

**Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht - Gesetzmäßigkeiten für den Ablauf  
chemischer Reaktionen**  
von Werner Schötschel

**Inhaltsverzeichnis**

	<u>Seite</u>
1 Die Reaktionsgeschwindigkeit	1
1.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	1
1.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Stoffe	2
1.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Phasengrenz- fläche	2
1.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration	2
1.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur	4
1.6 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Katalysatoren	6
2 Das chemische Gleichgewicht	9
Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht	21
Anhang Erläuterung des Begriffes „Reaktionsweg“	1A

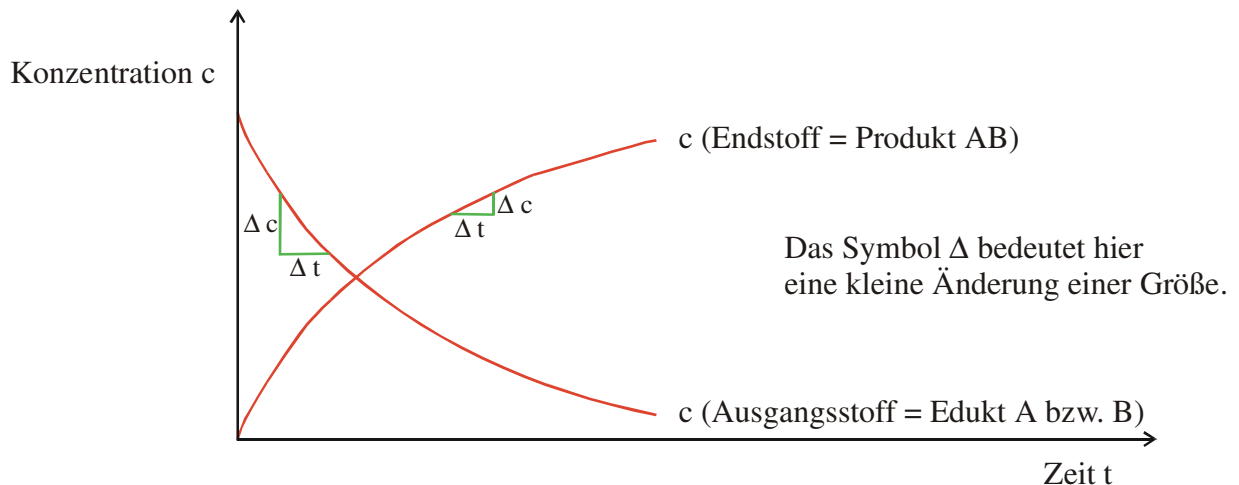
# Gesetzmäßigkeiten für den Ablauf chemischer Reaktionen

von Werner Schötschel

## 1 Die Reaktionsgeschwindigkeit

### 1.1 Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Vorbemerkung (zur Wiederholung): Unter einer Phase versteht man eine homogene (d.h. einheitlich beschaffene) gasförmige oder flüssige oder feste Stoffportion.



Schematische Darstellung der Konzentrationsänderungen während einer hypothetischen Reaktion, bei der sich 2 Stoffe A und B vollständig zu dem Stoff AB verbinden ( $A + B \longrightarrow AB$ )

Die Reaktionsgeschwindigkeit (Reaktionsrate)  $r$  ist der Quotient aus der bei einer chemischen Reaktion in einem Zeitintervall  $\Delta t$  erfolgenden Konzentrationsänderung  $\Delta c$  eines Reaktionspartners und dem Zeitintervall  $\Delta t$ .

$$r = \frac{\Delta c(\text{Produkt})}{\Delta t} \quad \text{bzw.} \quad r = \frac{-\Delta c(\text{Edukt})}{\Delta t}$$

übliche Einheit:  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

#### Anmerkungen:

- 1.) Die Reaktionsgeschwindigkeit für das Zeitintervall  $\Delta t$  ist eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit. Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$  ergibt sich aus dem Grenzwert des Quotienten  $\Delta c : \Delta t$  beim Grenzübergang  $\Delta t \rightarrow 0$ .
- 2.) Die Konzentrationsänderung eines Reaktionspartners ist nicht konstant und kann daher z.B. nicht aus der Anfangskonzentration und der Reaktionsdauer bestimmt werden.
- 3.) Die direkte Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsänderung eines reagierenden Stoffes ohne Störung des Reaktionssystems stößt häufig auf experimentelle Schwierigkeiten. Man verfolgt dann die Änderung anderer physikalischer Größen (z.B. Druck, elektrische Leitfähigkeit, Lichtabsorption), die mit der Konzentration in Beziehung stehen.

## 1.2 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Stoffe

Versuch: Zu gleich großen, blank geschmirgelten Streifen der Metalle Zink bzw. Magnesium wird jeweils die gleiche Menge Salzsäure (konz. Salzsäure im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser verdünnt) gegeben.

Beobachtung: Das Magnesium bewirkt eine heftigere Gasentwicklung als das Zink.

Ergebnis: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist reaktionsspezifisch, d.h. sie ist von der Art der reagierenden Stoffe abhängig.

## 1.3 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Phasengrenzfläche

Versuch: In 2 Reagenzgläser werden gleiche Massen Zink in Form von Granalien bzw. als Pulver gegeben und jeweils das gleiche Volumen Salzsäure (konz. Salzsäure im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser verdünnt) hinzugefügt.

Beobachtung: Die Gasentwicklung ist bei Verwendung des Zinkpulvers heftiger.

Hinweis: Bei Verwendung von sehr feinem Metallpulver verläuft die Reaktion bisweilen langsamer als erwartet, da die staubfeinen Metallkörnchen in der Flüssigkeit verklumpen, wodurch die Oberfläche verkleinert wird.

Ergebnis: Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst bei heterogenen Systemen mit der Phasengrenzfläche, d.h. mit der Oberfläche, an der die Reaktionspartner miteinander in Berührung kommen.

## 1.4 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

Landolt-Zeitversuch (H. Landolt, 1886):

### Lösung A:

1 l Aqua purif.  
1,16 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> wasserfrei  
10 ml Ethanol  
4 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### Lösung B:

100 ml Aqua purif.  
5 g Stärke  
(kurz aufgekocht)

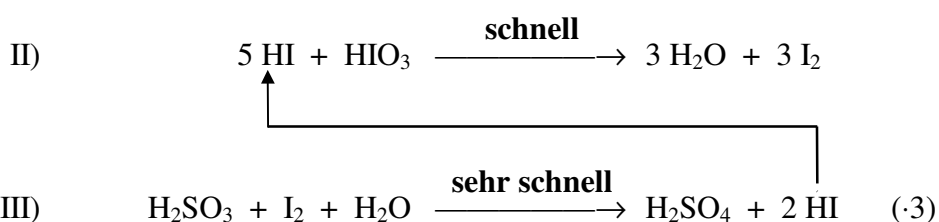
### Lösung C:

1 l Aqua purif.  
4,25 g KIO<sub>3</sub>

Vorversuch: In ein Becherglas gibt man etwa 100 ml Lösung A + 5 ml Lösung B und anschließend etwa 40 ml Lösung C (verdünnt mit 60 ml Aqua purificata).

Beobachtung: Nach einigen Sekunden tritt „schlagartig“ Blaufärbung auf.

Erklärung: H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, HIO<sub>3</sub>, Stärke



Zu einer erheblichen Iodausscheidung (und dadurch Blaufärbung der Stärke!) kommt es erst, wenn alle Schweflige Säure verbraucht ist und ein Verbrauch des bei II) freiwerdenden Iods durch die Reaktion III) nicht mehr stattfinden kann. Die Gesamtgeschwindigkeit der gekoppelten Reaktionen wird durch denjenigen Teilprozess bestimmt, der am langsamsten verläuft (I).

Versuche: Bei jedem der 3 Versuche werden die vorgesehenen Volumina A + B in ein Becherglas (600 ml) gegeben und aus einem anderen Becherglas (250 ml) die Volumina C + D in einem Guss hinzugefügt. Man verwendet einen Magnetrührer und stoppt die Zeit von der Zugabe der Lösung C bis zum Eintritt der Blaufärbung. (Die Verdünnung der Lösung C durch Zugabe von 100 ml Wasser bei Versuch 1 - und dann natürlich ebenso bei den Versuchen 2 und 3 - dient dazu, sinnvolle Messzeiten zu erhalten!)

Nr.	Sulfit ml von A	Stärke ml von B	Iodat ml von C	Wasser ml von D	Σ	Konz. des Iodats	Reaktionsdauer
1	100	5	100	100	305	x	z.B. 6 s
2	100	5	50	150	305	x/2	12 s
3	100	5	25	175	305	x/4	24 s

Ergebnis: Die Reaktionsdauer ist umgekehrt proportional der Konzentration der Iodationen.

Hinweis: Eine Änderung der Sulfitkonzentration bei konstanter Iodatkonzentration empfiehlt sich nicht, weil bei der Schwefligen Säure durch eine Verdünnung die Stabilität beeinflusst wird.

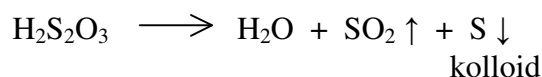
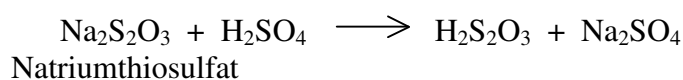
Beachte: Der Landolt-Zeitversuch gestattet lediglich die Bestimmung der Reaktionsdauer (Zeit vom Anfang bis zum Ende der Reaktion). Über den zeitlichen Verlauf der Teilreaktionen gibt die Reaktionsdauer keine Auskunft, d.h. der zeitliche Ablauf entzieht sich der Beobachtung mit schulischen Mitteln. Dennoch zeigt der Landolt-Zeitversuch eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der beteiligten Stoffe auf!

Merke:

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Konzentration der Reaktionspartner zu. Wie in Kapitel 2 gezeigt wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional dem Produkt der Konzentrationen der reagierenden Stoffe:

$$r = k \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot c_3 \cdot \dots \cdot c_n$$

weiterer Zeitversuch:



Anmerkung:

Bei Reaktionen von Gasen ist eine Änderung des Druckes gleichbedeutend mit einer Konzentrationsänderung. Der Partialdruck eines an der Reaktion beteiligten Gases entspricht seiner Konzentration. Somit kann man bei Reaktionen von Gasen für die Reaktionsgeschwindigkeit schreiben:

$$r = k' \cdot p_1 \cdot p_2 \cdot p_3 \cdot \dots \cdot p_n$$

Unter dem Partialdruck  $p_i$  versteht man den Druck der Komponente  $i$  einer Gasmischung, den diese ausüben würde, befände sie sich allein in demselben Behälter wie die Gasmischung.

Merke:

Der Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  einer Gasmischung ist gleich der Summe der Partialdrücke  $p_i$  ihrer Komponenten (Dalton-Partialdruckgesetz, 1801):

$$p_{\text{ges}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

Für Gasgemische ist das Verhältnis des Partialdrucks  $p_i$  einer Komponente zum Gesamtdruck  $p_{\text{ges}}$  der Mischung gleich dem Stoffmengenanteil und gleich dem Volumenanteil!

$$\frac{p_i}{p_{\text{ges}}} = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} = \frac{V_i}{V_{\text{ges}}}$$

$p_i$ : Partialdruck der Komponente  $i$

$p_{\text{ges}}$ : Gesamtdruck der Gasmischung

$n_i$ : Stoffmenge der Komponente  $i$

$n_{\text{ges}}$ : Gesamtstoffmenge der Gasmischung

$V_i$ : Volumen, das die Komponente  $i$  allein bei der vorliegenden Temperatur und dem vorliegenden Druck einnehmen würde

$V_{\text{ges}}$ : Gesamtvolumen der Gasmischung

## 1.5 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur

Versuch: In 2 Reagenzgläser wird zu je einer Zink-Granalie die gleiche Menge kalter bzw. heißer verdünnter Salzsäure gegeben.

Beobachtung: Bei Verwendung der heißen Salzsäure erfolgt eine heftigere Gasentwicklung.

Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel; van't Hoff):

Bei den meisten chemischen Reaktionen bewirkt eine Temperaturerhöhung um jeweils 10 K annähernd eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit.

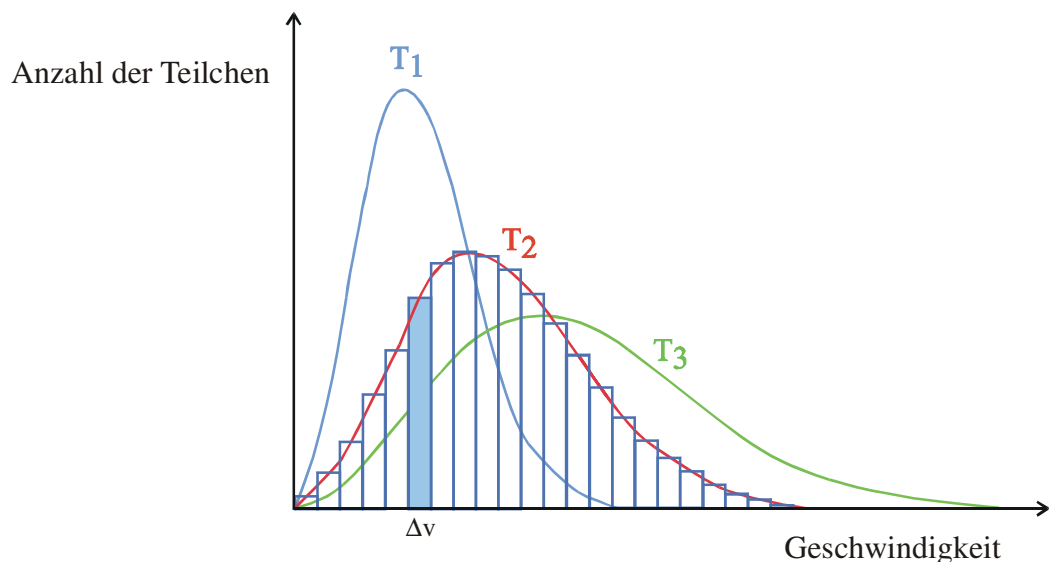
Erklärung: Stoffe können nur dann miteinander reagieren, wenn ihre Teilchen zusammenstoßen. (Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deshalb auch umso größer, je größer die Teilchenanzahl in einem Volumen, d.h. je größer die Konzentration bzw. der Druck ist.)

Es liegt nun die Vermutung nahe, dass die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Temperatur darauf zurückzuführen ist, dass als Folge der rascheren Teilchenbewegung Zusammenstöße zwischen verschiedenartigen Teilchen häufiger sind. Berechnungen der durchschnittlichen Stoßzahl ergeben aber, dass diese bereits bei Raumtemperatur so hoch ist, dass alle Reaktionen nahezu momentan ablaufen müssten, wenn jeder Zusammenstoß wirksam wäre.

Ein Zusammenstoß ist aber nur dann „wirksam“, wenn

- die Teilchen (z.B. ein  $H_2$ -Molekül und ein  $I_2$ -Molekül) in der richtigen räumlichen Orientierung aufeinandertreffen;
- der Zusammenstoß der Teilchen genügend „heftig“ ist, die Teilchen also für die Reaktion eine bestimmte Mindestenergie überschreiten.

Geschwindigkeitsverteilung (Maxwell, 1859 und Boltzmann) von Gasteilchen bei drei Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  ( $T_3 > T_2 > T_1$ ):



- Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich das Verteilungsmaximum zu höherer Geschwindigkeit.
- Dem Maximum einer Verteilungskurve entspricht die am häufigsten vorkommende (= wahrscheinlichste) Geschwindigkeit.
- Je höher die Temperatur ist, desto gleichmäßiger verteilen sich die Teilchen auf alle Geschwindigkeiten.

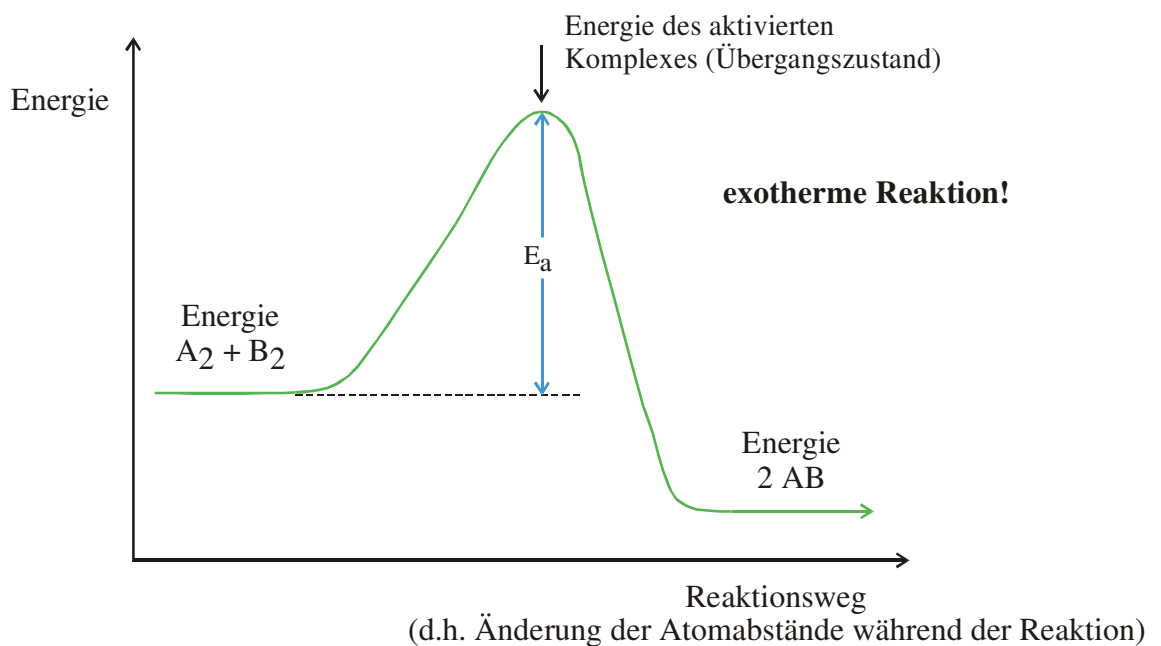
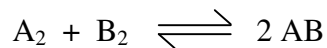
Bei höherer Temperatur besitzt ein größerer Anteil der Teilchen die für eine bestimmte Reaktion nötige Mindestenergie, so dass sich in einem bestimmten Zeitintervall mehr Teilchen umsetzen können und die betreffende Reaktion mit größerer Geschwindigkeit abläuft.

Oft muss einem chemischen System durch Erwärmung, Bestrahlung oder durch elektrische Funken Energie zugeführt werden, damit eine merkliche Reaktion eintritt.

Merke:

Die Energie, die einem chemischen System mindestens zugeführt werden muss, damit eine bestimmte chemische Reaktion in Gang kommt, bezeichnet man als Aktivierungsenergie.

Energiediagramm (Reaktionsdiagramm):



**Zur Theorie der Aktivierungsenergie und zur Erläuterung des Begriffs „Reaktionsweg“  
siehe die Anhangsseiten 1A bis 4A!**

### 1.6 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Katalysatoren

Viele chemische Reaktionen verlaufen trotz großer Phasengrenzfläche und hoher Konzentration der beteiligten Stoffe und trotz hoher Temperatur immer noch so langsam, dass sie praktisch bedeutungslos sind. Durch die Anwendung von Katalysatoren kann in solchen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden.

Merke:

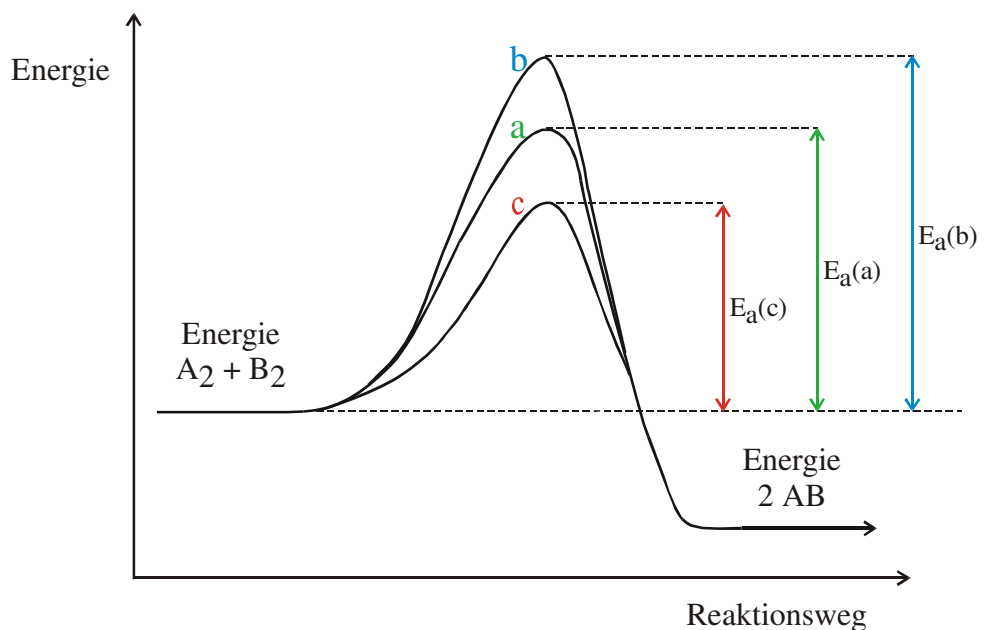
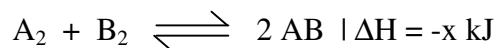
Ein Katalysator [katalyein, gr. = losbinden, aufheben] ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, ohne im Endergebnis selbst dabei verbraucht zu werden.

Versuch: Bringt man Eisenwolle in verdünnte Schwefelsäure, so entwickelt sich Wasserstoff. Setzt man jedoch der Schwefelsäure zuvor Kaliumiodid-Lösung hinzu, so unterbleibt die Wasserstoffentwicklung.

Erklärung: Außer den beschleunigenden (positiven) Katalysatoren gibt es auch verzögernde (negative) Katalysatoren = Inhibitoren [inhibere, lat. = hindern].

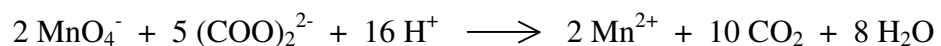
Beispiele für die Anwendung von Inhibitoren in der Technik sind die Antiklopfmittel im Benzin und die Antioxidantien (z.B. zur Verhinderung der Autoxidation von Benzaldehyd zu Benzoesäure durch Zusatz kleiner Mengen oxidierbarer Substanzen, z.B. von Alkoholen).

Energiediagramme:



- a) nicht katalysierte exotherme Reaktion
- b) Anwendung eines negativen Katalysators (Inhibitors)
- c) Anwendung eines positiven Katalysators

Versuch: Eine Kaliumpermanganat-Lösung wird durch Ammoniummethandioat (= Ammoniumoxalat) in saurer Lösung entfärbt:



Bei erneuter Zugabe von Kaliumpermanganat-Lösung erfolgt die Entfärbung rascher. Gibt man in die Ammoniummethandioat-Lösung bereits zu Beginn des Versuchs einige Tropfen einer Lösung von  $\text{MnCl}_2$  oder  $\text{MnSO}_4$ , so werden bereits die ersten Tropfen der zugesetzten Kaliumpermanganat-Lösung rasch entfärbt.

Merke:

Unter Autokatalyse [autos, gr. = selbst] versteht man die Katalyse einer chemischen Reaktion durch ein Reaktionsprodukt.

homogene Katalyse	heterogene Katalyse = Kontaktkatalyse
Reagierende Stoffe und Katalysatoren bilden eine einzige Phase (Lösungs- oder Gasphase).	Gas- oder Lösungsreaktionen werden durch feste Katalysatoren beeinflusst.
<p><u>Beispiele:</u></p> <p>1.) Übertragung von Sauerstoff auf SO<sub>2</sub> durch Stickstoffoxide beim Bleikammerverfahren</p> <p>2.) Zerfall von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) nach Zusatz von KI-Lösung oder K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung</p>	<p><u>Beispiele:</u></p> <p>1.) Oxidation von SO<sub>2</sub> zu SO<sub>3</sub> mit Pt oder V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysator beim Kontaktverfahren</p> <p>2.) Entzündung von Wasserstoff mit Platinasbest oder Platindrähtchen</p> <p>3.) Zerfall von Wasserstoffperoxid nach Zugabe von Braunstein</p>
<p><u>Erklärung:</u> Bildung leicht reagierender Zwischenprodukte</p> <p>A = Reaktant B = Reaktant K = Katalysator</p> <p>I) <math>A + K \longrightarrow AK</math>            II) <math>AK + B \longrightarrow AB + K</math></p> <hr/> <p><math>A + B \longrightarrow AB</math></p> <p>Derartig wirkende Katalysatoren nennt man <u>Überträger</u>.</p> <p>Bei positiver Katalyse laufen die beiden Teilreaktionen zusammen mit größerer Geschwindigkeit ab als die direkte Reaktion.</p>	<p><u>Erklärung:</u> Oberflächenwirkung</p> <p>Die reagierenden Stoffe werden durch Adsorption an der Oberfläche des Katalysators in einen reaktionsbereiteren Zustand übergeführt.</p> <p>(Eine scharfe Abgrenzung zwischen Oberflächenwirkung und Bildung leicht reagierender Zwischenprodukte ist meist nicht möglich!)</p>

Die Wirkung von Katalysatoren kann häufig durch minimale Mengen von Katalysatorgiften aufgehoben werden.

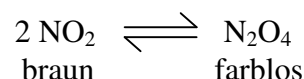
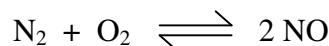
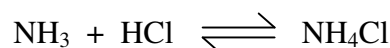
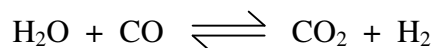
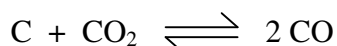
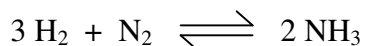
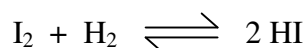
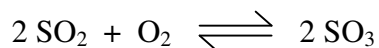
Oft kann die Wirkung eines Katalysators durch einen „Promotor“ verstärkt werden („Mischkatalysatoren“).

Industriekatalysatoren sind von großer wirtschaftlicher Bedeutung. Meist bestehen sie aus einer oberflächenreichen Trägersubstanz (z.B. Aluminiumoxid, Silicagel oder Kieselgur), dem Katalysator und einem Promotor. Großtechnisch durchgeführte katalytische Prozesse sind außer dem Kontaktverfahren z.B. die Fetthärtung (Herstellung von Margarine durch Hydrierung von Pflanzenölen mit Nickel als Katalysator) und das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese (Mischkatalysator: Fe mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O und CaO als Promotoren).

In Organismen wirkende Katalysatoren nennt man Biokatalysatoren (Enzyme = Fermente).

## 2 Das chemische Gleichgewicht

Es gibt in der Chemie eine große Zahl von umkehrbaren (reversiblen) Reaktionen, z.B.:



### Beachte:

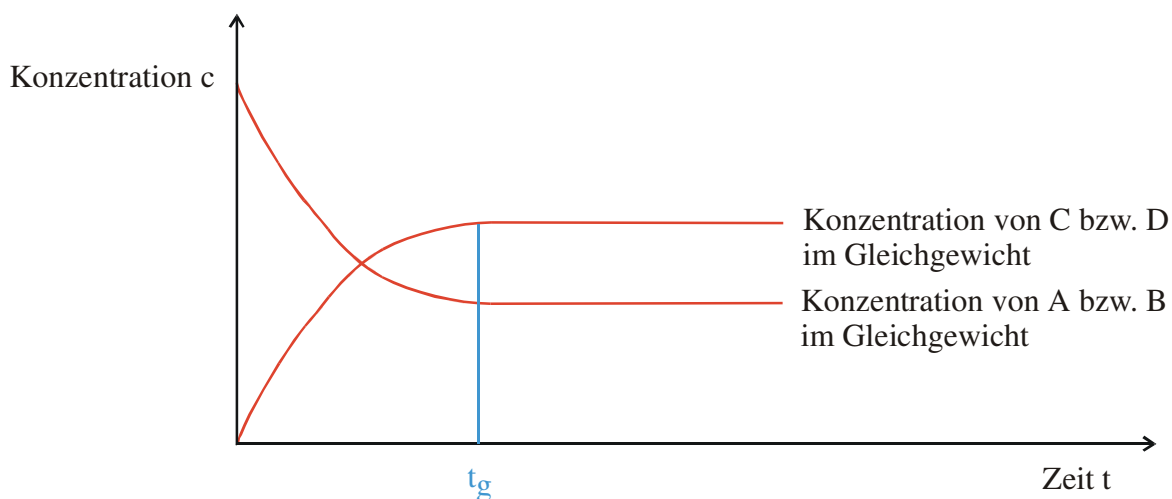
Reversible chemische Reaktionen werden in den chemischen Gleichungen durch Doppelpfeile mit beiderseits halber Pfeilspitze gekennzeichnet.

Umkehrbare Reaktionen führen in geschlossenen Systemen zu einem chemischen Gleichgewicht, d.h. zu einem Endzustand, in welchem alle am Gesamtvorgang beteiligten Stoffe in bestimmten Konzentrationen vorhanden sind. Chemische Gleichgewichte sind „dynamische“ Gleichgewichte: Die Geschwindigkeiten der „Hin-Reaktion“ und der „Rück-Reaktion“ sind im Gleichgewicht gleich groß, so dass die Gesamtreaktion nach außen hin zum „Stillstand“ kommt, d.h. die Zusammensetzung des Stoffgemisches ändert sich nicht mehr.

### Konzentrationsänderungen der Reaktionspartner:



(A und B sind die Ausgangsstoffe = Edukte, C und D die Endstoffe = Produkte. Das Gleichgewicht wird bei der Zeit  $t_g$  erreicht.)



Die mengenmäßige Zusammensetzung eines Stoffgemisches im Gleichgewicht kann durch die Wahl geeigneter Bedingungen beeinflusst werden, d.h. man kann ein Gleichgewicht „auf die eine oder die andere Seite der Reaktionsgleichung verschieben“, wobei man wiederum ein Gleichgewicht erhält, in dem die Konzentrationen der Ausgangsstoffe bzw. der Endstoffe größer oder kleiner geworden sind.

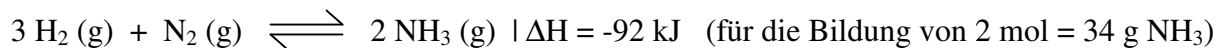
Ein chemisches Gleichgewicht kann „verschoben“ werden:

- a) durch Änderung des Druckes (bei Gasreaktionen, die unter Volumenänderung verlaufen!);
- b) durch Änderung der Temperatur;
- c) durch Änderung der Konzentration eines Reaktionspartners.

Durch Katalysatoren wird die Lage eines Gleichgewichtes nicht verändert, sondern nur die Geschwindigkeit seiner Einstellung beeinflusst!

zu a) und b):

1. Beispiel: Haber-Bosch-Verfahren (Fritz Haber, Nobelpreis 1918; Carl Bosch, Nobelpreis 1931)

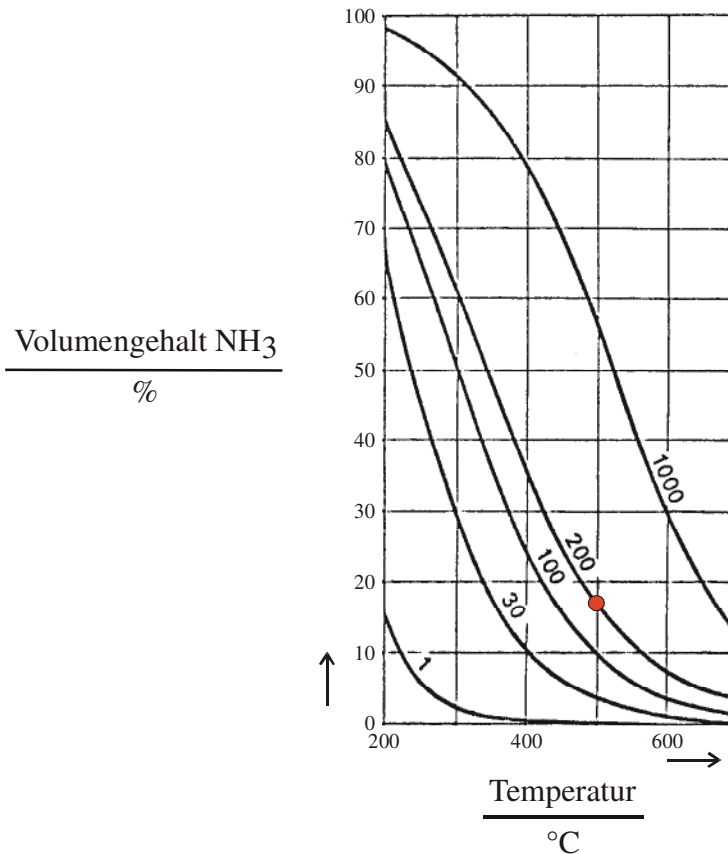


Anteil des Ammoniaks im Gleichgewicht (in % des Volumens):

	1 bar	30 bar	100 bar	200 bar	1000 bar
200 °C	15,3	67,6	80,6	85,8	98,3
400 °C	0,44	10,7	25,1	36,3	79,8
500 °C	0,1	3,3	10,4	17,6	57,5
600 °C	0,05	1,4	4,5	8,3	31,4
800 °C	0,01	0,08	0,4	2,2	10,5

Das Ammoniak wird durch Kühlung in flüssiger Form abgetrennt.

Die folgende Abbildung stellt die Werte der Tabelle der vorigen Seite graphisch dar: Volumengehalt  $\text{NH}_3$  (in %) im Gleichgewicht bei einem Ausgangsverhältnis  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$  in Abhängigkeit von Druck (Angaben in bar) und Temperatur (Angaben in  $^\circ\text{C}$ ).



Bei steigendem Druck (und konstanter Temperatur) nimmt der Ammoniakgehalt zu (Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts).

Bei steigender Temperatur (und konstantem Druck) nimmt der Ammoniakgehalt ab (Verschiebung des Gleichgewichtes nach links).

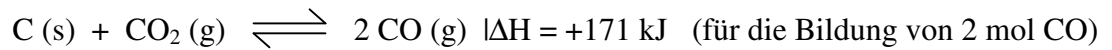
**In einem chemischen Gleichgewicht begünstigt Druckerhöhung die unter Volumenverminderung ablaufende Reaktion, Temperaturerhöhung die unter Wärmeverbrauch ablaufende Reaktion.**

[Fritz Haber fand in den Metallen Osmium und Uran sehr wirksame Katalysatoren für eine Synthese des Ammoniaks und erzielte 1909 in einer kleinen Laboratoriumsapparatur mit Osmium als Katalysator bei einem Gasdruck von 187 bar und einer Reaktionstemperatur von 550 °C eine stündliche Produktion von 80 g NH<sub>3</sub>.

In der BASF suchte Alwin Mittasch nach einem geeigneten Katalysator für die Ammoniaksynthese (4.000 Katalysatorsysteme wurden in 10.000 Einzelexperimenten erprobt!). Es war bereits bekannt, dass reines Eisen als guter Katalysator wirkt, allerdings sehr empfindlich gegen Schwefelverbindungen im Synthesegas ist. Mittasch entwickelte einen Mehrstoffkatalysator: Möglichst reines Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird im elektrischen Ofen geschmolzen. In der Schmelze werden einige Prozent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O und CaO gelöst. Nach dem raschen Erstarren wird die Schmelze auf geeignete Körnung gebrochen. Durch Reduktion mit Wasserstoff geht das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in metallisches Eisen über, während Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>O und auch CaO unverändert im Eisen verteilt bleiben. Das Aluminiumoxid verhindert ein Zusammenwachsen der Eisenkriställchen, was zur Verminderung der katalytischen Aktivität führen würde. Dem Kaliumoxidzusatz wird eine entgiftende Wirkung zugeschrieben.

Gewöhnlicher Stahl hält bei hohen Temperaturen und hohen Drücken dem Angriff von Wasserstoff und Stickstoff nicht stand. Der heiße Wasserstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff des Stahls zu Methan, der Stahl wird dadurch „entkohlt“ und verliert seine Festigkeit, das Syntheserohr versprödet und platzt schließlich unter dem hohen Gasdruck auf. Carl Bosch entwickelte in der BASF einen brauchbaren Hochdruckofen: Futterrohr aus fast kohlenstofffreiem Eisen, Stahlmantel mit „Bosch-Löchern“. Heute gibt es Stähle, die auch bei hohem Druck und hoher Temperatur gegen Wasserstoff beständig sind. Eine Materialeinsparung ist durch das Wickelverfahren möglich: Ein glühendes Stahlband wird in Lagen um ein Kernrohr gewickelt.]

2. Beispiel: „Boudouard-Gleichgewicht“ (O. L. Boudouard, 1905)



Volumenvermehrung (denn das Volumen des festen Kokes kann gegenüber dem viel größeren Volumen der Gase vernachlässigt werden!)

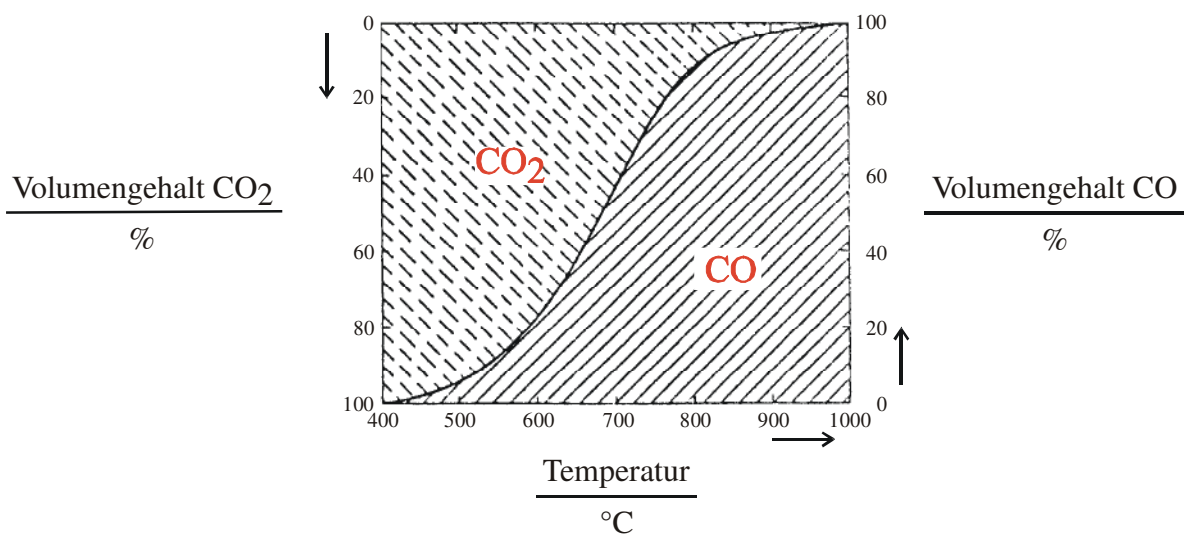
⇒ Mit steigendem Druck verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

endotherme Reaktion

⇒ Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

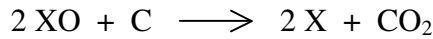
Für 1 bar Gesamtdruck gilt:

	Temperatur in °C						
	400	500	600	700	800	900	1000
Anteil an CO <sub>2</sub> in % des Volumens	99	95	77	42	10	3	1
Anteil an CO in % des Volumens	1	5	23	58	90	97	99

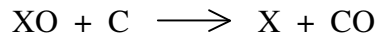


Bei der Umsetzung von Koks (im Überschuss!) mit Luft erhält man also bei tiefen Temperaturen vorwiegend CO<sub>2</sub>, bei hohen Temperaturen vorwiegend CO.

Das Boudouard-Gleichgewicht spielt bei allen technischen Prozessen eine Rolle, bei denen Sauerstoffverbindungen mit im Überschuss vorhandenem Kohlenstoff reduziert werden. Lässt sich z.B. ein Oxid XO bei verhältnismäßig niedriger Temperatur reduzieren, so entsteht in der Hauptsache CO<sub>2</sub>:

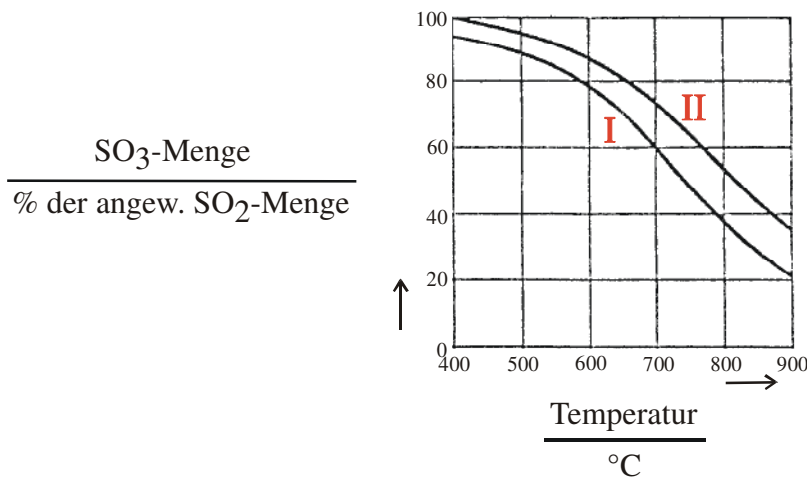
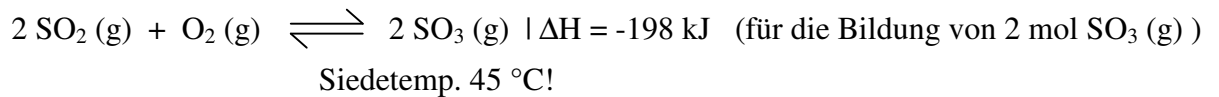


Eine nur bei hohen Temperaturen durchführbare Reduktion führt hauptsächlich zur Bildung von CO:



Bei mittleren Temperaturen (z.B. bei der Reduktion von Eisenoxiden im Hochofen bei einer Temperatur von ca. 600 °C) erhält man Gemische von CO und CO<sub>2</sub>.

zu c):



**I**

2 Raumteile SO<sub>2</sub> + 1 Raumteil O<sub>2</sub>  
(also ein Drittel Sauerstoff = theoretisch erforderliche Zusammensetzung)

**II**

1 Raumteil SO<sub>2</sub> + 2 Raumteile O<sub>2</sub>  
(also zwei Drittel Sauerstoff = Sauerstoffüberschuss: Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts)

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysator: 430 °C  
Pt als Katalysator: 500 °C

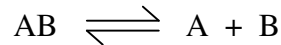
**Konzentrationserhöhung eines Reaktionspartners begünstigt die auf den Verbrauch dieses Reaktionspartners gerichtete Reaktion.**

**Zusammenfassung:**

**Prinzip vom kleinsten Zwang (Le Chatelier und Braun, 1884/1888)**

Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches chemisches System einen Zwang aus durch Zufuhr bzw. Entzug von Wärme, durch Änderung des Volumens oder durch Änderung der Anteile der Reaktionspartner, so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der die Folgen des Zwanges (Temperatur-, Druck- und Konzentrationsänderung) verringert werden.

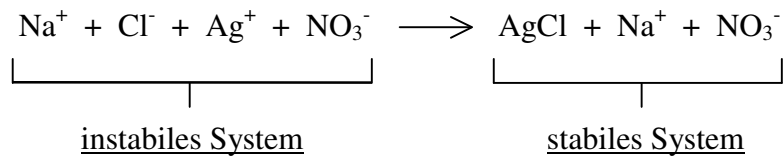
Anmerkung:



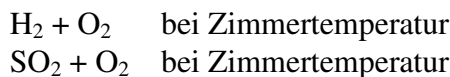
- a) Das Gleichgewicht liegt ganz auf der linken Seite: AB ist stabil. (Beispiel: SiO<sub>2</sub>)
- b) Das Gleichgewicht liegt ganz auf der rechten Seite, die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist groß; AB zerfällt rasch: AB ist instabil. (Beispiele: SO und SiH<sub>4</sub>)
- c) Das Gleichgewicht liegt ganz auf der rechten Seite, aber die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist sehr klein; AB ist beständig, obwohl nach Lage des Gleichgewichtes eigentlich ein Zerfall eintreten müsste: AB ist metastabil. (Beispiel: CO bei Zimmertemperatur)

Auch ganze chemische Systeme können stabil, instabil oder metastabil sein.

Beispiele:

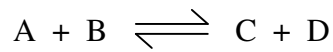


metastabile Systeme:



Auch alle organischen Substanzen an der Luft sind bei Zimmertemperatur metastabile Systeme. Pflanzliches und tierisches Leben wäre unmöglich, wenn es sich hierbei nicht um metastabile Zustände handelte, die unter normalen Bedingungen nur mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit in den stabilen Zustand übergehen.

Betrachtet wird nun folgendes Gleichgewicht:

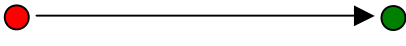
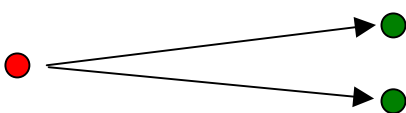
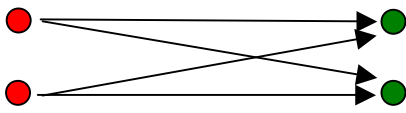
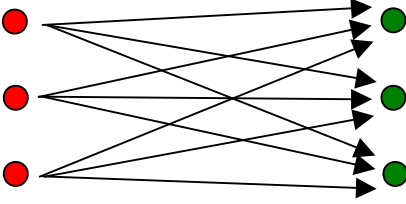
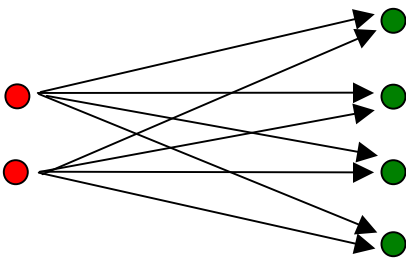


Damit die beiden Stoffe A und B miteinander reagieren, müssen ihre Teilchen, die sich in ständiger Bewegung befinden, zusammenstoßen.

Anzahl Z der möglichen wirksamen Zusammenstöße zwischen den Teilchen des Stoffes A und den Teilchen des Stoffes B:

● Teilchen des Stoffes A

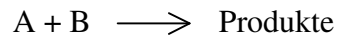
● Teilchen des Stoffes B

	$Z = 1$
	$Z = 1 \cdot 2$
	$Z = 2 \cdot 2$
	$Z = 3 \cdot 3$
	$Z = 2 \cdot 4$
$n \quad \bullet \quad + \quad m \quad \bullet$	$Z = n \cdot m$

Ergebnis: Die Zahl der möglichen wirksamen Zusammenstöße entspricht dem Produkt (nicht etwa der Summe!) der Teilchenanzahlen.

Beachte: Um die Stoßanzahl zu verdoppeln, genügt es, die Anzahl der Teilchen eines der beiden Stoffe zu verdoppeln.

Die Anzahl der möglichen wirksamen Zusammenstöße und damit die Geschwindigkeit der Reaktion



ist also dem Produkt der Konzentrationen der beiden Stoffe A und B proportional!

Die Reaktionsgeschwindigkeit (charakterisiert durch die in einem bestimmten Volumen während eines bestimmten Zeitintervalls umgewandelten Stoffmengen) ist für die Hinreaktion:

$$r_1 = k_1 \cdot c(A) \cdot c(B)$$

Die Proportionalitätskonstante  $k_1$  bezeichnet man als Geschwindigkeitskonstante der betreffenden Reaktion. Sie ist temperaturabhängig!

Entsprechend gilt für die Rückreaktion:

$$r_2 = k_2 \cdot c(C) \cdot c(D)$$

Zu Beginn der Reaktion ist  $r_1$  am größten,  $r_2$  dagegen ist null. Im Verlauf der Reaktion nimmt  $r_1$  immer mehr ab,  $r_2$  dagegen steigt immer mehr an. Wenn die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen gleich geworden sind, ändert sich die Zusammensetzung des Stoffgemisches nicht mehr (obwohl die Hin- und Rückreaktionen ständig ablaufen!), d.h. der Gleichgewichtszustand ist erreicht:

$$\begin{aligned} r_2 &= r_1 \\ k_2 \cdot c(C) \cdot c(D) &= k_1 \cdot c(A) \cdot c(B) \\ \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} &= \frac{k_1}{k_2} = K_c \end{aligned}$$

(Der Quotient zweier Konstanten ist ebenfalls eine Konstante!)

Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  ist für das jeweils betrachtete Gleichgewicht charakteristisch und nur von dem Druck und von der Temperatur abhängig. Im Ausdruck für  $K_c$  erscheinen stets die Endstoffe im Zähler und die Ausgangsstoffe im Nenner!

Die allgemeine Form des Ausdrucks für  $K_c$  bei einem homogenen Gleichgewicht

$$\begin{aligned} m_1 A_1 + m_2 A_2 + \dots &\rightleftharpoons n_1 B_1 + n_2 B_2 + \dots \\ \text{lautet:} \quad K_c &= \frac{c^{n_1}(B_1) \cdot c^{n_2}(B_2) \cdot \dots}{c^{m_1}(A_1) \cdot c^{m_2}(A_2) \cdot \dots} \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist der allgemeine mathematische Ausdruck für das Massenwirkungsgesetz. [Konzentrationen hat man früher als „aktive Massen“ bezeichnet!]

### Massenwirkungsgesetz (Guldberg und Waage, 1867)

**Im Gleichgewichtszustand ist - bei gleich bleibender Temperatur und gleich bleibendem Druck - das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe gleich einer Konstanten  $K_c$  (Gleichgewichtskonstante). Die stöchiometrischen Zahlen der Reaktionsgleichung erscheinen im Massenwirkungsgesetz als Exponenten der Konzentrationen.**

#### Beachte:

Das **Prinzip vom kleinsten Zwang (PkZ)** macht eine qualitative Aussage über die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts durch Änderung des Drucks, der Temperatur oder der Konzentration eines Reaktionspartners. Das **Massenwirkungsgesetz (MWG)** macht eine quantitative Aussage über die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts durch Änderung der Konzentration eines Reaktionspartners. Das MWG gilt nur bei gleich bleibendem Druck und gleich bleibender Temperatur und lässt sich ohne Einschränkung nur auf homogene Systeme anwenden, d.h. auf Systeme, die nur aus einer einzigen Phase bestehen (Gasgemische und Lösungen).

#### Anmerkungen:

1.) Statt mit den Stoffmengenkonzentrationen  $c$  (in  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) kann man bei Gasen auch mit den Partialdrücken  $p$  (in bar) der einzelnen Reaktionsteilnehmer im Reaktionsraum rechnen, da die Konzentration und der Druck eines gasförmigen Stoffes bei gegebener Temperatur einander proportional sind. Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$ , welche für Stoffmengenkonzentrationen gilt, ist im Allgemeinen verschieden von der Gleichgewichtskonstanten  $K_p$ , welche für Drücke gültig ist. Die Einheit von  $K_c$  bzw.  $K_p$  hängt von der jeweiligen Reaktion ab. Der Zahlenwert von  $K_c$  bzw.  $K_p$  muss experimentell bestimmt werden. [ $K_c$  und  $K_p$  sind dann gleich, wenn die Summen der stöchiometrischen Zahlen auf beiden Seiten einer Reaktionsgleichung gleich sind!]

2.) Die Konstante  $K$  ( $K_c$  oder  $K_p$ ) gibt die Lage eines Gleichgewichtes bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck an.

$K > 1$  bedeutet: Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite; die Konzentrationen der Endstoffe überwiegen im Gleichgewicht.

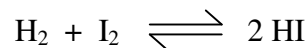
$K < 1$  bedeutet: Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite; die Konzentrationen der Ausgangsstoffe überwiegen im Gleichgewicht, d.h. die Reaktion läuft nur zu einem kleinen Teil von links nach rechts ab.

3.) Das MWG lässt die Beeinflussung eines Gleichgewichts durch Änderung der Konzentrationen in einfacher Weise verstehen. Führt man z.B. einem System, das sich im Gleichgewicht befindet, zusätzlich eine bestimmte Menge eines Ausgangsstoffes zu, so wird dadurch dessen Konzentration erhöht. Um die Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen ( $K$  bleibt bei unveränderter Temperatur konstant!), muss sich ein Teil des zugesetzten Stoffes mit einer gewissen Menge des anderen Ausgangsstoffes (bzw. der anderen Ausgangsstoffe) in Endstoffe umwandeln. Die Folge davon ist, dass in dem sich neu einstellenden Gleichgewicht die Konzentration der Endstoffe größer ist als zuvor.

„Stört“ man ein Gleichgewicht, indem man einen Endstoff entfernt, so müssen aus den noch vorhandenen Ausgangsstoffen wieder Endstoffe gebildet werden, bis das MWG erneut erfüllt ist. Führt man das „Entfernen“ fortlaufend durch, so kommt es gar nicht zu einem Gleichgewichtszustand: Das System ist dann nicht mehr „abgeschlossen“, sondern „offen“, und die Reaktion läuft dann vollständig ab.

**Durch Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes lässt sich ein Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe verschieben. - Entziehen eines Endstoffes verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe.**

4.) Der Gleichgewichtszustand kann von jeder „Seite“ her erreicht werden, d.h. man kann z.B. im Fall des Gleichgewichts

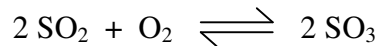


zum Gleichgewichtsgemisch kommen, indem man Wasserstoff mit Iod mischt, reinen Iodwasserstoff „zerfallen“ lässt oder alle drei Stoffe miteinander mischt.

5.) Prinzipiell sind alle chemischen Vorgänge umkehrbar. In vielen Fällen sind aber die Gleichgewichtskonstanten so groß, dass die betreffenden Reaktionen praktisch vollständig von links nach rechts verlaufen. In diesen Fällen schreibt man die Reaktionsgleichungen mit „einfachen“ Pfeilen.

#### Anwendungen des MWG auf reversible Gasreaktionen:

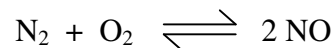
##### 1. Beispiel:



Im Gleichgewicht gilt:

$$K_c = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$$

##### 2. Beispiel:

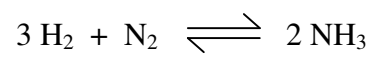


Im Gleichgewicht gilt:

$$K_c = \frac{c^2(\text{NO})}{c(\text{N}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$$

Da sich der Wert des jeweiligen Quotienten - bei gleich bleibender Temperatur und gleich bleibendem Druck - nicht ändert, kann durch eine Erhöhung der O<sub>2</sub>-Konzentration die Ausbeute an SO<sub>3</sub> bzw. NO vergrößert werden.

3. Beispiel:



Im Gleichgewicht gilt:

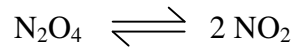
$$K_c = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c^3(\text{H}_2) \cdot c(\text{N}_2)}$$

Durch eine geringe Erhöhung der H<sub>2</sub>-Konzentration (3. Potenz!) kann eine merkliche Steigerung der Ammoniakausbeute erzielt werden.

### Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht

#### Aufgabe 1:

Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  für die reversible Reaktion

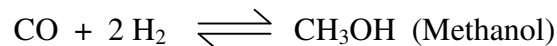


bei 27 °C und 1,013 bar.

(Angaben: molares Volumen bei 27 °C und 1,013 bar: 24,6 l; Volumenanteil  $\text{NO}_2$  im Gleichgewicht: 20 %)

#### Aufgabe 2:

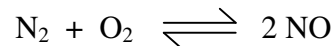
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  für die reversible Reaktion



bei 300 °C, wenn man von stöchiometrischen Mengen  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  ausgeht und im Gleichgewicht 30 % des Wasserstoffs reagiert haben. Der Gesamtdruck beträgt 100 bar.

#### Aufgabe 3:

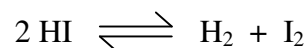
Die Gleichgewichtskonstante für die reversible Reaktion



hat bei 3000 K den Wert  $K_c = 1,35 \cdot 10^{-2}$ . Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen aller beteiligten Stoffe in einem Reaktionsgefäß mit dem Volumen 1 l, wenn man von stöchiometrischen Mengen  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  ausgeht.

#### Aufgabe 4:

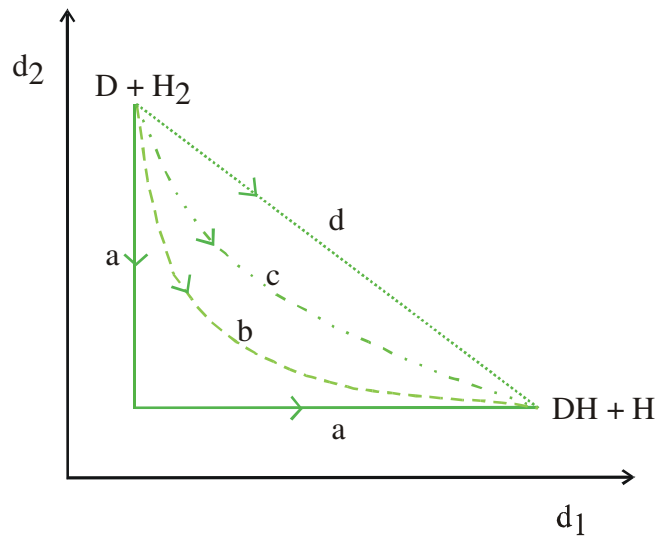
Berechnen Sie die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung (Volumenanteile in %) und die Partialdrücke bei 5 bar Gesamtdruck, die man beim Erhitzen von Iodwasserstoff auf 600 K erhält, wenn für die Reaktion



die Gleichgewichtskonstante  $K_p = 1,44 \cdot 10^{-2}$  ist.

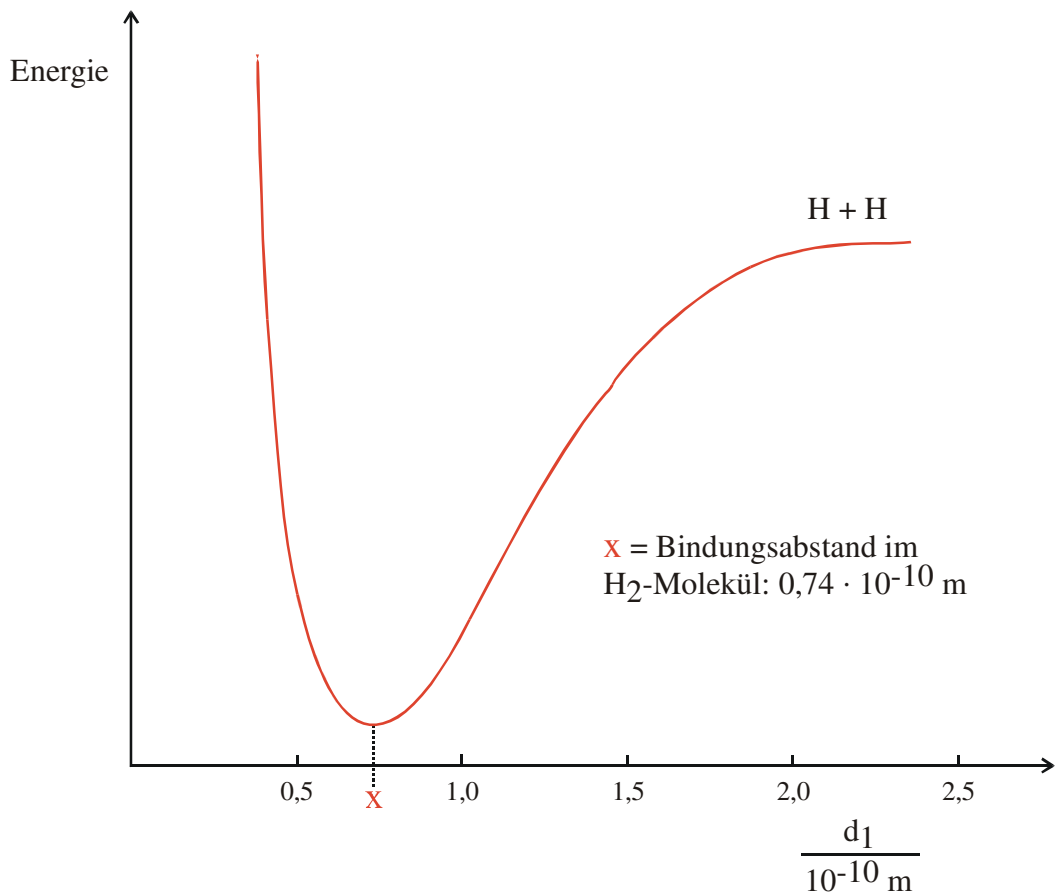


Nun lockert sich aber die alte Bindung bereits, bevor die neue Bindung eng geknüpft ist:



Gibt es nun einen Zusammenhang zwischen der Änderung von  $d_1$  und  $d_2$  und der Änderung der Energie?

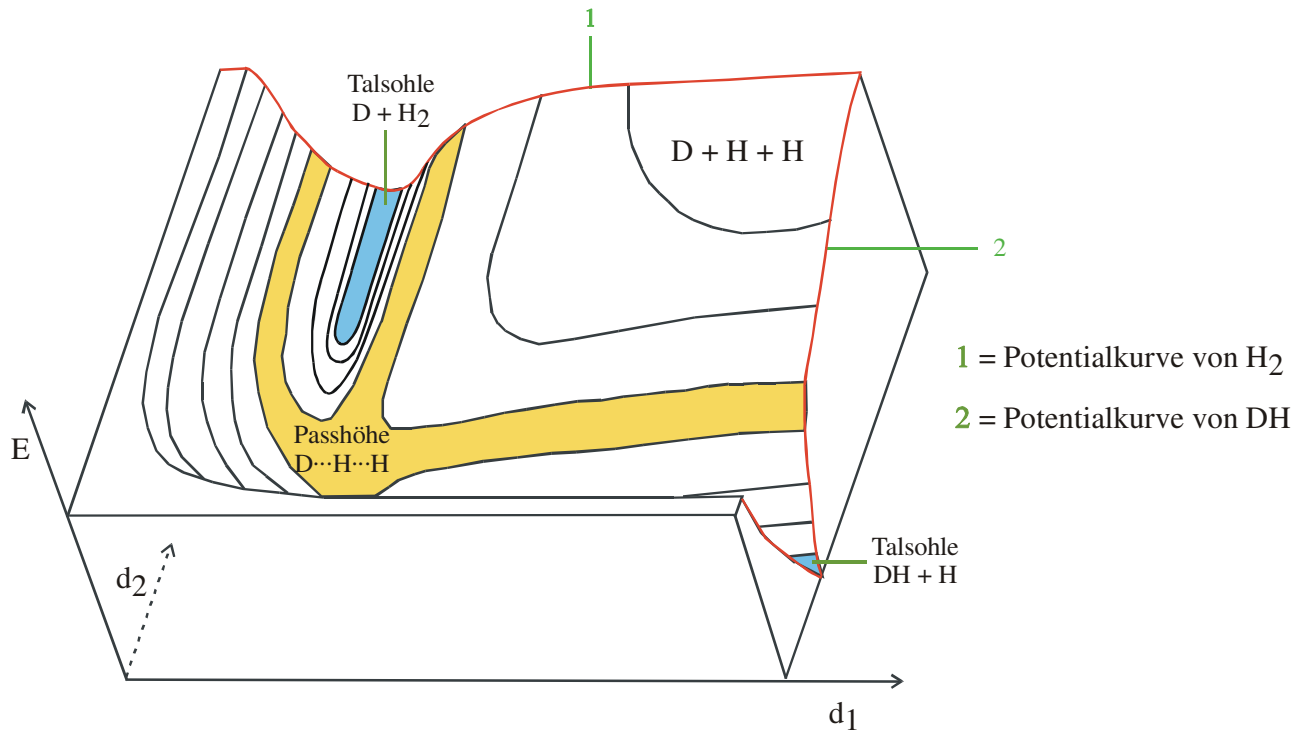
Vorüberlegung an einem einfachen System (Potentialkurve des Moleküls  $H_2$ ):



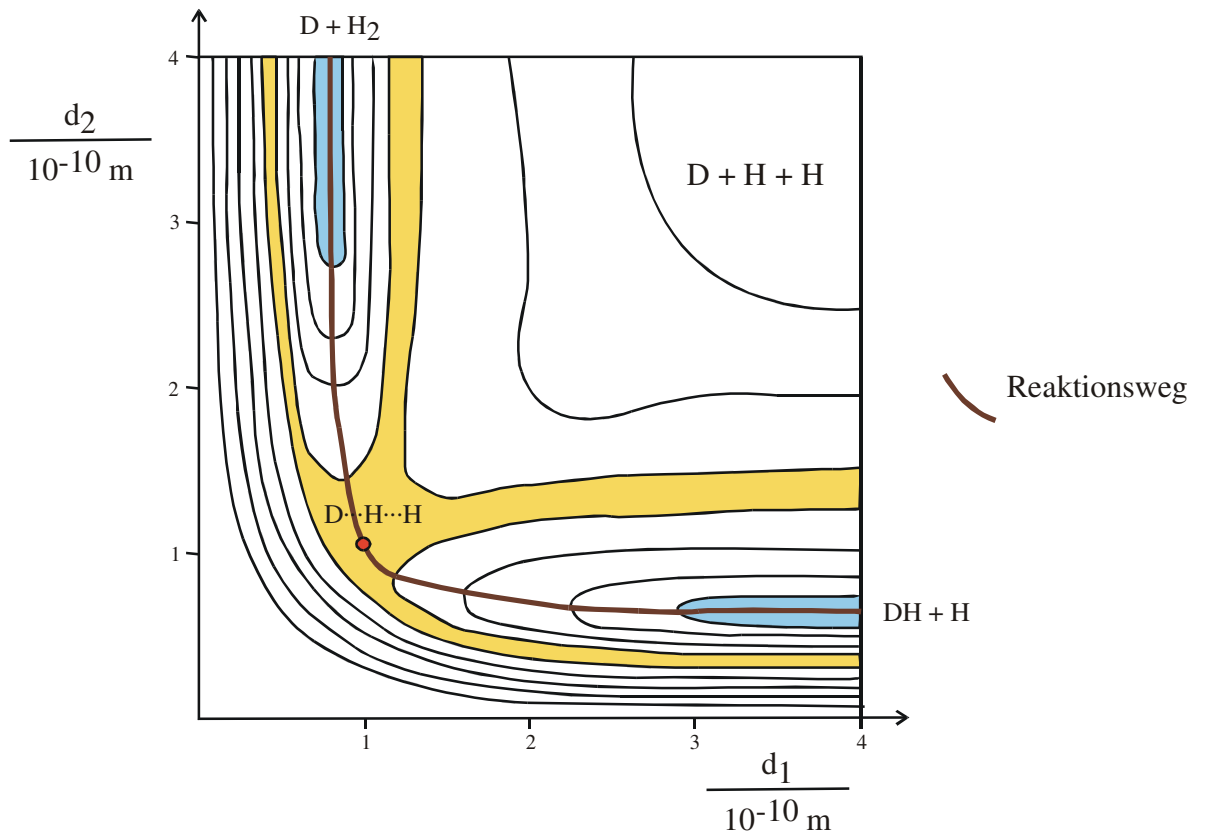
Wird  $d_1$  verkleinert, nimmt  $E$  zu; wird  $d_1$  vergrößert, nimmt  $E$  ebenfalls zu, bis zu einem Grenzwert (Dissoziationsenergie).

Für das Dreiersystem  $D \cdots H \cdots H$  lässt sich für jedes Wertepaar  $d_1; d_2$  die Energie berechnen. (Zum Lösen von Bindungen wird Energie benötigt, beim Knüpfen von Bindungen wird Energie frei.)

Potentialgebirge (Energiegebirge):



Blick von oben („Schichtliniendiagramm“):



Bei einer exothermen Reaktion wird eine tiefer gelegene, bei einer endothermen Reaktion eine höher gelegene Talsole am Ende des Reaktionsweges erreicht.

Ein Reaktionsdiagramm (Energiediagramm) stellt eine schematische (in eine Ebene „gebogene“) Schnittdarstellung des Energiegebirges entlang des Reaktionsweges dar. Der Reaktionsweg gibt die Änderung der Atomabstände während der Reaktion wieder, also den Weg jeweils geringster Energien, den das System durchlaufen muss, wenn eine Reaktion zustande kommen soll. Die Aktivierungsenergie entspricht der Energiedifferenz zwischen dem Ausgangszustand („Talsohle“) und dem Übergangszustand („Pashöhe“).

(Die genaue Berechnung des Potentialgebirges ist bisher nur für einfache chemische Reaktionen möglich.)