. Mit dieser Stunde soll auch deutlich gemacht werden, dass sich ein Profulfach von den Inhalten doch deutlich vom Basisfach abhebt! In der Klausur werden solche Schwierigkeiten nicht vorkommen!

7. Übungen zum Massenwirkungsgesetz

7.1. Aufstellen des MWG

Für folgende Reaktionen soll das MWG aufgestellt werden:

- Synthese von Iodwasserstoff aus den Elementen
- Synthese von Wasser aus den Elementen
- Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff

7.2. Das Iodwasserstoff-GG

- Für das Iodwasserstoff-Gleichgewicht sind bei 425°C in zwei verschiedenen Versuchen folgende Konzentrationen gemessen worden:

$c(\text{H}_2)$ [mol/L]	$c(\text{I}_2)$ [mol/L]	$c(\text{HI})$ [mol/L]
$1,8313 \cdot 10^{-3}$	$3,1291 \cdot 10^{-3}$	$17,671 \cdot 10^{-3}$
$0,4789 \cdot 10^{-3}$	$0,4789 \cdot 10^{-3}$	$3,531 \cdot 10^{-3}$

Die Gleichgewichtskonstante K soll berechnet werden!

- Mit Hilfe des MWGs soll erklärt werden, wieso das Iodwasserstoff-Gleichgewicht nicht durch Druckänderung beeinflusst werden kann.

7.3. Das Estergleichgewicht

Die Bildung von Essigsäureethylester aus Ethanol und Essigsäure ist eine exotherme Reaktion. $K = 4$ (bei 25°C).

- Stelle das Reaktionsschema auf.
- Berechne die Molzahlen für alle an der Reaktion beteiligten Stoffe, wenn genau 1 mol Essigsäure mit 1 mol Ethanol in 1 L eines geeigneten Lösungsmittels zur Reaktion gebracht werden.
- Wie ändert sich der Wert der Gleichgewichtskonstanten, wenn die Temperatur erhöht wird?

Themen/Lernziele:

- Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes
- Lösungen dazu

7.1. Aufstellen des MWG

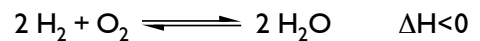
Synthese von Iodwasserstoff aus den Elementen:



MWG:

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

Synthese von Wasser aus den Elementen:

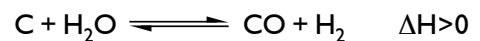


MWG:

$$K_{\text{eq}} = \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$$

Achtung: C ist ein Feststoff!
 $c(\text{C})$ wird als 1 angenommen,
bzw. weggelassen!

Reaktion von Kohlenstoff mit Wasser unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff:



MWG:

$$K_{\text{eq}} = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{C}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

7.2. Das Iodwasserstoff-Gleichgewicht

7.2. Das Estergleichgewicht

Themen/Lernziele:

- MWG u. technische Verfahren
- HABER-BOSCH-Verfahren und Kontaktverfahren



was ist mit:
Temperatur
Druck
Konzentration
Katalysator

Überlege, unter welchen Bedingungen Ammoniak sinnvollerweise hergestellt werden kann!

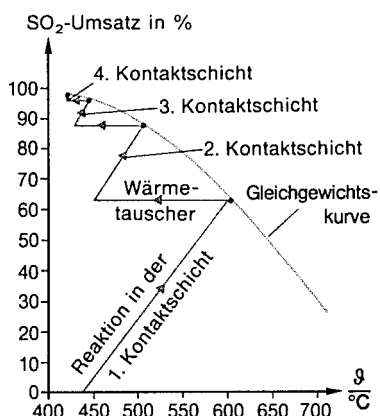
erst dann



Weltjahresproduktion: 150 Mio t.



Folie



8. Beispiele aus der Technik

8.1. Die Ammoniak-Synthese (HABER-BOSCH-Verfahren)



Massenwirkungsgesetz (MWG):

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

Folie

Gleichgewichtskonstante K bei verschiedenen Temperaturen:

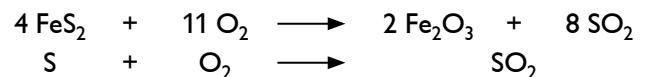
Temperatur (°C)	K
25	$4,02 \cdot 10^8$
184	$6,00 \cdot 10^2$
727	$2,04 \cdot 10^{-4}$

8.2. Schwefelsäure-Herstellung (Kontaktverfahren)

Schwefelsäureproduktion 1985 in der BRD ca. 5 Millionen Tonnen. Verwendung in Bleiakkumulatoren, zur Herstellung von Düngemitteln, Tensiden, Farbstoffen (Titandioxid) und Medikamenten.

Die SO₂-Synthese:

Aus Pyrit (FeS₂) schwefelhaltigen Kupfer oder Bleierzen, meist aus elementarem Schwefel:



Kontaktverfahren; SO₂/SO₃-Gleichgewicht:



SO₂ wird mit O₂ an mehreren Katalysatorböden („Kontakten“) zur Reaktion vorbeigeleitet.

Dabei bildet sich SO₃, allerdings nicht zu 100% (Reaktionswärme hemmt die Reaktion). Zwischen den einzelnen Kontaktschichten erfolgt Abkühlung.

Dann wird das SO₃ herausgelöst ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$).

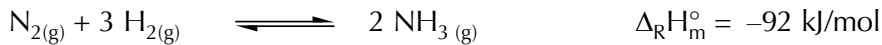
Zur weitergehenden Umsetzung das ganze nochmal (Doppelkontaktverfahren).

Das HABER-BOSCH-Verfahren

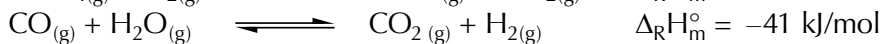
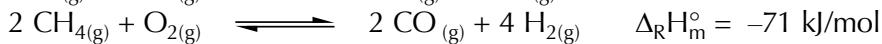
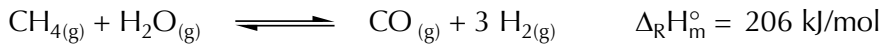
9. Beispiele aus der Technik

9.1. Ammoniak-Synthese (Das HABER-BOSCH-Verfahren):

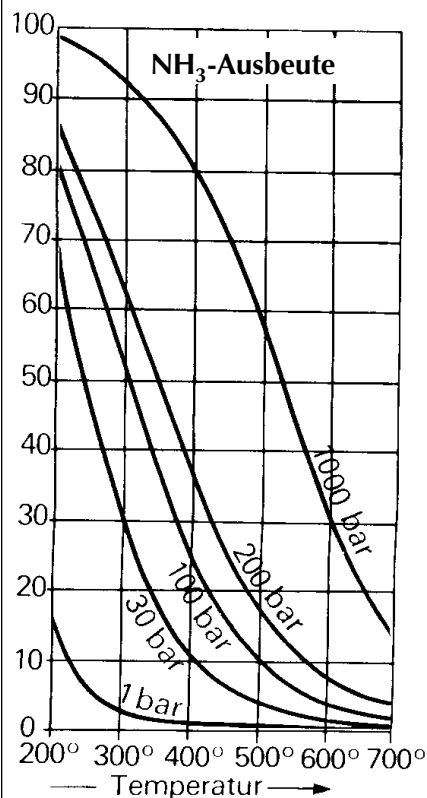
Jährlich werden weltweit ca. 150 Millionen Tonnen Ammoniak hergestellt. Alleine auf die *Ammoniak-Synthese* entfallen 3% des Weltenergieverbrauchs. Ammoniak ist eine der wichtigsten Grundchemikalien.



Herstellung der Ausgangsstoffe:



Abhängigkeit der NH_3 -Synthese von Druck und Temperatur



Gleichgewichtskonstante K bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur (°C)	K
25	$4,02 \cdot 10^8$
184	$6,00 \cdot 10^2$
727	$2,04 \cdot 10^{-4}$

Die großtechnische Ammoniaksynthese

Die grundlegenden Forschungsarbeiten für die Synthese von Ammoniak aus den Elementen lieferte FRITZ HABER, die Übertragung in den großtechnischen Maßstab gelang CARL BOSCH.

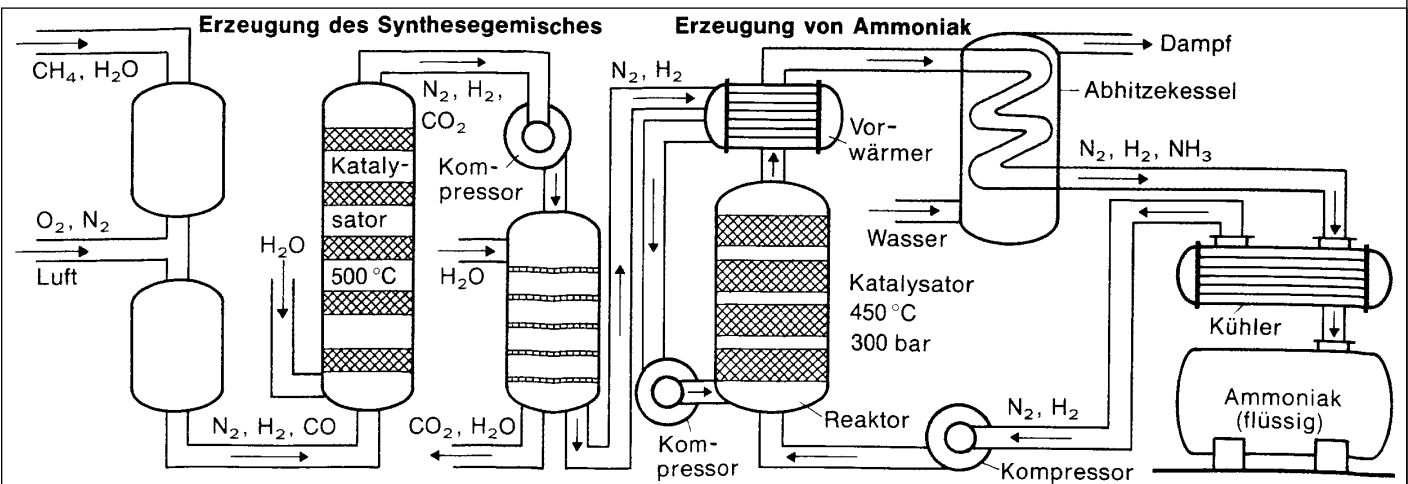
1913 konnte die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (BASF) die erste großtechnische Ammoniaksynthese nach dem HABER-BOSCH-Verfahren mit einer Tageskapazität von 30 Tonnen Ammoniak in Betrieb nehmen. Heute produzieren moderne Anlagen über 1500 Tonnen Ammoniak am Tag.

Nach dem Prinzip von LE CHATELIER ergibt sich im Gleichgewicht ein hoher Anteil an Ammoniak, wenn der Druck hoch und die Temperatur niedrig ist. Die für ein wirtschaftliches Verfahren erforderliche Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich aber auch beim Einsatz guter Katalysatoren nur bei höheren Temperaturen erreichen. Man arbeitet heute meist bei Temperaturen um 450 °C und bei Drücken von 230 bis 330 bar.

Die Synthese findet in einem Kreislaufprozess statt, bei dem das gebildete Ammoniak laufend durch Verflüssigung aus dem Gasgemisch entfernt wird. Das nicht umgesetzte Synthesegas wird wieder dem gleichen Reaktor zugeführt.

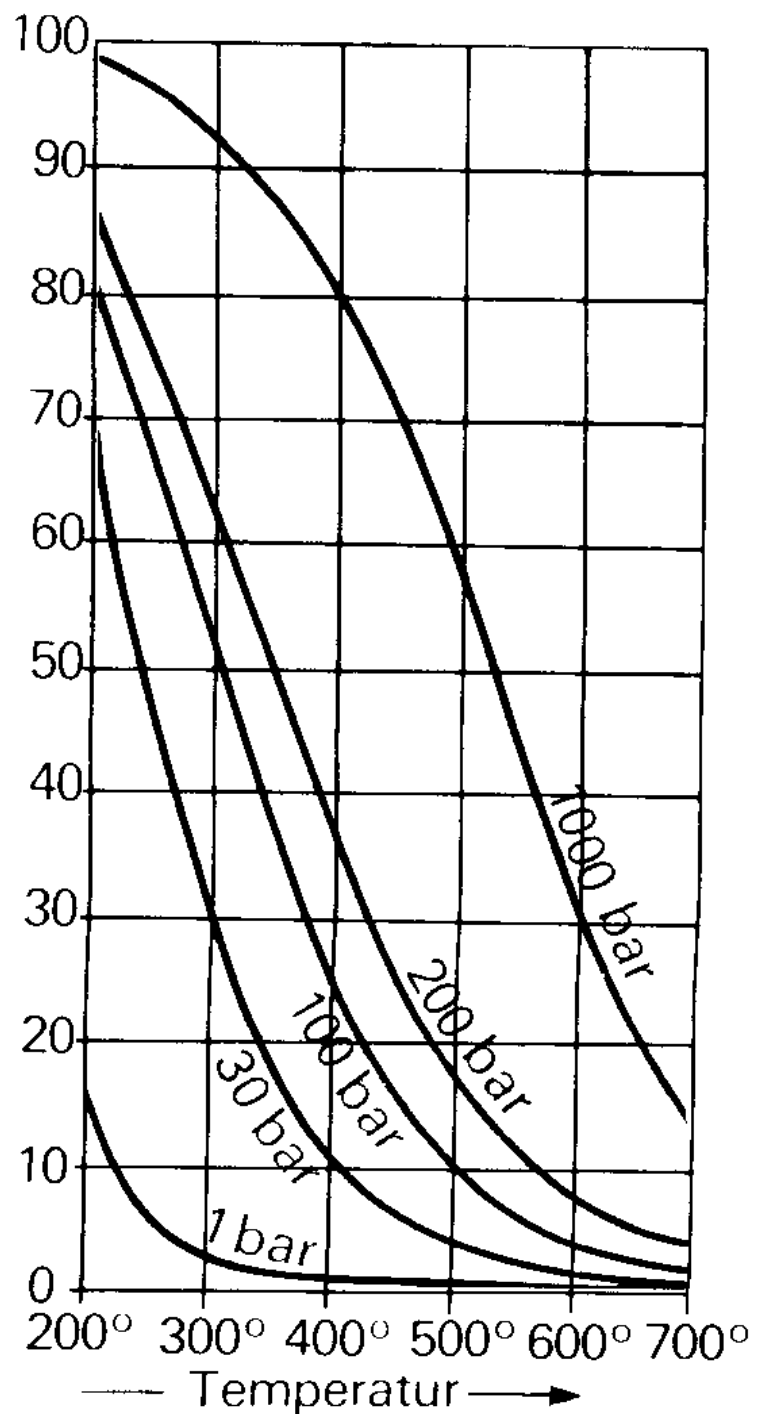
Verwendung von Ammoniak

Ammoniak	Salpetersäure
Düngemittel	Schädlingsbekämpfungsm.
Fasern, Kunststoffe	Synth. Fasern, Kunststoffe
Kältemittel	Klebstoffe
Ammoniumsalze	Filme
Kunststoffe	Metallbearbeitung
Kunstseide	Arzneimittel
Soda	Farbstoffe
Farbstoffe	Lackkunstharze
Unkrautbekämpfungsmittel	Nitrate
	Düngemittel
	Sprengstoffe
	Raketenantriebsstoffe
	Nitrocellulose
	Nitrolacke
Harnstoff	
knitterfreie Textilien	
nassfestes Papier	
Erdölverarbeitung	
Kunst- u. Schaumstoffe	
Futter- u. Düngemittel	



Gleichgewichtskonstante K bei verschiedenen Temperaturen:

Temperatur (°C)	K
25	$4,02 \cdot 10^8$
184	$6,00 \cdot 10^2$
727	$2,04 \cdot 10^{-4}$



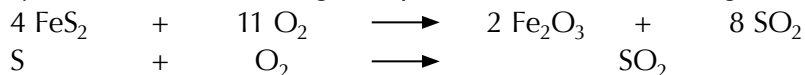
Schwefelsäure-Herstellung

9.2. Schwefelsäure-Herstellung

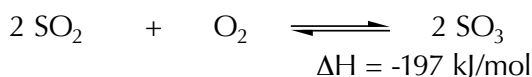
Schwefelsäureproduktion 1985 in der BRD ca. 4,2 Millionen Tonnen. Verwendung in Bleiakkumulatoren, zur Herstellung von Düngemitteln, Tensiden, Farbstoffen (Titandioxid) und Medikamenten.

Die SO₂-Synthese:

Aus Pyrit (FeS₂), schwefelhaltigen Kupfer- oder Bleierz; häufig auch aus elementarem Schwefel:



Kontaktverfahren; SO₂/SO₃-Gleichgewicht:

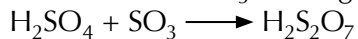


SO₂ wird mit O₂ an mehreren Katalysatorböden („Kontakte“) zur Reaktion vorbeigeleitet.

Dabei bildet sich SO₃, allerdings nicht zu 100%. Diese Reaktion ist stark exotherm, die Reaktionswärme hemmt die Reaktion (vgl. Prinzip von LE CHATELIER).

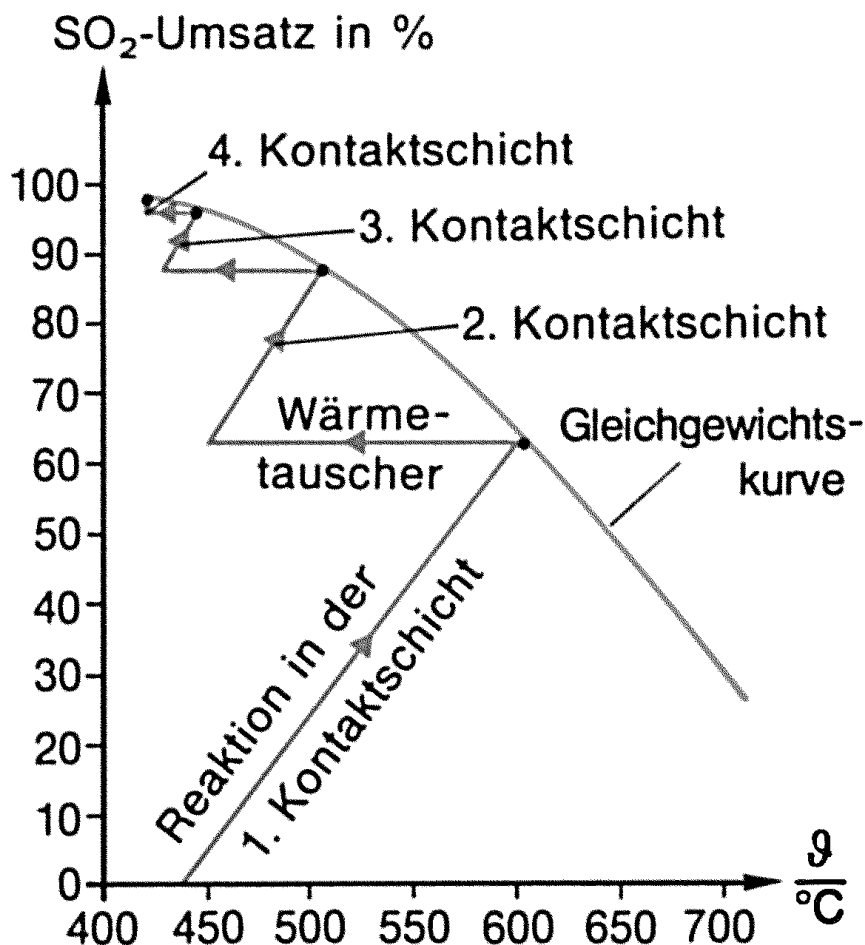
Zwischen den einzelnen Kontaktschichten erfolgt Abkühlung in einem Wärmetauscher.

Dann wird das SO₃ herausgelöst:



Da sich SO₃ nicht besonders gut in Wasser löst, benutzt man konz. Schwefelsäure (wird danach wieder mit Wasser verdünnt).

Zur weitergehenden Umsetzung leitet man das unreaktierte SO₂ nochmal über weitere Katalysatorböden (Doppelkontaktverfahren).



Technische Herstellung von Schwefelsäure

