minærva

CL

2

SKRIPT

Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

Erklärskript

Die Aufgaben 86–135 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht 4
1 Reaktionsgeschwindigkeit 5
1.1 Was man messen kann 5
1.2 Mittlere und momentane Reaktionsgeschwindigkeit 6
1.3 Reaktionsrate: eine Geschwindigkeit für alle Stoffe 7
2 Stoßtheorie: Konzentration und Temperatur 8
2.1 Die Stoßtheorie 8
2.2 Abhängigkeit von der Konzentration 8
2.3 Abhängigkeit von der Temperatur: die RGT-Regel 9
2.4 Aktivierungsenergie und Katalysator 10
2.5 Zerteilungsgrad 10
3 Umkehrbare Reaktionen 12
3.1 Hin- und Rückreaktion 12
3.2 Offenes und geschlossenes System 12
4 Veresterung und Esterhydrolyse 14
4.1 Die Reaktion 14
4.2 Der Reaktionsmechanismus 14
4.3 Verseifung: die nicht umkehrbare Esterspaltung 16
5 Das dynamische Gleichgewicht 17
5.1 Angleichung der Reaktionsraten 17
5.2 Modellexperiment: der Stechheberversuch 18
6 Gleichgewichtskonzentrationen messen 20
6.1 Die Idee: nur einen Stoff messen 20
7 Das Massenwirkungsgesetz 22
7.1 Herleitung aus den Reaktionsraten 22
7.2 Bedeutung und Einheit von K_c 22
7.3 Rechnen mit dem MWG 23
8 Löslichkeitsgleichgewichte 25
8.1 Der Lösungsvorgang 25
8.2 Das heterogene Gleichgewicht und das Löslichkeitsprodukt 25
8.3 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt 26
8.4 Fällen und gleichioniger Zusatz 26
9 Das Prinzip von Le Chatelier 28
9.1 Konzentrationsänderung 28
9.2 Druckänderung 29
9.3 Temperaturänderung 29
9.4 Katalysator 30
10 Die Ammoniaksynthese 31
10.1 Die Reaktion und ihr Gleichgewicht 31
10.2 Der Kompromiss: Temperatur, Druck, Konzentration, Katalysator 31
10.3 Die Leistung von Haber und Bosch 32
10.4 Gesellschaftliche Bedeutung 32

Worum es geht

Ein Airbag bläst sich in etwa dreißig Millisekunden auf; ein Eisengeländer braucht Jahre, bis es durchgerostet ist. Beide Reaktionen setzen Energie frei, beide laufen „freiwillig“ ab, und doch trennen sie zehn Größenordnungen in der Zeit. Die Energetik aus CL1 sagt, **ob** eine Reaktion ablaufen kann. Sie sagt nicht, **wie schnell** sie abläuft, und auch nicht, **wie weit**. Um diese beiden Fragen geht es in diesem Skript.

Die erste Frage beantwortet die Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit: Wie misst man, wie schnell eine Reaktion abläuft, und warum laufen Reaktionen bei höherer Konzentration und höherer Temperatur schneller? Die Antwort liefert ein Modell der Teilchenebene, die Stoßtheorie.

Die zweite Frage führt zum chemischen Gleichgewicht. Viele Reaktionen laufen nicht vollständig ab, sondern bleiben bei einem Gemisch aus Edukten und Produkten stehen, weil die Produkte wieder zu den Edukten zurückreagieren. Am Beispiel der Ester, der Duft- und Aromastoffe vieler Früchte, wird sichtbar, wie eine solche umkehrbare Reaktion auf Teilchenebene abläuft. Mit dem Massenwirkungsgesetz lässt sich dann ausrechnen, wo ein Gleichgewicht liegt, auch bei Salzen, die sich nur wenig in Wasser lösen. Das Prinzip von Le Chatelier sagt, wie man ein Gleichgewicht verschiebt.

Am Ende steht ein Verfahren, das beide Fragen zugleich beantworten musste und die Welt verändert hat: die Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch. Ohne sie könnte heute etwa die Hälfte der Menschheit nicht ernährt werden.

> **Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht im Lehrplan.** Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.2 (1)–(11). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Die energetische Seite der Katalyse (metastabiler Zustand, homogene und heterogene Katalyse) steht ausführlich in CL1; die Säure-Base-Gleichgewichte, die auf diesem Skript aufbauen, folgen in CL3.

1 Reaktionsgeschwindigkeit

BP 3.4.2 (2) Abi 2027

Eine Brausetablette in warmem Wasser sprudelt heftig und ist nach einer halben Minute verschwunden; in kaltem Wasser dauert es mehrere Minuten. Ein Stück Magnesiumband reagiert in Salzsäure zuerst lebhaft, dann immer träger, bis die Gasentwicklung aufhört. Um solche Beobachtungen genau zu beschreiben, braucht man eine Messgröße: die Reaktionsgeschwindigkeit.

1.1 Was man messen kann

Während einer Reaktion nehmen die Stoffmengen der Edukte ab und die der Produkte zu. Gemessen wird deshalb eine Größe, die sich mit der Stoffmenge eines beteiligten Stoffes ändert:

- das **Volumen eines entstehenden Gases**, aufgefangen in einem Kolbenprober oder in einem mit Wasser gefüllten Messzylinder (Magnesium oder Marmor mit Salzsäure);
- die **Masse** des Reaktionsgemischs auf einer Waage, wenn ein Gas entweicht;
- die **Farbe** oder **Trübung** einer Lösung, wenn ein Stoff farbig ist oder ein Niederschlag entsteht;
- die **elektrische Leitfähigkeit**, wenn sich die Zahl oder Art der Ionen ändert;
- die Konzentration einer Säure oder Base durch **Titration** von Proben, die man in Abständen entnimmt und durch Abkühlen und Verdünnen „einfriert“.

Versuch: Magnesium und Salzsäure

Aufbau: Erlenmeyerkolben mit Stopfen, über einen Schlauch mit einem Kolbenprober verbunden (Abbildung 39).
Durchführung: In den Kolben gibt man reichlich Magnesiumspäne (Überschuss) und dann rasch 10,0 mL Salzsäure, $c(\mathrm{HCl}) = 0{,}50\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$. Sofort verschließen, Stoppuhr starten und alle 20 Sekunden das Gasvolumen ablesen.
Beobachtung: Das Magnesium löst sich unter Gasentwicklung. Das Gasvolumen steigt zuerst schnell, dann immer langsamer an und nähert sich etwa 60 mL (Tabelle 14).
Deutung: $\mathrm{Mg(s) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g) + 2H_2O(l)}$. Die Oxonium-Ionen werden verbraucht; je weniger noch da sind, desto langsamer entsteht Wasserstoff.
Sicherheit: Magnesium (GHS02) ist entzündbar; Wasserstoff bildet mit Luft Knallgas, keine offene Flamme. Salzsäure dieser Konzentration reizt Augen: Schutzbrille.

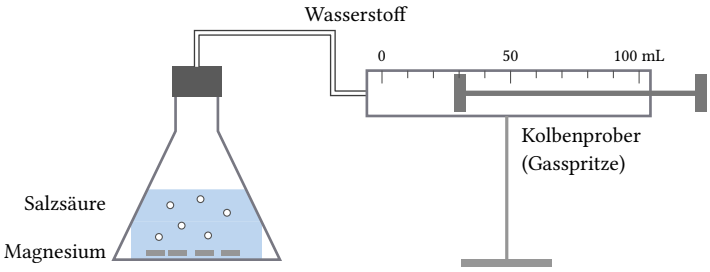


Abbildung 39: Messung der Reaktionsgeschwindigkeit über das Volumen des entstehenden Gases.

t in s	0	20	40	60	80	100	120	160	200	240
$V(\mathrm{H_2})$ in mL	0	15,6	27,1	35,6	41,9	46,6	50,1	54,6	57,0	58,4
$c(\mathrm{H_3O^+})$ in $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$	0,500	0,370	0,274	0,203	0,151	0,112	0,083	0,045	0,025	0,014

Tabelle 14: Messreihe zum Versuch (idealisiert, 20 °C, $V_\mathrm{m} = 24\ \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}$). Die Konzentration der Oxonium-Ionen ist aus dem Gasvolumen berechnet.

Aus dem Gasvolumen erhält man die Konzentration der Oxonium-Ionen. Für jedes Molekül Wasserstoff werden zwei Oxonium-Ionen verbraucht:

Beispiel 1

Konzentration aus dem Gasvolumen. Nach 60 s sind 35,6 mL Wasserstoff entstanden.

$$n(\mathrm{H_2}) = \frac{V}{V_\mathrm{m}} = \frac{0{,}0356\ \mathrm{L}}{24\ \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}} = 1{,}48 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}, \quad n(\mathrm{H_3O^+})_\mathrm{verbraucht} = 2 \cdot n(\mathrm{H_2}) = 2{,}97 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$$

Zu Beginn waren $n_0 = 0{,}50\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} \cdot 0{,}010\ \mathrm{L} = 5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}$ Oxonium-Ionen vorhanden, also

$$c(\mathrm{H_3O^+}) = \frac{5{,}00 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol} - 2{,}97 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol}}{0{,}010\ \mathrm{L}} = 0{,}203\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}.$$

1.2 Mittlere und momentane Reaktionsgeschwindigkeit

Trägt man die Konzentration gegen die Zeit auf, erhält man ein **Konzentrations-Zeit-Diagramm** (Abbildung 40). Wie schnell die Reaktion in einem Zeitabschnitt abläuft, zeigt die Steigung der Kurve.

Definition

Die **mittlere Reaktionsgeschwindigkeit** $\overline{v}$ im Zeitintervall Δt ist die Änderung der Konzentration eines Stoffes, geteilt durch die dafür benötigte Zeit. Für eine Reaktion $\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$ gilt (IQB-Formelsammlung):

$$\overline{v} = -\frac{\Delta c(\mathrm{A})}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\mathrm{B})}{\Delta t}$$

Das Minuszeichen beim Edukt sorgt dafür, dass die Reaktionsgeschwindigkeit positiv ist, denn $\Delta c(\mathrm{A}) < 0$. Einheit: $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$.

Die **momentane Reaktionsgeschwindigkeit** $v(t)$ ist der Grenzwert für $\Delta t \rightarrow 0$, also die Steigung der Tangente an die Kurve zum Zeitpunkt t (mit umgekehrtem Vorzeichen beim Edukt): $v = -\frac{\mathrm{d}c(\mathrm{A})}{\mathrm{d}t}$.

Geometrisch ist die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit die Steigung der **Sekante** zwischen zwei Punkten der Kurve, die momentane die Steigung der **Tangente** in einem Punkt.

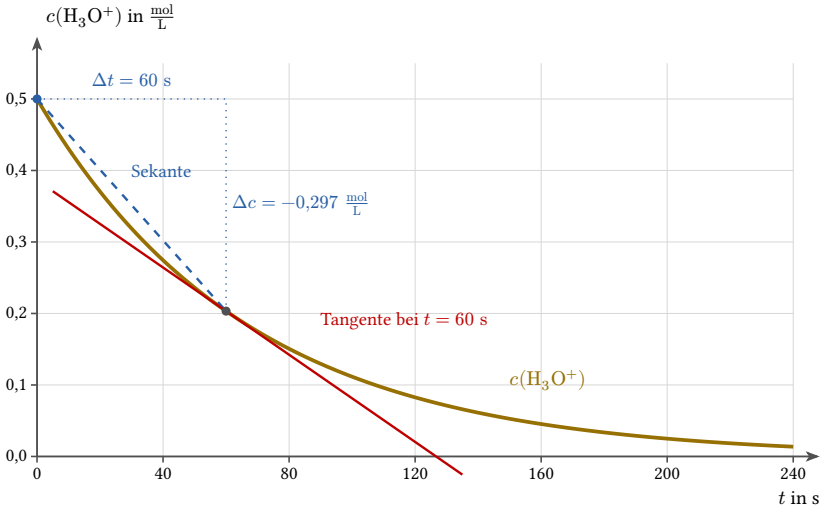


Abbildung 40: Konzentrations-Zeit-Diagramm zu Tabelle 14. Die Sekante liefert die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 0 s und 60 s, die Tangente die momentane Reaktionsgeschwindigkeit bei 60 s.

Beispiel 2

Sekante und Tangente. Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit der Oxonium-Ionen von 0 s bis 60 s:

$$\overline{v}(\mathrm{H_3O^+}) = -\frac{0{,}203\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} - 0{,}500\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{60\ \mathrm{s}} = 4{,}9 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$$

Von 60 s bis 120 s sind es nur noch $-\frac{0{,}083-0{,}203}{60}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}} = 2{,}0 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$.

Die Tangente bei $t = 60$ s geht durch $\left(60\ \mathrm{s} \mid 0{,}203\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}\right)$ und schneidet die Zeitachse bei etwa 127 s. Ihre Steigung ist $-\frac{0{,}203\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}}{67\ \mathrm{s}} = -3{,}0 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$; die momentane Reaktionsgeschwindigkeit bei 60 s beträgt also $3{,}0 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$. Zu Beginn ist sie mit $7{,}5 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \cdot \mathrm{s}}$ am größten.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt im Lauf der Reaktion ab, weil die Konzentration der Oxonium-Ionen sinkt. Bei diesem Versuch halbiert sich die Konzentration etwa alle 46 Sekunden; die Kurve ist eine fallende Exponentialfunktion. Das ist typisch für Reaktionen, deren Geschwindigkeit proportional zur Konzentration eines Edukts ist (Kapitel 2).

1.3 Reaktionsrate: eine Geschwindigkeit für alle Stoffe

Bei der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure verschwinden je Zeiteinheit doppelt so viele Oxonium-Ionen, wie Wasserstoffmoleküle entstehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt also davon ab, auf welchen Stoff man sie bezieht. Damit eine Reaktion **eine** Geschwindigkeit hat, teilt man durch den stöchiometrischen Koeffizienten.

Definition

Für eine Reaktion $a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \rightarrow c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}$ ist die **Reaktionsrate**

$$r = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta c(\mathrm{A})}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta c(\mathrm{B})}{\Delta t} = \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta c(\mathrm{C})}{\Delta t} = \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta c(\mathrm{D})}{\Delta t}.$$

Sie ist für alle Stoffe der Reaktion gleich. Bei einer umkehrbaren Reaktion (Kapitel 3) unterscheidet man die Reaktionsrate der Hinreaktion r_{hin} und die der Rückreaktion $r_{\mathrm{rück}}$.

Für Magnesium und Salzsäure zwischen 0 s und 60 s ist $r = \frac{1}{2} \cdot 4{,}9 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L \cdot s}} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L \cdot s}}$. In vielen Büchern werden „Reaktionsgeschwindigkeit“ und „Reaktionsrate“ gleichbedeutend verwendet; wichtig ist, dass man angibt, auf welchen Stoff sich ein Wert bezieht.

Typischer Fehler

Falsch: „Die Reaktionsgeschwindigkeit von 0 s bis 60 s ist die Steigung der Kurve bei 30 s.“

Richtig: Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit ist die Steigung der Sekante durch die Kurvenpunkte bei 0 s und 60 s. Die Tangente bei 30 s liefert die momentane Geschwindigkeit, die nur bei einer Geraden mit der mittleren übereinstimmt.

Bei gekrümmten Kurven unterscheiden sich mittlere und momentane Reaktionsgeschwindigkeit. Außerdem: Beim Edukt ist die Steigung negativ, die Reaktionsgeschwindigkeit wird aber positiv angegeben.

Fachbegriffe

Reaktionsgeschwindigkeit: Konzentrationsänderung eines Stoffes je Zeit; mittlere (Sekante) und momentane (Tangente) Reaktionsgeschwindigkeit.

Reaktionsrate: auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogene, für alle Stoffe einer Reaktion gleiche Geschwindigkeit; bei umkehrbaren Reaktionen getrennt für Hin- und Rückreaktion.

Konzentrations-Zeit-Diagramm: Auftragung der Konzentration eines Stoffes gegen die Zeit.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Stoßtheorie-Box** ↗

2 Stoßtheorie: Konzentration und Temperatur

BP 3.4.2 (2) Abi 2027

Warum läuft eine Reaktion bei höherer Konzentration schneller? Warum genügen oft schon zehn Grad mehr, um sie doppelt so schnell zu machen? Die Antwort liefert ein Modell der Teilchenebene.

2.1 Die Stoßtheorie

Nach der **Stoßtheorie** können zwei Teilchen nur miteinander reagieren, wenn sie zusammenstoßen. Nicht jeder Stoß führt aber zur Reaktion. Ein Stoß ist nur dann **wirksam**, wenn

a) die Teilchen mit ausreichender Energie zusammenstoßen: Die kinetische Energie der Stoßpartner muss mindestens so groß sein wie die **Aktivierungsenergie** E_A, die man braucht, um bestehende Bindungen zu lockern;
b) die Teilchen in einer **geeigneten Orientierung** zusammenstoßen, sodass die Atome, die eine neue Bindung bilden sollen, aufeinandertreffen.

Abbildung 41 zeigt das an der Reaktion von Stickstoffmonooxid mit Ozon, $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$, die in der Atmosphäre eine wichtige Rolle spielt. Nur wenn das Stickstoffatom auf ein äußeres Sauerstoffatom des Ozons trifft und die Energie ausreicht, bildet sich über einen kurzlebigen **Übergangszustand** die neue N–O-Bindung.

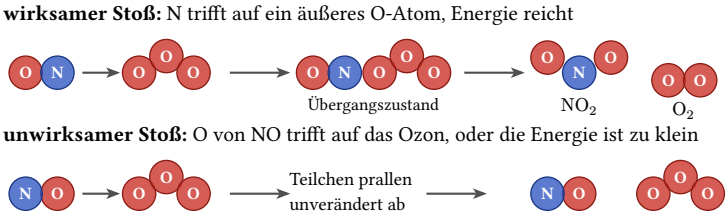


Abbildung 41: Wirksamer und unwirksamer Stoß bei der Reaktion $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (schematisch).

In einem Gas bei Raumtemperatur erfährt jedes Molekül etwa zehn Milliarden Stöße pro Sekunde. Würde jeder Stoß zur Reaktion führen, wären alle Gasreaktionen in Sekundenbruchteilen beendet. Dass viele Reaktionen trotzdem langsam sind, liegt daran, dass nur ein winziger Bruchteil der Stöße wirksam ist.

2.2 Abhängigkeit von der Konzentration

Je mehr Teilchen in einem Volumen sind, desto häufiger stoßen sie zusammen. Wie Abbildung 42 zeigt, ist die Zahl der möglichen Begegnungen zwischen einem Teilchen A und einem Teilchen B gleich dem Produkt der Teilchenzahlen. Verdoppelt man die Konzentration von A, verdoppelt sich die Zahl der Stöße A–B je Sekunde; verdoppelt man zusätzlich die von B, vervierfacht sie sich.

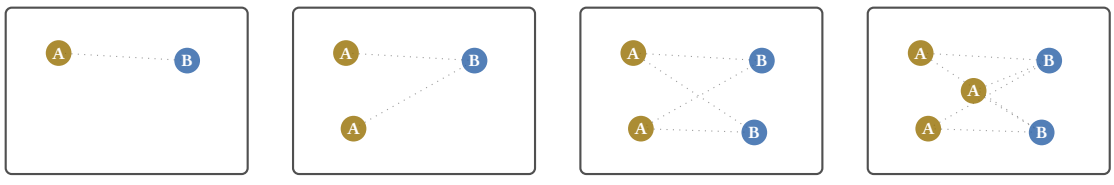


Abbildung 42: Die Zahl der möglichen Paare A–B ist das Produkt der Teilchenzahlen von A und B.

Wenn eine Reaktion in einem einzigen Schritt durch den Stoß eines Teilchens A mit einem Teilchen B abläuft (eine **Elementarreaktion**), ist deshalb die Reaktionsrate proportional zu beiden Konzentrationen:

Merksatz

Für eine Elementarreaktion $A + B \rightarrow$ Produkte gilt das **Geschwindigkeitsgesetz**

$$r = k \cdot c(A) \cdot c(B).$$

Die **Geschwindigkeitskonstante** k hängt von der Reaktion, der Temperatur und einem eventuell vorhandenen Katalysator ab, nicht aber von den Konzentrationen.

Viele Reaktionen bestehen allerdings aus mehreren Schritten (Kapitel 4). Ihr Geschwindigkeitsgesetz muss man dann durch Messungen ermitteln; aus der Reaktionsgleichung allein lässt es sich nicht ablesen. Bei Magnesium und Salzsäure zeigt die Messung $r \sim c(H_3O^+)$, solange die Oberfläche des Magnesiums praktisch gleich bleibt.

Versuch: Natriumthiosulfat und Salzsäure

Aufbau: Becherglas auf einem Blatt Papier, auf das ein schwarzes Kreuz gezeichnet ist.

Durchführung: 50 mL Natriumthiosulfat-Lösung werden mit 5 mL Salzsäure ($c = 2\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, Überschuss) gemischt. Man misst die Zeit t, bis das Kreuz von oben nicht mehr zu sehen ist. Variiert werden die Konzentration der Thiosulfat-Lösung (bei 20 °C) und die Temperatur (bei $c = 0{,}050\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$).

Beobachtung: Die Lösung trübt sich gelblich weiß. Beispielmesswerte:

$c(S_2O_3^{2-})$ **in** $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	0,100	0,075	0,050	0,025
t **in s (20 °C)**	22	30	45	90
Temperatur in °C	20	30	40	50
t **in s** ($c = 0{,}050\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$)	45	22	11	6

Deutung: $S_2O_3^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightarrow S(s) + SO_2(aq) + 3H_2O(l)$. Bis zum Verschwinden des Kreuzes muss immer dieselbe Menge Schwefel entstehen, deshalb ist $\frac{1}{t}$ ein Maß für die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit. Doppelte Konzentration ergibt halbe Zeit ($\frac{1}{t} \sim c$); je 10 K Temperaturerhöhung halbiert sich die Zeit etwa.

Sicherheit: Es entsteht etwas Schwefeldioxid (giftig, stechender Geruch): gut lüften oder im Abzug arbeiten. Schutzbrille.

2.3 Abhängigkeit von der Temperatur: die RGT-Regel

Für viele Reaktionen gilt in der Nähe der Raumtemperatur die **RGT-Regel** (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel, nach van 't Hoff):

Merksatz

RGT-Regel: Eine Temperaturerhöhung um 10 K steigert die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf das Doppelte bis Vierfache.

Die Regel ist eine Faustregel. Sie gilt nur in einem begrenzten Temperaturbereich und nicht für alle Reaktionen; bei Enzymreaktionen kehrt sich die Wirkung oberhalb von etwa 40 °C sogar um, weil die Enzyme zerstört werden.

Warum ist der Einfluss der Temperatur so groß? Bei höherer Temperatur bewegen sich die Teilchen schneller und stoßen häufiger zusammen. Dieser Effekt ist aber klein: Von 300 K auf 310 K steigt die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen nur um knapp 2 %. Entscheidend ist etwas anderes. Die Teilchen eines Stoffes haben nicht alle dieselbe Energie; ihre Energien sind über einen weiten Bereich verteilt (Abbildung 43). Nur der kleine Anteil der Teilchen rechts von der Mindestenergie E_A kann wirksam stoßen. Bei höherer Temperatur verschiebt sich die Verteilung nach rechts und wird flacher, und der Anteil oberhalb von E_A wächst stark.

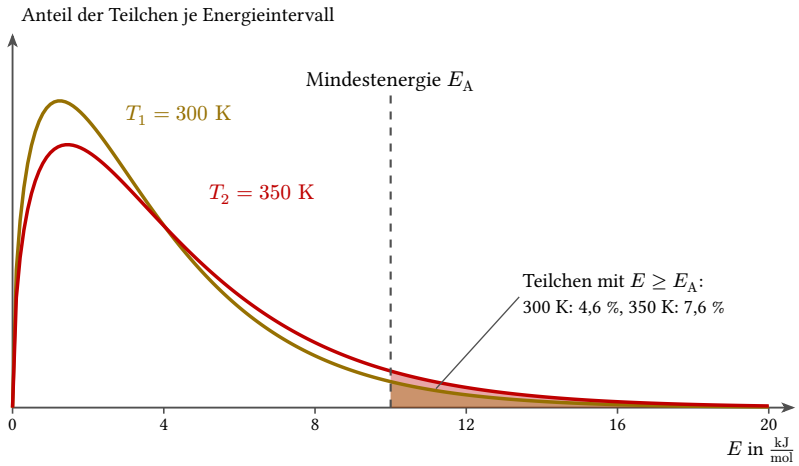


Abbildung 43: Verteilung der kinetischen Energie der Teilchen (Maxwell-Boltzmann-Verteilung, berechnet) bei zwei Temperaturen. Die farbigen Flächen rechts von E_A sind die Anteile der Teilchen, die wirksam stoßen können. Damit die Flächen sichtbar sind, ist hier $E_A = 10\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gewählt; typische Werte liegen bei 50 bis 100 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Beispiel 3

Warum sich die Geschwindigkeit verdoppelt. Der Anteil der Teilchen mit einer Energie von mindestens E_A ist näherungsweise proportional zu $e^{-\frac{E_\mathrm{A}}{RT}}$. Für eine typische Aktivierungsenergie $E_\mathrm{A} = 50\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ ergibt sich beim Übergang von 300 K auf 310 K:

$$\frac{e^{-\frac{E_\mathrm{A}}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_\mathrm{A}}{RT_1}}} = e^{\frac{E_\mathrm{A}}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)}$$

Mit $T_1 = 300\ \mathrm{K}$ und $T_2 = 310\ \mathrm{K}$ ist der Exponent

$$\frac{E_\mathrm{A}}{R}\cdot\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) = \frac{50\ 000\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}}{8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}}\cdot\left(\frac{1}{300\ \mathrm{K}}-\frac{1}{310\ \mathrm{K}}\right) = 6014\ \mathrm{K}\cdot 1{,}075\cdot 10^{-4}\ \mathrm{K}^{-1} = 0{,}65,$$

also wächst der Anteil um den Faktor $e^{0{,}65} \approx 1{,}9$. Der Anteil der energiereichen Teilchen wächst also um den Faktor 1,9, die Stoßzahl dagegen nur um 2 %. Das erklärt die RGT-Regel.

2.4 Aktivierungsenergie und Katalysator

Im **Energiediagramm** einer Reaktion (Abbildung 44) liegt zwischen Edukten und Produkten ein Energieberg. Seine Höhe über dem Niveau der Edukte ist die Aktivierungsenergie E_A. Am Gipfel liegt der **Übergangszustand** (auch aktivierter Komplex): eine Anordnung der Atome, in der alte Bindungen halb gelöst und neue halb gebildet sind. Die Reaktionsenthalpie $\Delta_\mathrm{r}H$ ist die Differenz der Niveaus von Produkten und Edukten (CL1); sie hat mit der Höhe des Berges nichts zu tun.

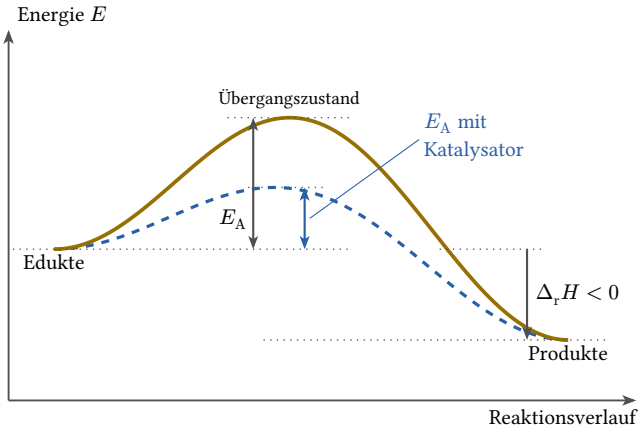


Abbildung 44: Energiediagramm einer exothermen Reaktion ohne und mit Katalysator. Der Katalysator senkt die Aktivierungsenergie, ändert aber die Reaktionsenthalpie nicht.

Ein **Katalysator** ist ein Stoff, der eine Reaktion beschleunigt und dabei selbst nicht verbraucht wird. Er eröffnet einen anderen Reaktionsweg mit niedrigerer Aktivierungsenergie, meist über Zwischenstufen, an denen er beteiligt ist, und liegt am Ende unverändert vor. Weil mehr Teilchen die niedrigere Schwelle überwinden, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, oft um viele Größenordnungen. Man unterscheidet die **homogene Katalyse**, bei der Katalysator und Edukte in derselben Phase vorliegen (Schwefelsäure bei der Veresterung, Kapitel 4), und die **heterogene Katalyse**, bei der die Reaktion an der Oberfläche eines festen Katalysators abläuft (Platin im Abgaskatalysator, Eisen bei der Ammoniaksynthese, Kapitel 10). Ausführlich, mit dem metastabilen Zustand, in CL1.

2.5 Zerteilungsgrad

Bei Reaktionen zwischen einem Feststoff und einer Flüssigkeit oder einem Gas können nur die Teilchen an der Oberfläche des Feststoffs reagieren. Je feiner der Feststoff zerteilt ist, desto größer ist seine Oberfläche und desto schneller verläuft die Reaktion. Ein Würfel mit 1 cm Kantenlänge hat eine Oberfläche von 6 cm^2. Zerlegt man ihn in Würfelchen mit 1 mm Kantenlänge, entstehen 1000 Würfelchen mit zusammen $1000 \cdot 6 \cdot (0{,}1\ \mathrm{cm})^2 = 60\ \mathrm{cm}^2$, zehnmal so viel. Deshalb reagiert Magnesiumpulver heftiger als Magnesiumband, und deshalb können Mehl- und Kohlenstaub in der Luft explodieren, obwohl ein Haufen Mehl kaum brennt.

Ausblick: die Arrhenius-Gleichung (nicht im Bildungsplan)

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten beschreibt die Arrhenius-Gleichung $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$. Der Faktor A fasst Stoßzahl und Orientierung zusammen, der Exponentialfaktor den Anteil der energiereichen Stöße. Misst man k bei mehreren Temperaturen, kann man daraus die Aktivierungsenergie bestimmen. Die RGT-Regel ist ein Sonderfall für Aktivierungsenergien um 50 bis 100 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei Raumtemperatur.

Typischer Fehler

Falsch: „Bei höherer Temperatur reagieren die Teilchen schneller, weil sie häufiger zusammenstoßen."

Richtig: Bei höherer Temperatur steigt vor allem der Anteil der Stöße, deren Energie die Aktivierungsenergie erreicht. Die Zahl der Stöße nimmt nur wenig zu.

Die Stoßzahl wächst mit der Wurzel aus der Temperatur, also um rund 2 % je 10 K. Eine Verdopplung der Geschwindigkeit lässt sich damit nicht erklären.

Fachbegriffe

Stoßtheorie: Modell, nach dem Teilchen nur reagieren, wenn sie mit ausreichender Energie (mindestens E_A) und geeigneter Orientierung zusammenstoßen (wirksamer Stoß).

Aktivierungsenergie: Mindestenergie, die die Stoßpartner für einen wirksamen Stoß brauchen; Höhe des Energieberges über den Edukten.

Geschwindigkeitsgesetz: Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Konzentrationen, bei einer Elementarreaktion $A + B$: $r = k \cdot c(A) \cdot c(B)$.

RGT-Regel: Temperaturerhöhung um 10 K steigert die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf das Zwei- bis Vierfache.

Katalysator: Stoff, der durch einen Reaktionsweg mit kleinerer Aktivierungsenergie eine Reaktion beschleunigt, ohne verbraucht zu werden.

Zerteilungsgrad: Feinheit eines Feststoffs; größere Oberfläche bedeutet schnellere Reaktion.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Stoßtheorie-Box** ↗

3 Umkehrbare Reaktionen

BP 3.4.2 (1) Abi 2027

In Tropfsteinhöhlen wachsen Stalaktiten von der Decke herab, an manchen Stellen nur einen Millimeter in zehn Jahren. Das Wasser, das von der Decke tropft, hat auf seinem Weg durch den Boden Kohlenstoffdioxid aufgenommen und damit Kalkstein gelöst. In der Höhle gibt es einen Teil des Kohlenstoffdioxids an die Luft ab, und der Kalk scheidet sich wieder ab. Dieselbe Reaktion läuft also einmal in die eine und einmal in die andere Richtung:

$$\mathrm{CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^-(aq)}$$

3.1 Hin- und Rückreaktion

Eine Reaktion heißt **umkehrbar** (reversibel), wenn ihre Produkte unter geeigneten Bedingungen wieder zu den Edukten reagieren können. Die Reaktion von links nach rechts heißt **Hinreaktion**, die von rechts nach links **Rückreaktion**. Das Zeichen $\rightleftharpoons$ (Gleichgewichtspfeil) zeigt, dass beide ablaufen.

Versuch: Kupfersulfat entwässern und wässern

Durchführung: Man erhitzt blaues Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat im Reagenzglas vorsichtig über der Brennerflamme. Nach dem Abkühlen gibt man einige Tropfen Wasser auf den Rückstand.
Beobachtung: Beim Erhitzen wird der Feststoff weiß, am kühlen Rand des Glases schlägt sich Wasser nieder. Mit Wasser wird der weiße Feststoff wieder blau und erwärmt sich deutlich.
Deutung: $\mathrm{CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4(s) + 5H_2O(g)}$. Die Hinreaktion ist endotherm und läuft beim Erhitzen ab, die Rückreaktion ist exotherm. Weißes Kupfersulfat dient deshalb auch als Nachweismittel für Wasser.
Sicherheit: Kupfer(II)-sulfat (GHS07, GHS09) ist gesundheitsschädlich beim Verschlucken und giftig für Wasserorganismen; Reste sammeln. Reagenzglas nicht auf Personen richten.

Auch Ammoniumchlorid zeigt beide Richtungen in einem einzigen Reagenzglas (Abbildung 45): Im heißen unteren Teil zerfällt der Feststoff in die Gase Ammoniak und Chlorwasserstoff, im kühlen oberen Teil bilden sie wieder festes Ammoniumchlorid. Es sieht aus, als würde das Salz sublimieren, tatsächlich laufen zwei entgegengesetzte Reaktionen ab.

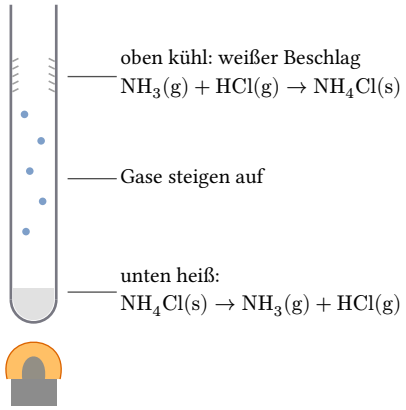


Abbildung 45: Ammoniumchlorid im Reagenzglas: Hinreaktion im heißen, Rückreaktion im kühlen Bereich.

Ein bekanntes Beispiel aus der Gasphase ist die Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod. Erhitzt man ein Gemisch aus Wasserstoff und violettem Ioddampf in einem geschlossenen Gefäß auf etwa 450 °C, wird die Farbe schwächer, verschwindet aber nie ganz. Erhitzt man dagegen reinen, farblosen Iodwasserstoff, tritt die violette Farbe des Iods auf:

$$\mathrm{H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)}$$

3.2 Offenes und geschlossenes System

Ob beide Richtungen zum Zug kommen, hängt vom System ab (zu den Systemarten CL1). Brennt man Kalk in einem offenen Ofen, entweicht das Kohlenstoffdioxid:

$$\mathrm{CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)\uparrow}$$

Weil das Gas die Reaktionszone verlässt, kann die Rückreaktion nicht stattfinden, und der Kalk wird vollständig zersetzt. In einem geschlossenen Gefäß dagegen sammelt sich das Kohlenstoffdioxid an, reagiert teilweise mit dem gebrannten Kalk zurück, und die Zersetzung bleibt unvollständig.

Merksatz

Eine Reaktion kann nur dann zu einem chemischen Gleichgewicht führen, wenn sie **umkehrbar** ist und in einem **geschlossenen System** abläuft, in dem alle Edukte und Produkte beisammen bleiben. Verlässt ein Produkt das System (Gas entweicht, Niederschlag fällt aus und wird abgetrennt), läuft die Reaktion vollständig in eine Richtung ab.

Grundsätzlich ist jede Reaktion umkehrbar. Bei vielen liegt die Rückreaktion aber so weit im Hintergrund, dass man sie nicht bemerkt: Aus Kohlenstoffdioxid und Wasser bildet sich unter Alltagsbedingungen kein Holz zurück. Solche Reaktionen nennt man praktisch **nicht umkehrbar**. Reaktionen, bei denen Edukte und Produkte in messbaren Mengen nebeneinander vorliegen, heißen **unvollständig ablaufende Reaktionen** (siehe auch CL1, Grenzen der energetischen Betrachtung).

Typischer Fehler

Falsch: „Eine umkehrbare Reaktion läuft erst in die eine Richtung und dann, wenn sie fertig ist, in die andere."
Richtig: Sobald Produkte vorhanden sind, läuft die Rückreaktion gleichzeitig mit der Hinreaktion ab. Welche Richtung überwiegt, hängt von den Konzentrationen und den Bedingungen ab.

Beim Ammoniumchlorid-Versuch laufen Hin- und Rückreaktion an verschiedenen Orten ab, weil die Temperatur verschieden ist. In einem Gefäß mit gleichmäßiger Temperatur laufen sie am selben Ort zur selben Zeit ab.

Fachbegriffe

umkehrbare Reaktion: Reaktion, deren Produkte wieder zu den Edukten reagieren können; Zeichen $\rightleftharpoons$.
Hinreaktion, Rückreaktion: Reaktion von links nach rechts bzw. von rechts nach links in der Reaktionsgleichung.
geschlossenes System: System, das Energie, aber keine Stoffe mit der Umgebung austauscht; Voraussetzung für ein Gleichgewicht.
unvollständig ablaufende Reaktion: Reaktion, bei der Edukte und Produkte am Ende in messbaren Mengen nebeneinander vorliegen.

Üben: **noctua** ↗

4 Veresterung und Esterhydrolyse

BP 3.4.2 (3) Abi 2027

Bananen, Ananas, Birnen: Ihr typischer Duft stammt zu einem großen Teil von Estern. Nach Banane riecht 3-Methylbutylacetat, nach Ananas Ethylbutanoat. Ethylacetat riecht fruchtig und nach Lösungsmittel; es steckt in Nagellackentferner und Klebstoffen. Ester entstehen aus einer Carbonsäure und einem Alkohol, und an ihrer Bildung lässt sich besonders gut zeigen, warum eine Reaktion umkehrbar ist.

4.1 Die Reaktion

Bei der **Veresterung** reagiert eine Carbonsäure mit einem Alkohol unter Abspaltung von Wasser zu einem **Ester**. Die Gruppe –COO–, die die beiden Reste verbindet, heißt **Estergruppe**. Ohne Katalysator verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur äußerst langsam; man setzt deshalb etwas konzentrierte Schwefelsäure zu, die Oxonium-Ionen liefert.

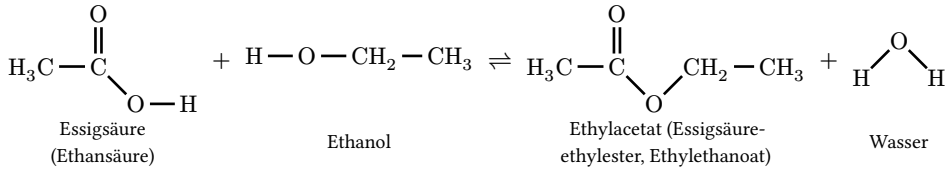


Abbildung 46: Veresterung von Essigsäure mit Ethanol. Die Rückreaktion ist die Esterhydrolyse.

Allgemein mit den Resten R und R':

$$\mathrm{R\text{–}COOH + R'\text{–}OH \rightleftharpoons R\text{–}COO\text{–}R' + H_2O}$$

Die Rückreaktion, die Spaltung eines Esters mit Wasser zu Carbonsäure und Alkohol, heißt **Esterhydrolyse** („Spaltung durch Wasser"). Sie wird ebenfalls durch Oxonium-Ionen katalysiert. Ester benennt man nach der Säure und dem Alkoholrest: Ethylethanoat oder Essigsäureethylester, kurz Ethylacetat (Acetat vom lateinischen *acetum*, Essig).

Versuch: Herstellung von Ethylacetat

Durchführung: Im Reagenzglas mischt man je 2 mL Ethanol und Essigsäure (Eisessig) und gibt vorsichtig 5 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu. Das Glas wird etwa 10 Minuten in ein 70 °C warmes Wasserbad gestellt. Dann gießt man den Inhalt in ein Becherglas mit kalter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und prüft den Geruch durch vorsichtiges Zufächeln.
Beobachtung: Auf der wässrigen Lösung schwimmt eine dünne, ölige Schicht; es riecht fruchtig nach Klebstoff. Die Hydrogencarbonat-Lösung schäumt.
Deutung: Es ist Ethylacetat entstanden, das sich kaum in Wasser löst und eine geringere Dichte hat. Die Hydrogencarbonat-Lösung neutralisiert die überschüssige Essigsäure, deren stechender Geruch sonst den Esterduft überdeckt.
Sicherheit: Ethanol (GHS02, GHS07) und Ethylacetat (GHS02, GHS07) sind leicht entzündbar, Eisessig (GHS02, GHS05) und konzentrierte Schwefelsäure (GHS05) verätzen Haut und Augen: Schutzbrille, Handschuhe, keine offene Flamme.

4.2 Der Reaktionsmechanismus

Eine Reaktionsgleichung sagt, welche Stoffe reagieren und entstehen. Wie die Atome dabei Schritt für Schritt umgruppiert werden, beschreibt der **Reaktionsmechanismus**. Er wird mit Strukturformeln aufgeschrieben, in denen gekrümmte Pfeile den Weg von Elektronenpaaren zeigen: Ein Pfeil beginnt an einem freien Elektronenpaar oder an einer Bindung und zeigt dorthin, wo das Elektronenpaar eine neue Bindung bildet oder als freies Elektronenpaar hingeht.

Zwei Begriffe sind dafür zentral (ausführlich in CL5):

- Ein **Nucleophil** („kernliebend") ist ein Teilchen mit einem freien Elektronenpaar, das es einem positiv polarisierten oder positiv geladenen Atom anbietet. Alkohole sind Nucleophile: Ihr Sauerstoffatom hat zwei freie Elektronenpaare.
- Ein **Elektrophil** („elektronenliebend") ist ein Teilchen mit Elektronenmangel, das ein Elektronenpaar aufnehmen kann, zum Beispiel ein positiv geladenes Kohlenstoffatom.

Das Kohlenstoffatom der Carboxygruppe ist zwar positiv polarisiert, denn die beiden Sauerstoffatome ziehen Elektronen an sich. Für einen Angriff des schwachen Nucleophils Alkohol reicht das aber nicht aus. Hier setzt der Katalysator an. Die säurekatalysierte Veresterung verläuft in fünf Schritten (Abbildung 47 und Abbildung 48):

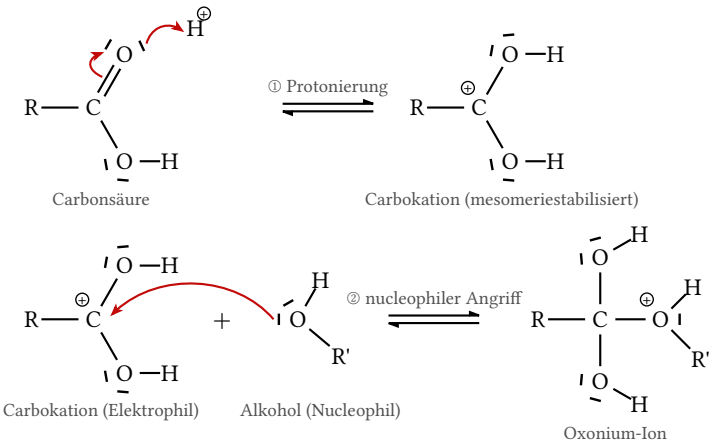


Abbildung 47: Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung, Schritte 1 und 2. Rote Pfeile: Verschiebung von Elektronenpaaren; Striche am Atom: freie Elektronenpaare.

1. **Protonierung:** Ein freies Elektronenpaar des Carbonyl-Sauerstoffatoms bindet ein Proton aus einem Oxonium-Ion. Zugleich verschiebt sich das Elektronenpaar der C=O-Doppelbindung zum Sauerstoffatom. Es entsteht ein **Carbokation**, ein Teilchen mit einem positiv geladenen Kohlenstoffatom. Die positive Ladung ist durch Mesomerie über das Kohlenstoffatom und die beiden Sauerstoffatome verteilt und dadurch stabilisiert; das Kohlenstoffatom ist aber viel stärker elektrophil als in der Säure.
2. **Nucleophiler Angriff:** Ein freies Elektronenpaar des Alkohol-Sauerstoffatoms bildet eine Bindung zum positiv geladenen Kohlenstoffatom. Dieser **nucleophile Angriff** ist der entscheidende Schritt, in dem die neue C–O-Bindung entsteht. Das Kohlenstoffatom trägt jetzt vier Bindungspartner (tetraedrische Anordnung), die positive Ladung sitzt am Sauerstoffatom des früheren Alkohols (Oxonium-Ion).

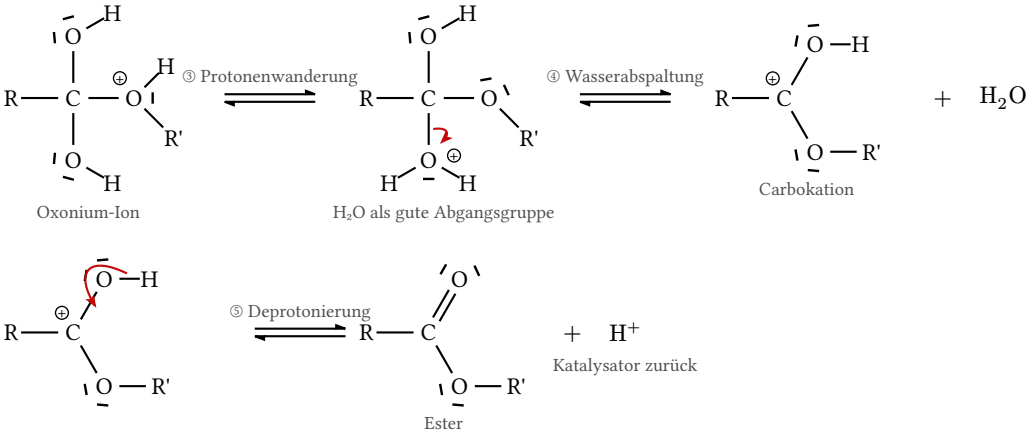


Abbildung 48: Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung, Schritte 3 bis 5. Im fünften Schritt wird das Proton zurückgegeben: Die Schwefelsäure wirkt als Katalysator.

3. **Protonenwanderung:** Ein Proton wandert, meist mithilfe eines Wassermoleküls, vom Oxonium-Sauerstoffatom zu einer der beiden OH-Gruppen.
4. **Wasserabspaltung:** Die protonierte OH-Gruppe ist eine gute Abgangsgruppe. Die C–O-Bindung bricht, beide Bindungselektronen bleiben beim Sauerstoffatom, und ein Wassermolekül löst sich ab. Zurück bleibt wieder ein mesomeriestabilisiertes Carbokation.
5. **Deprotonierung:** Das Proton der verbliebenen OH-Gruppe wird abgegeben; das Elektronenpaar der O–H-Bindung bildet die C=O-Doppelbindung. Es entsteht der Ester, und das Proton steht wieder als Katalysator zur Verfügung.

Der Mechanismus erklärt mehrere Beobachtungen zugleich:

- **Warum Säure katalysiert:** Erst die Protonierung macht das Kohlenstoffatom so elektrophil, dass der Alkohol angreifen kann. Das Proton wird im letzten Schritt zurückgegeben.
- **Warum die Reaktion umkehrbar ist:** Jeder einzelne Schritt ist umkehrbar. Liest man den Mechanismus von hinten, erhält man den Mechanismus der säurekatalysierten Esterhydrolyse: Protonierung des Esters, nucleophiler Angriff eines **Wassermoleküls** auf das Carbokation, Protonenwanderung, Abspaltung des Alkohols, Deprotonierung. Hin- und Rückreaktion laufen über dieselben Zwischenstufen.

- **Woher der Sauerstoff im Wasser stammt:** Nach dem Mechanismus bricht die C–O-Bindung der **Säure**, das Sauerstoffatom des Alkohols bleibt im Ester. Das wurde 1938 mit Isotopenmarkierung bestätigt (Roberts und Urey): Setzt man einen Alkohol ein, dessen Sauerstoffatom das schwere Isotop ^{18}O ist, findet man das ^{18}O vollständig im Ester und nicht im Wasser.

Typischer Fehler

Falsch: „Bei der Veresterung reagiert die Säure mit der Hydroxygruppe des Alkohols wie bei einer Neutralisation; das Wasser bildet sich aus dem H der Säure und der OH-Gruppe des Alkohols."

Richtig: Der Alkohol greift mit einem freien Elektronenpaar seines Sauerstoffatoms als Nucleophil an. Das Wasser entsteht aus der OH-Gruppe der Säure und dem H-Atom der OH-Gruppe des Alkohols; das ^{18}O-Experiment belegt das.

Alkohole sind keine Basen im Sinne von Hydroxid-Ionen: Die OH-Gruppe ist kovalent gebunden und wird nicht abgegeben.

4.3 Verseifung: die nicht umkehrbare Esterspaltung

Spaltet man einen Ester statt mit Säure mit Natronlauge, verläuft die Reaktion vollständig:

$$\mathrm{R\text{–}COO\text{–}R' + OH^- \rightarrow R\text{–}COO^- + R'\text{–}OH}$$

Hier greift das Hydroxid-Ion als starkes Nucleophil direkt am Carbonyl-Kohlenstoffatom an. Es entsteht aber kein Säuremolekül, sondern ein Carboxylat-Anion. Seine negative Ladung ist über beide Sauerstoffatome verteilt; ein Alkohol kann es nicht mehr nucleophil angreifen. Damit fehlt die Rückreaktion. Diese Esterspaltung heißt **Verseifung**, weil so aus Fetten Seifen hergestellt werden (CL4).

Fachbegriffe

Veresterung: umkehrbare Reaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol zu einem Ester und Wasser, katalysiert durch Oxonium-Ionen.

Esterhydrolyse: Rückreaktion der Veresterung, Spaltung eines Esters durch Wasser in Säure und Alkohol.

Reaktionsmechanismus: schrittweise Beschreibung einer Reaktion auf Teilchenebene mit Zwischenstufen und Elektronenpaarverschiebungen.

Carbokation: Teilchen mit einem positiv geladenen Kohlenstoffatom; hier durch Protonierung der Carbonylgruppe entstanden und mesomeriestabilisiert.

nucleophiler Angriff: Bindungsbildung, bei der ein Teilchen mit freiem Elektronenpaar (Nucleophil) ein elektrophiles Atom angreift.

Üben: **noctua** ↗

5 Das dynamische Gleichgewicht

BP 3.4.2 (4), 3.4.2 (6) Abi 2027

Mischt man ein Mol Essigsäure mit einem Mol Ethanol und etwas Schwefelsäure in einem verschlossenen Kolben, so entsteht Ester – aber nie ein ganzes Mol. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur ändert sich die Zusammensetzung nicht mehr: Etwa zwei Drittel der Säure sind verestert, ein Drittel nicht. Mischt man umgekehrt ein Mol Ester mit einem Mol Wasser, stellt sich **dieselbe** Zusammensetzung ein. Warum bleibt die Reaktion stehen, und warum genau dort?

5.1 Angleichung der Reaktionsraten

Zu Beginn sind nur Säure und Alkohol vorhanden. Die Hinreaktion läuft mit ihrer größten Rate ab, die Rückreaktion gar nicht, denn es gibt noch keinen Ester. Mit der Zeit sinken die Konzentrationen von Säure und Alkohol, und damit sinkt die Rate der Hinreaktion. Gleichzeitig steigen die Konzentrationen von Ester und Wasser, und die Rückreaktion wird schneller. Die beiden Raten nähern sich an, bis sie gleich groß sind (Abbildung 49). Ab diesem Moment wird in jeder Sekunde genauso viel Ester gebildet wie gespalten: Die Konzentrationen ändern sich nicht mehr.

Nach dem Geschwindigkeitsgesetz aus Kapitel 2 gilt, wenn man die Reaktion vereinfachend als einen Schritt betrachtet:

$$r_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c(\text{Säure}) \cdot c(\text{Alkohol}), \quad r_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c(\text{Ester}) \cdot c(\text{Wasser})$$

Mit diesen Gleichungen lässt sich der zeitliche Verlauf berechnen. Abbildung 50 zeigt das Ergebnis für $k_{\text{hin}} = 4 \cdot k_{\text{rück}}$ und Anfangskonzentrationen von je 1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

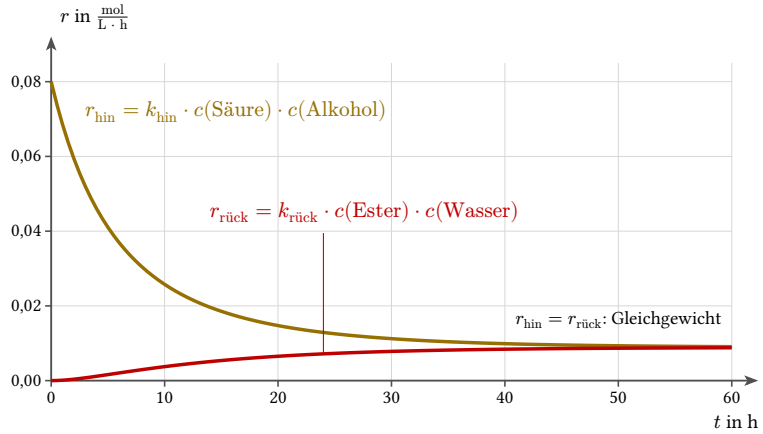


Abbildung 49: Reaktionsraten bei der Einstellung des Estergleichgewichts (berechnet mit $k_{\text{hin}} = 0{,}08\ \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{h}}$, $k_{\text{rück}} = 0{,}02\ \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{h}}$). Im Gleichgewicht sind beide Raten gleich, aber nicht null.

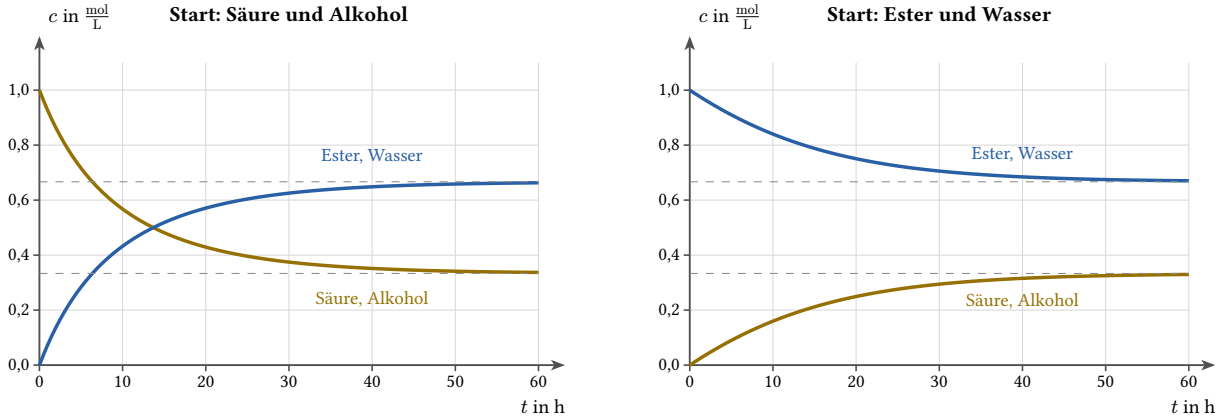


Abbildung 50: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten (berechnet, gleiche Geschwindigkeitskonstanten wie in Abbildung 49). Beide Ansätze erreichen dieselben Gleichgewichtskonzentrationen.

Definition

Ein **chemisches Gleichgewicht** ist der Zustand einer umkehrbaren Reaktion in einem geschlossenen System, in dem die Reaktionsraten von Hin- und Rückreaktion gleich groß sind: $r_{\text{hin}} = r_{\text{rück}}$. Merkmale:

- Makroskopisch (auf der Stoffebene) ändert sich nichts mehr: Konzentrationen, Farbe, Druck bleiben konstant.
- Mikroskopisch (auf der Teilchenebene) laufen Hin- und Rückreaktion weiter, mit gleicher Rate. Das Gleichgewicht ist **dynamisch**.
- Es stellt sich von beiden Seiten ein, also aus den Edukten wie aus den Produkten.
- Seine Lage hängt von den Bedingungen ab (Temperatur, Konzentrationen, bei Gasen auch vom Druck), nicht aber von einem Katalysator. Ein Katalysator beschleunigt Hin- und Rückreaktion gleichermaßen; das Gleichgewicht stellt sich schneller ein.

Dass im Gleichgewicht tatsächlich weiter reagiert wird, kann man mit Isotopen zeigen. Gibt man zu einem Estergleichgewicht eine Spur Ethanol, dessen Kohlenstoffatome das Isotop ^{13}C enthalten, so wenig, dass sich die Konzentrationen praktisch nicht ändern, findet man das ^{13}C nach einiger Zeit auch im Ester. Ebenso tauschen die Ionen einer gesättigten Salzlösung ständig mit dem Bodenkörper aus (Kapitel 8).

Typischer Fehler

Falsch: „Im Gleichgewicht sind die Konzentrationen der Edukte und Produkte gleich groß."

Richtig: Im Gleichgewicht sind die **Reaktionsraten** von Hin- und Rückreaktion gleich groß. Die Konzentrationen sind konstant, aber im Allgemeinen verschieden; beim Estergleichgewicht ist $c(\text{Ester})$ doppelt so groß wie $c(\text{Säure})$.

Ebenso falsch: „Im Gleichgewicht ist die Reaktion zum Stillstand gekommen." Stillstand herrscht nur auf der Stoffebene.

5.2 Modellexperiment: der Stechheberversuch

Die Angleichung der Raten lässt sich mit einem einfachen Modellversuch nachvollziehen. Er bildet nicht die Teilchen ab, sondern nur den Zusammenhang „Rate proportional zur Menge".

Versuch: Stechheber

Aufbau: Zwei gleiche Messzylinder A und B (Innendurchmesser 3,0 cm), zwei offene Glasrohre mit 8 mm und 6 mm Innendurchmesser (Abbildung 51).

Durchführung: Zylinder A enthält 50 mL Wasser, B ist leer. Bei jeder Übertragung tauchen zwei Personen gleichzeitig ihr Rohr bis zum Boden ein – das weite Rohr in A, das enge in B –, verschließen es oben mit dem Finger und entleeren es in den jeweils anderen Zylinder. Nach jeder Übertragung werden beide Volumina notiert; etwa 30 Übertragungen.

Beobachtung: Zuerst wandert viel Wasser von A nach B und wenig zurück. Die Volumina ändern sich immer weniger und pendeln sich bei etwa 18 mL in A und 32 mL in B ein (Abbildung 52). Beginnt man mit vollem B und leerem A, stellen sich dieselben Endwerte ein.

Deutung: Ein Rohr nimmt so viel Wasser auf, wie es der Füllhöhe im Zylinder entspricht; die übertragene Menge ist also proportional zum Volumen im Zylinder, so wie die Reaktionsrate proportional zur Konzentration ist. Das weite Rohr überträgt je Schritt den Anteil $\left(\frac{8}{30}\right)^2 = 0{,}071$, das enge den Anteil $\left(\frac{6}{30}\right)^2 = 0{,}040$. Im „Gleichgewicht" sind die übertragenen Mengen gleich: $0{,}071 \cdot V_A = 0{,}040 \cdot V_B$, also $\frac{V_B}{V_A} = \frac{0{,}071}{0{,}040} = 1{,}78$. Mit $V_A + V_B = 50\ \text{mL}$ folgt $V_A = 18\ \text{mL}$ und $V_B = 32\ \text{mL}$.

Sicherheit: keine besonderen Gefahren.

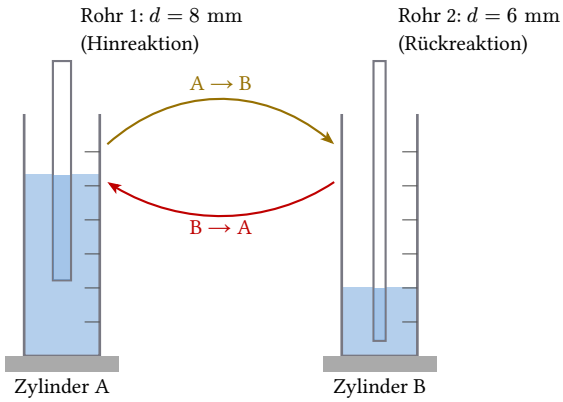


Abbildung 51: Modellversuch zur Gleichgewichtseinstellung mit zwei Messzylindern und zwei Glasrohren verschiedener Weite.

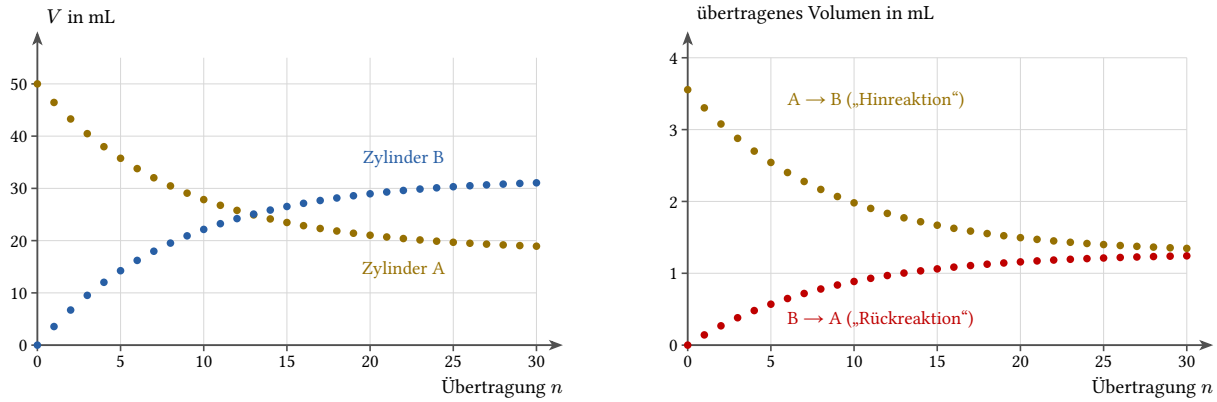


Abbildung 52: Stechheberversuch, aus den Anteilen 0,071 und 0,040 je Übertragung berechnet. Links die Volumina in den Zylindern, rechts die je Übertragung transportierten Volumina („Reaktionsraten“).

Das Modell zeigt gut, dass das Gleichgewicht durch die Angleichung der Raten zustande kommt, dass es dynamisch ist (es wird ständig Wasser übertragen) und dass es von beiden Seiten erreicht wird. Wie jedes Modell hat es Grenzen:

- Die Übertragungen erfolgen in Schritten, während Reaktionen kontinuierlich ablaufen.
- Übertragen wird Wasser als Ganzes, nicht einzelne Teilchen; die Stoffe „verwandeln“ sich nicht ineinander.
- Die übertragene Menge hängt nur vom Inhalt **eines** Zylinders ab. Bei der Esterbildung hängt die Rate vom Produkt zweier Konzentrationen ab.
- Temperatureinflüsse oder ein Katalysator lassen sich nur grob nachbilden (etwa durch ein anderes Rohr).

Ein weiteres verbreitetes Modell ist der „Apfelkrieg“: Zwei Gruppen werfen Äpfel über einen Zaun, wobei jede Gruppe umso mehr wirft, je mehr Äpfel auf ihrer Seite liegen.

Fachbegriffe

chemisches Gleichgewicht: Zustand einer umkehrbaren Reaktion im geschlossenen System mit $r_{\text{hin}} = r_{\text{rück}}$; Konzentrationen konstant.
dynamisches Gleichgewicht: Hin- und Rückreaktion laufen im Gleichgewicht mit gleicher Rate weiter.
Modellexperiment: Versuch, der einen Zusammenhang (hier Rate proportional zur Menge) anschaulich nachbildet, nicht aber die Teilchen selbst.

Üben: **noctua** ↗

6 Gleichgewichtskonzentrationen messen

BP 3.4.2 (5) Abi 2027

1862 untersuchten Marcellin Berthelot und Léon Péan de Saint-Gilles in Paris die Bildung von Estern. Sie mischten Säuren und Alkohole in verschiedenen Mengenverhältnissen, ließen die Gemische in zugeschmolzenen Glasröhren über Wochen stehen und bestimmten dann, wie viel Säure übrig war. Ihre Messungen zeigten, dass die Reaktion immer an einem bestimmten Punkt stehen bleibt und dass dieser Punkt von den Anfangsmengen abhängt. Zwei norwegische Forscher, Cato Guldberg und Peter Waage, fanden 1864 in solchen Daten eine Gesetzmäßigkeit: das Massenwirkungsgesetz (Kapitel 7). Das Estergleichgewicht ist bis heute das klassische Beispiel dafür, wie man Gleichgewichtskonzentrationen experimentell ermittelt.

6.1 Die Idee: nur einen Stoff messen

Im Estergleichgewicht liegen vier Stoffe vor. Man muss aber nur **einen** davon bestimmen, denn die Reaktionsgleichung verknüpft alle Stoffmengen: Für jedes Mol Säure, das verbraucht wird, verschwindet ein Mol Alkohol, und es entstehen je ein Mol Ester und Wasser. Am einfachsten lässt sich die Säure bestimmen, durch Titration mit Natronlauge (Abbildung 53).

Dabei gibt es drei Schwierigkeiten:

- **Der Katalysator ist auch eine Säure.** Die zugesetzte Schwefelsäure verbraucht ebenfalls Natronlauge. Ihren Anteil bestimmt man in einer **Blindprobe**: Man titriert dieselbe Menge Schwefelsäure ohne Essigsäure und zieht das Volumen ab.
- **Das Gleichgewicht darf sich beim Titrieren nicht verschieben.** Wird Essigsäure durch die Lauge entfernt, könnte Ester zu Säure zerfallen (Esterhydrolyse). Man verdünnt die Probe deshalb mit Eiswasser und titriert rasch. Abkühlen und Verdünnen verlangsamen die Hydrolyse so stark, dass das Gleichgewicht „eingefroren“ ist.
- **Das Gleichgewicht muss erreicht sein.** Bei Raumtemperatur dauert das trotz Katalysator mehrere Tage; erhitzen unter Rückfluss verkürzt die Zeit auf etwa eine Stunde.

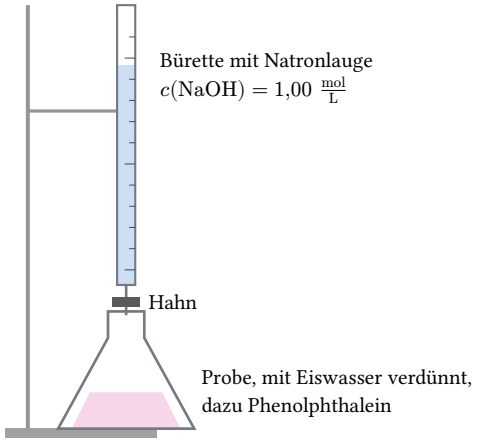


Abbildung 53: Bestimmung der Essigsäure im Gleichgewichtsgemisch durch Titration mit Natronlauge.

Versuch: Estergleichgewicht

Durchführung: In vier Erlenmeyerkolben mit Stopfen werden die Ansätze aus Tabelle 15 gemischt (Essigsäure: Eisessig, $M = 60\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$; Ethanol: absolut, $M = 46\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$), jeweils mit 0,20 mL konzentrierter Schwefelsäure. Die Kolben stehen eine Woche verschlossen bei 20 °C. Dann wird jeder Ansatz vollständig in 100 mL Eiswasser gegossen und mit Natronlauge, $c = 1{,}00\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$, gegen Phenolphthalein titriert, bis die Lösung schwach rosa bleibt. Blindprobe: 0,20 mL Schwefelsäure in 100 mL Eiswasser.

Beobachtung: Die Blindprobe verbraucht 7,4 mL Natronlauge. Die Volumina der Ansätze stehen in Tabelle 15.

Deutung: siehe Beispiel unten.

Sicherheit: Eisessig (GHS02, GHS05), konzentrierte Schwefelsäure (GHS05) und Natronlauge dieser Konzentration (GHS05) verätzen Haut und Augen; Ethanol und Ethylacetat (GHS02, GHS07) sind leicht entzündbar. Schutzbrille, Handschuhe, keine offene Flamme.

Ansatz	n_0(Säure)	n_0(Alkohol)	n_0(Ester)	n_0(Wasser)	V(NaOH)	K_c
1	0,100 mol	0,100 mol	0	0	40,9 mL	3,9
2	0,100 mol	0,200 mol	0	0	22,8 mL	4,0
3	0	0	0,100 mol	0,100 mol	40,6 mL	4,0
4	0,100 mol	0,100 mol	0	0,100 mol	53,0 mL	4,0

Tabelle 15: Ansätze und Messwerte zum Estergleichgewicht (Beispielmesswerte, 20 °C). Die letzte Spalte wird im Beispiel und in Kapitel 7 erklärt.

Beispiel 4

Auswertung von Ansatz 2. Zieht man die Blindprobe ab, entfallen auf die Essigsäure $V = 22{,}8\ \text{mL} - 7{,}4\ \text{mL} = 15{,}4\ \text{mL}$ Natronlauge. Weil Essigsäure und Natronlauge im Stoffmengenverhältnis 1 : 1 reagieren, ist

$$n(\text{Säure}) = c(\text{NaOH}) \cdot V = 1{,}00\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0{,}0154\ \text{L} = 0{,}0154\ \text{mol}.$$

Verbraucht wurden $0{,}100\ \text{mol} - 0{,}0154\ \text{mol} = 0{,}0846\ \text{mol}$ Säure. Genauso viel Alkohol wurde verbraucht, und genauso viel Ester und Wasser sind entstanden:

	Säure	Alkohol	Ester	Wasser
Anfang	0,100 mol	0,200 mol	0	0
Änderung	−0,0846 mol	−0,0846 mol	+0,0846 mol	+0,0846 mol
Gleichgewicht	0,0154 mol	0,1154 mol	0,0846 mol	0,0846 mol

Das Mengenverhältnis der Produkte zu den Edukten ergibt

$$\frac{n(\text{Ester}) \cdot n(\text{Wasser})}{n(\text{Säure}) \cdot n(\text{Alkohol})} = \frac{0{,}0846 \cdot 0{,}0846}{0{,}0154 \cdot 0{,}1154} = 4{,}0.$$

Wertet man alle vier Ansätze so aus, erhält man jedes Mal etwa 4, obwohl die Anfangsmengen ganz verschieden sind (Tabelle 15). Ansatz 3 zeigt, dass sich das Gleichgewicht auch von der Seite des Esters einstellt: Ansatz 1 und 3 enthalten dieselben Atome und erreichen dieselbe Zusammensetzung. Ansatz 2 zeigt, dass ein Überschuss Alkohol mehr Säure in Ester verwandelt (85 % statt 67 %), Ansatz 4, dass zugesetztes Wasser die Esterausbeute senkt (54 %). Diese Zahl 4 ist die Gleichgewichtskonstante des Estergleichgewichts; warum es auf genau diesen Quotienten ankommt, zeigt das nächste Kapitel.

Fehlerquellen

- Konzentrierte Schwefelsäure und nicht ganz wasserfreie Ausgangsstoffe bringen etwas Wasser mit; das senkt die Esterausbeute und den berechneten Quotienten leicht.
- Wird zu langsam oder zu warm titriert, zerfällt etwas Ester, und man findet zu viel Säure.
- Ethylacetat und Ethanol sind flüchtig; schlecht verschlossene Kolben verlieren Stoff.
- Der Umschlagspunkt von Phenolphthalein wird leicht überschritten.

Fachbegriffe

Gleichgewichtskonzentration: Konzentration eines Stoffes, wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat.
Estergleichgewicht: Gleichgewicht zwischen Carbonsäure, Alkohol, Ester und Wasser; für Essigsäure und Ethanol mit $K_c \approx 4$.
Blindprobe: Messung ohne den zu bestimmenden Stoff, um den Beitrag anderer Bestandteile (hier des Katalysators) abzuziehen.
Einfrieren eines Gleichgewichts: starkes Verlangsamen von Hin- und Rückreaktion durch Abkühlen und Verdünnen, damit die Messung das Gleichgewicht nicht verschiebt.

Üben: **noctua** ↗

7 Das Massenwirkungsgesetz

BP 3.4.2 (7) Abi 2027

Guldberg und Waage nannten die Konzentration eines Stoffes seine „wirksame Masse“. Daher hat das Gesetz, das die Lage eines Gleichgewichts beschreibt, seinen Namen. Mit ihm kann man aus wenigen Messwerten vorhersagen, wie viel Produkt eine Reaktion höchstens liefert und wie man die Ausbeute steigert.

7.1 Herleitung aus den Reaktionsraten

Im Gleichgewicht sind die Reaktionsraten von Hin- und Rückreaktion gleich. Für eine Reaktion $\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D}$, die in einem Schritt abläuft, gilt nach Kapitel 2:

$$r_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c(\mathrm{A}) \cdot c(\mathrm{B}) \quad \text{und} \quad r_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c(\mathrm{C}) \cdot c(\mathrm{D})$$

Gleichsetzen ergibt

$$k_{\text{hin}} \cdot c(\mathrm{A}) \cdot c(\mathrm{B}) = k_{\text{rück}} \cdot c(\mathrm{C}) \cdot c(\mathrm{D}) \quad \Rightarrow \quad \frac{c(\mathrm{C}) \cdot c(\mathrm{D})}{c(\mathrm{A}) \cdot c(\mathrm{B})} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = K_{\mathrm{c}}.$$

Weil die Geschwindigkeitskonstanten nur von der Temperatur abhängen, ist auch ihr Quotient bei gegebener Temperatur konstant. Er heißt **Gleichgewichtskonstante** K_{c}. Für das Estergleichgewicht ist $K_{\mathrm{c}} = 4$: Die Hinreaktion hat eine viermal so große Geschwindigkeitskonstante wie die Rückreaktion.

Läuft eine Reaktion $2\ \mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{C}$ in einem Schritt ab, müssen zwei Teilchen A zusammenstoßen, und $r_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c(\mathrm{A}) \cdot c(\mathrm{A}) = k_{\text{hin}} \cdot c^2(\mathrm{A})$. So erscheinen die stöchiometrischen Koeffizienten als Exponenten. Die Herleitung gilt streng nur für Reaktionen in einem Schritt. Das Ergebnis gilt aber für jede Reaktion, auch wenn sie über viele Zwischenstufen abläuft; das zeigt die Thermodynamik (Ausblick unten).

Merksatz

Massenwirkungsgesetz (MWG). Für eine Reaktion $a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \rightleftharpoons c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}$ im Gleichgewicht gilt bei konstanter Temperatur:

$$K_{\mathrm{c}} = \frac{c^{c}(\mathrm{C}) \cdot c^{d}(\mathrm{D})}{c^{a}(\mathrm{A}) \cdot c^{b}(\mathrm{B})}$$

Im Zähler stehen die Gleichgewichtskonzentrationen der Produkte, im Nenner die der Edukte, jeweils mit dem stöchiometrischen Koeffizienten als Exponent. K_{c} hängt nur von der Reaktion und der Temperatur ab, nicht von den Anfangskonzentrationen, nicht vom Druck und nicht von einem Katalysator.

Das MWG in dieser Form gilt für **homogene Gleichgewichte**, bei denen alle Stoffe in derselben Phase vorliegen, also alle gasförmig oder alle in einer Lösung gelöst. Gleichgewichte mit Feststoffen behandelt Kapitel 8. Wasser erscheint im MWG des Estergleichgewichts, weil es dort ein Reaktionspartner in vergleichbarer Konzentration ist; in verdünnten wässrigen Lösungen ist es dagegen Lösungsmittel mit praktisch konstanter Konzentration und wird in die Konstante einbezogen (CL3).

7.2 Bedeutung und Einheit von K_{c}

Gleichgewicht	Temperatur	K_{c}	Lage
$\mathrm{CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O}$	25 °C	4	Mitte, etwas rechts
$\mathrm{H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\ HI(g)}$	448 °C	50,5	rechts
$\mathrm{N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)}$	25 °C	$4{,}64 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	links
$\mathrm{N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)}$	450 °C	$0{,}16\ \frac{\text{L}^2}{\text{mol}^2}$	links

Tabelle 16: Gleichgewichtskonstanten einiger Reaktionen (Lehrbuchwerte; K_{c} für Ammoniak aus K_p nach Brown u. a. umgerechnet).

- Ist $K_{\mathrm{c}} \gg 1$, überwiegen im Gleichgewicht die Produkte; das Gleichgewicht „liegt rechts“. Bei $K_{\mathrm{c}} > 10^{3}$ ist die Reaktion praktisch vollständig.
- Ist $K_{\mathrm{c}} \ll 1$, überwiegen die Edukte; das Gleichgewicht „liegt links“. Bei $K_{\mathrm{c}} < 10^{-3}$ findet praktisch keine Reaktion statt.

- Die **Einheit** von K_c ergibt sich aus dem MWG: $\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^{\Delta\nu}$ mit $\Delta\nu = (c+d) - (a+b)$. Beim Estergleichgewicht und bei Iodwasserstoff ist $\Delta\nu = 0$, K_c hat keine Einheit; bei N_2O_4 ist $\Delta\nu = 1$, beim Ammoniak $\Delta\nu = -2$.
- Für die Rückreaktion gilt der Kehrwert: Das Gleichgewicht $2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ hat bei 448 °C $K_c = \frac{1}{50{,}5} = 0{,}0198$. Wer eine Gleichgewichtskonstante angibt, muss deshalb immer die Reaktionsgleichung dazuschreiben.

Merksatz

Reaktionsquotient. Setzt man beliebige, momentane Konzentrationen in den Ausdruck des MWG ein, erhält man den Reaktionsquotienten Q. Ist $Q < K_c$, läuft die Hinreaktion bevorzugt ab, bis $Q = K_c$; ist $Q > K_c$, die Rückreaktion. Bei $Q = K_c$ herrscht Gleichgewicht.

7.3 Rechnen mit dem MWG

Vorgehen: Gleichgewichtskonzentrationen berechnen

a) Reaktionsgleichung aufstellen und MWG formulieren.
b) **Bilanztabelle** anlegen: Zeilen „Anfang“, „Änderung“, „Gleichgewicht“, eine Spalte je Stoff. Die Änderung schreibt man mit einer Unbekannten x und den stöchiometrischen Koeffizienten.
c) Die Gleichgewichtskonzentrationen in das MWG einsetzen und nach x auflösen (oft eine quadratische Gleichung).
d) Die Lösung auswählen, die chemisch sinnvoll ist: Keine Konzentration darf negativ werden.
e) Ergebnis prüfen, indem man die Konzentrationen in das MWG einsetzt.

Beispiel 5

K_c aus Messwerten. In einem Gemisch aus Wasserstoff, Iod und Iodwasserstoff findet man bei 448 °C im Gleichgewicht $c(H_2) = c(I_2) = 1{,}14 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c(HI) = 8{,}10 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

$$K_c = \frac{c^2(HI)}{c(H_2)\cdot c(I_2)} = \frac{(8{,}10\cdot 10^{-3})^2}{1{,}14\cdot 10^{-3}\cdot 1{,}14\cdot 10^{-3}} = \frac{6{,}56\cdot 10^{-5}}{1{,}30\cdot 10^{-6}} = 50{,}5$$

Beispiel 6

Gleichgewichtskonzentrationen aus K_c. In einen 2,00-L-Kolben gibt man bei 448 °C je 0,500 mol Wasserstoff und Iod; die Anfangskonzentrationen sind je 0,250 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	H_2	I_2	HI
Anfang	0,250	0,250	0
Änderung	$-x$	$-x$	$+2x$
Gleichgewicht	$0{,}250 - x$	$0{,}250 - x$	$2x$

$$50{,}5 = \frac{(2x)^2}{(0{,}250-x)^2} \quad\Rightarrow\quad \sqrt{50{,}5} = \frac{2x}{0{,}250-x} \quad\Rightarrow\quad 7{,}106\cdot(0{,}250-x) = 2x \quad\Rightarrow\quad x = \frac{1{,}777}{9{,}106} = 0{,}195$$

Im Gleichgewicht: $c(HI) = 0{,}390\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $c(H_2) = c(I_2) = 0{,}055\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Probe: $\frac{0{,}390^2}{0{,}055^2} \approx 50$. Es reagieren 78 % des Wasserstoffs.

Beispiel 7

Ausbeute durch Überschuss. Wie viel Essigsäure wird verestert, wenn man 1,00 mol Säure mit 3,00 mol Ethanol umsetzt ($K_c = 4{,}0$)? Weil $\Delta\nu = 0$ ist, kürzt sich das Volumen, und man kann mit Stoffmengen rechnen:

$$4{,}0 = \frac{x\cdot x}{(1{,}00-x)(3{,}00-x)} \quad\Rightarrow\quad x^2 = 4{,}0\cdot(3{,}00 - 4{,}00x + x^2) \quad\Rightarrow\quad 3x^2 - 16x + 12 = 0$$

$$x_{1,2} = \frac{16 \pm \sqrt{256-144}}{6} = \frac{16 \pm 10{,}58}{6} \quad\Rightarrow\quad x_1 = 4{,}43, \quad x_2 = 0{,}903$$

x_1 ist größer als die eingesetzte Säuremenge und scheidet aus. Es werden 0,903 mol, also 90 % der Säure verestert, gegenüber 67 % bei äquimolarem Ansatz. Ein Überschuss des billigeren Edukts erhöht die Ausbeute des teureren.

Beispiel 8

Gleichgewicht mit $\Delta\nu \neq 0$. Distickstofftetraoxid zerfällt teilweise in braunes Stickstoffdioxid: $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$, bei 25 °C $K_c = 4{,}64 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Anfangskonzentration $c_0(N_2O_4) = 0{,}0100\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, im Gleichgewicht $c(N_2O_4) = 0{,}0100 - x$ und $c(NO_2) = 2x$:

$$4{,}64 \cdot 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{0{,}0100 - x} \quad \Rightarrow \quad 4x^2 + 4{,}64 \cdot 10^{-3}x - 4{,}64 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-4{,}64 \cdot 10^{-3} + \sqrt{(4{,}64 \cdot 10^{-3})^2 + 16 \cdot 4{,}64 \cdot 10^{-5}}}{8} = 2{,}87 \cdot 10^{-3}$$

Im Gleichgewicht: $c(NO_2) = 5{,}75 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $c(N_2O_4) = 7{,}13 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Knapp 29 % des N_2O_4 sind zerfallen.

Ausblick: K_c und die freie Reaktionsenthalpie

Die Thermodynamik verknüpft die Gleichgewichtskonstante mit der freien Standard-Reaktionsenthalpie aus CL1: $\Delta_r G^\circ = -RT \cdot \ln(K)$. Eine stark exergonische Reaktion ($\Delta_r G^\circ \ll 0$) hat ein großes K, eine stark endergonische ein sehr kleines. Bei $\Delta_r G^\circ = 0$ ist $K = 1$. Diese Beziehung ist der Grund, warum das MWG auch für Reaktionen mit vielen Zwischenstufen gilt. (Streng genommen steht hier eine auf Standardkonzentrationen bezogene, einheitenlose Konstante.)

Typischer Fehler

Falsch: „Gibt man mehr Säure zum Estergleichgewicht, wird K_c größer, weil mehr Ester entsteht."

Richtig: K_c bleibt gleich. Die Zugabe stört das Gleichgewicht ($Q < K_c$); es bildet sich Ester, bis der Quotient wieder K_c erreicht. Nur eine Temperaturänderung ändert K_c.

Ein häufiger Rechenfehler ist außerdem, die Anfangskonzentrationen statt der Gleichgewichtskonzentrationen in das MWG einzusetzen.

Fachbegriffe

Massenwirkungsgesetz: Im Gleichgewicht ist der Quotient aus dem Produkt der Produktkonzentrationen und dem Produkt der Eduktkonzentrationen (jeweils hoch Koeffizient) bei gegebener Temperatur konstant.
Gleichgewichtskonstante K_c: Wert dieses Quotienten; Maß für die Lage des Gleichgewichts, nur temperaturabhängig.
homogenes Gleichgewicht: Gleichgewicht, bei dem alle Stoffe in derselben Phase vorliegen.
Reaktionsquotient Q: MWG-Ausdruck mit momentanen Konzentrationen; der Vergleich mit K_c zeigt die Richtung der Reaktion.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Gleichgewicht verschieben** ↗

8 Löslichkeitsgleichgewichte

BP 3.4.2 (8) Abi 2027

Bevor der Magen-Darm-Trakt geröntgt wird, trinken Patienten einen Brei aus Bariumsulfat, der die Röntgenstrahlen abschirmt. Dabei sind Barium-Ionen giftig. Der Brei ist trotzdem ungefährlich, weil sich Bariumsulfat so wenig in Wasser löst, dass kaum Barium-Ionen in den Körper gelangen. Wie wenig, lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz berechnen.

8.1 Der Lösungsvorgang

Ein Salz ist aus Ionen aufgebaut, die im Ionengitter durch starke elektrostatische Anziehung zusammengehalten werden. Gibt man das Salz in Wasser, lagern sich Wassermoleküle an die Ionen an der Oberfläche des Kristalls an. Wassermoleküle sind Dipole: Das Sauerstoffatom trägt eine negative Teilladung, die Wasserstoffatome tragen positive Teilladungen. An ein Kation wenden sie sich mit dem Sauerstoffatom, an ein Anion mit den Wasserstoffatomen (Abbildung 54). Diese **Wechselwirkung zwischen Ionen und Dipolmolekülen** (Ion-Dipol-Wechselwirkung) lockert die Ionen aus dem Gitter. Jedes gelöste Ion ist dann von einer **Hydrathülle** umgeben; man sagt, es ist **hydratisiert**, und schreibt „(aq)“.

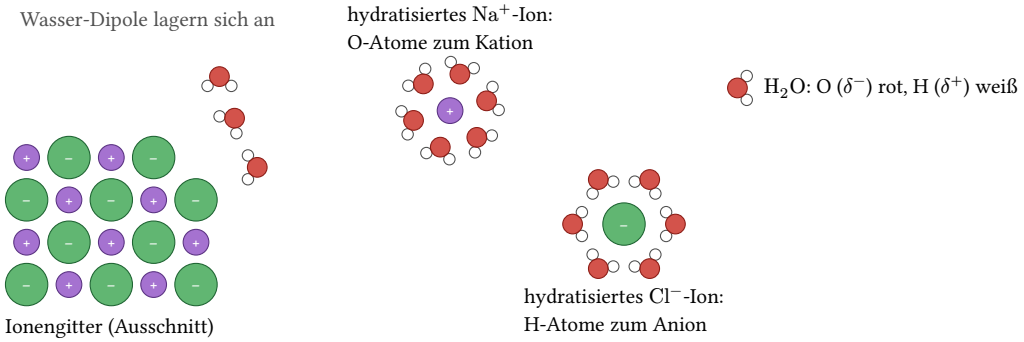


Abbildung 54: Lösen von Natriumchlorid: Wasser-Dipole lösen Ionen aus dem Gitter und umhüllen sie (Hydratation). Schematisch, Größenverhältnisse der Ionen ungefähr richtig.

Energetisch konkurrieren zwei Vorgänge. Um das Gitter zu zerlegen, muss Energie aufgewendet werden (**Gitterenthalpie**). Bei der Hydratation wird Energie frei (**Hydratationsenthalpie**). Die Summe ist die **Lösungsenthalpie**. Sie kann positiv oder negativ sein: Calciumchlorid löst sich stark exotherm ($\Delta_\mathrm{L}H = -81\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, genutzt in manchen Einweg-Wärmepacks), Ammoniumnitrat stark endotherm ($+26\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, Kältepacks), Natriumchlorid fast ohne Wärmetönung ($+4\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$). Dass sich auch Salze mit positiver Lösungsenthalpie freiwillig lösen, liegt an der Zunahme der Entropie: Die Ionen verteilen sich im ganzen Wasser (CL1).

8.2 Das heterogene Gleichgewicht und das Löslichkeitsprodukt

Gibt man so viel Silberchlorid in Wasser, dass ein Rest ungelöst am Boden bleibt (**Bodenkörper**), entsteht eine **gesättigte Lösung**. In ihr gehen in jeder Sekunde Ionen aus dem Kristall in Lösung, und ebenso viele Ionen lagern sich wieder an den Kristall an:

$$\mathrm{AgCl(s)} \rightleftharpoons \mathrm{Ag^+(aq) + Cl^-(aq)}$$

Weil Feststoff und Lösung verschiedene Phasen sind, ist das ein **heterogenes Gleichgewicht**. Wendet man das MWG an, steht im Nenner die „Konzentration“ des Feststoffs. Sie ist aber keine veränderliche Größe: Ein reiner Feststoff hat immer dieselbe Zusammensetzung, gleichgültig wie viel davon da ist; er ist nur über seine Oberfläche am Gleichgewicht beteiligt. Man bezieht ihn deshalb in die Konstante ein.

Merksatz

Löslichkeitsprodukt. Für ein schwer lösliches Salz $\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n$ im Gleichgewicht mit seiner gesättigten Lösung, $\mathrm{A}_m\mathrm{B}_n\mathrm{(s)} \rightleftharpoons m\mathrm{A}^{n+}\mathrm{(aq)} + n\mathrm{B}^{m-}\mathrm{(aq)}$, gilt (IQB-Formelsammlung):

$$K_\mathrm{L} = c^m(\mathrm{A}^{n+}) \cdot c^n(\mathrm{B}^{m-}), \quad \mathrm{p}K_\mathrm{L} = -\lg\{K_\mathrm{L}\}$$

Das **Löslichkeitsprodukt** K_L hängt nur vom Salz und von der Temperatur ab. $\{K_\mathrm{L}\}$ ist der Zahlenwert. Je kleiner K_L (je größer $\mathrm{p}K_\mathrm{L}$), desto schwerer löslich ist das Salz – aber nur beim Vergleich von Salzen desselben Formeltyps.

Salz	Typ	K_L	$\mathrm{p}K_\mathrm{L}$	Löslichkeit L in $\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$
Silberchlorid AgCl	AB	$1{,}77 \cdot 10^{-10}$	9,75	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$
Silberbromid AgBr	AB	$5{,}35 \cdot 10^{-13}$	12,27	$7{,}31 \cdot 10^{-7}$
Silberiodid AgI	AB	$8{,}52 \cdot 10^{-17}$	16,07	$9{,}23 \cdot 10^{-9}$
Bariumsulfat $BaSO_4$	AB	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	9,97	$1{,}04 \cdot 10^{-5}$
Calciumcarbonat $CaCO_3$ (Calcit)	AB	$3{,}36 \cdot 10^{-9}$	8,47	$5{,}80 \cdot 10^{-5}$
Calciumsulfat $CaSO_4$	AB	$4{,}93 \cdot 10^{-5}$	4,31	$7{,}02 \cdot 10^{-3}$
Calciumoxalat $CaC_2O_4 \cdot H_2O$	AB	$2{,}32 \cdot 10^{-9}$	8,63	$4{,}82 \cdot 10^{-5}$
Calciumfluorid CaF_2	AB_2	$3{,}45 \cdot 10^{-11}$	10,46	$2{,}05 \cdot 10^{-4}$
Blei(II)-iodid PbI_2	AB_2	$9{,}8 \cdot 10^{-9}$	8,01	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$
Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$	AB_2	$5{,}02 \cdot 10^{-6}$	5,30	$1{,}08 \cdot 10^{-2}$
Magnesiumhydroxid $Mg(OH)_2$	AB_2	$5{,}61 \cdot 10^{-12}$	11,25	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 17: Löslichkeitsprodukte bei 25 °C; Einheit $\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}\right)^2$ beim Typ AB, $\left(\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}\right)^3$ beim Typ AB_2. Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, Abschnitt 8 „Solubility Product Constants“. Löslichkeiten daraus berechnet.

8.3 Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt

Die **Löslichkeit** L eines Salzes ist die Stoffmenge, die sich in einem Liter Lösung höchstens löst. Aus dem Löslichkeitsprodukt lässt sich L berechnen.

Beispiel 9

Salz vom Typ AB. Löst sich Silberchlorid in reinem Wasser, entsteht aus jeder Formeleinheit je ein Ag^+ und ein Cl^-; also $c(Ag^+) = c(Cl^-) = L$:

$$K_\mathrm{L} = L \cdot L = L^2 \quad \Rightarrow \quad L = \sqrt{K_\mathrm{L}} = \sqrt{1{,}77 \cdot 10^{-10}\ \frac{\mathrm{mol}^2}{\mathrm{L}^2}} = 1{,}33 \cdot 10^{-5}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

Mit $M(\mathrm{AgCl}) = 143{,}3\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$ lösen sich in einem Liter Wasser nur 1,9 mg Silberchlorid.

Beispiel 10

Salz vom Typ AB_2. Calciumfluorid: $CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2F^-(aq)$. Aus jeder Formeleinheit entstehen ein Ca^{2+} und zwei F^-; also $c(Ca^{2+}) = L$ und $c(F^-) = 2L$:

$$K_\mathrm{L} = L \cdot (2L)^2 = 4L^3 \quad \Rightarrow \quad L = \sqrt[3]{\frac{K_\mathrm{L}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3{,}45 \cdot 10^{-11}}{4}}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} = 2{,}05 \cdot 10^{-4}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$$

Obwohl K_L von Calciumfluorid kleiner ist als von Silberchlorid, löst sich Calciumfluorid fünfzehnmal so gut.

Beispiel 11

Der Bariumbrei. Für Bariumsulfat ist $L = \sqrt{1{,}08 \cdot 10^{-10}}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}} = 1{,}04 \cdot 10^{-5}\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$. Mit $M(\mathrm{Ba}) = 137{,}3\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$ enthält ein Liter gesättigte Lösung nur 1,4 mg Barium-Ionen. Ein Brei mit 200 g Bariumsulfat gibt also nur einen winzigen Bruchteil seines Bariums ab. Lösliche Bariumsalze wie Bariumchlorid wären dagegen tödlich.

8.4 Fällen und gleichioniger Zusatz

Ob aus einer Lösung ein Niederschlag ausfällt, entscheidet der Vergleich des **Ionenprodukts** Q (das Produkt der momentanen Ionenkonzentrationen, gebildet wie K_L) mit dem Löslichkeitsprodukt:

- $Q < K_\mathrm{L}$: Die Lösung ist ungesättigt; vorhandener Feststoff löst sich weiter auf.
- $Q = K_\mathrm{L}$: Die Lösung ist gesättigt; Gleichgewicht.
- $Q > K_\mathrm{L}$: Die Lösung ist übersättigt; es fällt so viel Feststoff aus, bis $Q = K_\mathrm{L}$.

Beispiel 12

Fällt etwas aus? Man mischt 10 mL Silbernitrat-Lösung und 10 mL Natriumchlorid-Lösung, beide mit $c = 1{,}0 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Nach dem Mischen hat sich das Volumen verdoppelt, also $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 5{,}0 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

$$Q = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot 5{,}0 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}\ \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} > K_\text{L}(\text{AgCl}) = 1{,}77 \cdot 10^{-10}\ \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

Silberchlorid fällt aus, schon bei diesen sehr kleinen Konzentrationen. Darauf beruht der Nachweis von Chlorid-Ionen mit Silbernitrat-Lösung.

Gibt man zu einer gesättigten Silberchlorid-Lösung Natriumchlorid, steigt $c(\text{Cl}^-)$, das Ionenprodukt wird größer als K_L, und es fällt Silberchlorid aus. Die Löslichkeit eines Salzes sinkt also, wenn eines seiner Ionen schon in der Lösung vorhanden ist (**gleichioniger Zusatz**). In einer Natriumchlorid-Lösung mit $c(\text{Cl}^-) = 0{,}10\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ gilt $L(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) = \frac{K_\text{L}}{c(\text{Cl}^-)} = 1{,}77 \cdot 10^{-9}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, zehntausendmal weniger als in reinem Wasser. Analytiker waschen Niederschläge deshalb mit einer Lösung, die ein gleiches Ion enthält, damit sich möglichst wenig auflöst.

Versuch: Fällung von Silberhalogeniden

Durchführung: Je 2 mL Natriumchlorid-, Natriumbromid- und Kaliumiodid-Lösung ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) werden in drei Reagenzgläser gegeben und mit einigen Tropfen Silbernitrat-Lösung ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) versetzt. In einem zweiten Teil gibt man zu einem Gemisch aus Chlorid- und Iodid-Lösung tropfenweise Silbernitrat-Lösung.
Beobachtung: Es fallen weißes Silberchlorid, hellgelbes Silberbromid und gelbes Silberiodid aus. Im Gemisch fällt zuerst der gelbe Niederschlag.
Deutung: $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{X}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgX(s)}$ mit $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$. Silberiodid hat das kleinste Löslichkeitsprodukt; sein Ionenprodukt überschreitet K_L schon bei der kleinsten Silberkonzentration.
Sicherheit: Silbernitrat-Lösung (GHS05, GHS09) greift Metalle an, ist giftig für Wasserorganismen und färbt die Haut schwarz: Schutzbrille, Handschuhe; Reste in den Schwermetallabfall.

Löslichkeitsgleichgewichte begegnen einem auch im Alltag und in der Natur:

- **Kesselstein und Tropfsteine:** Calciumcarbonat fällt aus, wenn hartes Wasser erwärmt wird oder Kohlenstoffdioxid abgibt (Kapitel 3 und 9).
- **Nierensteine** bestehen oft aus Calciumoxalat. Wer viel oxalatreiche Nahrung (Rhabarber, Spinat) isst und wenig trinkt, erhöht das Ionenprodukt im Harn.
- **Zahnschmelz** löst sich in saurer Umgebung, weil Säure die Konzentration der basischen Anionen im Gleichgewicht senkt (CL3).

Typischer Fehler

Falsch: „Calciumfluorid ($K_\text{L} = 3{,}45 \cdot 10^{-11}$) ist schwerer löslich als Silberchlorid ($K_\text{L} = 1{,}77 \cdot 10^{-10}$), weil sein Löslichkeitsprodukt kleiner ist."
Richtig: Löslichkeitsprodukte darf man nur bei Salzen desselben Formeltyps direkt vergleichen. Die Löslichkeiten zeigen: $L(\text{CaF}_2) = 2{,}05 \cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ist größer als $L(\text{AgCl}) = 1{,}33 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$.

Ebenso häufig: beim Typ AB_2 vergessen, dass $c(\text{F}^-) = 2L$ ist und quadriert wird.

Fachbegriffe

Lösungsvorgang: Herauslösen der Ionen aus dem Gitter durch Wasser-Dipole und ihre Hydratation; Bilanz aus Gitter- und Hydratationsenthalpie.
Wechselwirkung zwischen Ionen und Dipolmolekülen: Anziehung zwischen einem Ion und den entgegengesetzten Teilladungen polarer Moleküle (Ion-Dipol-Wechselwirkung); Ursache der Hydrathülle.
heterogenes Gleichgewicht: Gleichgewicht zwischen Stoffen in verschiedenen Phasen, hier zwischen Bodenkörper und gesättigter Lösung.
Löslichkeitsprodukt K_L: Produkt der Ionenkonzentrationen in der gesättigten Lösung, jeweils hoch Koeffizient; $\text{p}K_\text{L} = -\lg\{K_\text{L}\}$.
Löslichkeit: Stoffmenge eines Salzes, die sich in einem Liter Lösung höchstens löst.
gleichioniger Zusatz: Zugabe eines Ions, das schon im Salz enthalten ist; senkt die Löslichkeit.

Üben: **noctua** ↗

9 Das Prinzip von Le Chatelier

BP 3.4.2 (9) Abi 2027

Öffnet man eine Flasche Mineralwasser, perlt Kohlenstoffdioxid aus. In der verschlossenen Flasche stand das gelöste Gas im Gleichgewicht mit dem Gas über der Flüssigkeit, $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq)$, bei erhöhtem Druck. Beim Öffnen fällt der Druck, und das Gleichgewicht verschiebt sich: Gas entweicht. Wie ein Gleichgewicht auf solche Änderungen reagiert, fasst ein Prinzip zusammen, das der französische Chemiker Henry Le Chatelier 1884 formulierte.

Merksatz

Prinzip von Le Chatelier (Prinzip vom kleinsten Zwang). Wird auf ein System im Gleichgewicht ein äußerer Zwang ausgeübt, etwa durch Änderung der Konzentration, des Drucks oder der Temperatur, so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der die Wirkung des Zwangs verringert wird.

Das Prinzip ist eine Regel, mit der man die Richtung einer Verschiebung schnell vorhersagt. **Erklären** lässt sich jede Verschiebung mit dem Massenwirkungsgesetz und den Reaktionsraten. Beide Wege werden im Folgenden gezeigt.

9.1 Konzentrationsänderung

Erhöht man die Konzentration eines Edukts, wird der Zwang verringert, indem dieses Edukt verbraucht wird: Das Gleichgewicht verschiebt sich nach rechts. Entfernt man ein Produkt, wird es nachgebildet: ebenfalls Verschiebung nach rechts.

Erklärung mit dem MWG: Nach der Zugabe eines Edukts ist der Nenner des Reaktionsquotienten größer, also $Q < K_c$. Die Hinreaktion überwiegt, bis Q wieder K_c erreicht. **Erklärung mit den Raten:** Die höhere Eduktkonzentration erhöht r_{hin}; die Rückreaktion holt erst auf, wenn genug Produkt entstanden ist.

Beispiel 13

Säurezugabe zum Estergleichgewicht. Ein Gleichgewicht mit $c(\text{Säure}) = c(\text{Alkohol}) = \frac{1}{3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $c(\text{Ester}) = c(\text{Wasser}) = \frac{2}{3}\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ($K_c = 4$) wird mit 1 $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Essigsäure versetzt (Volumenänderung vernachlässigt). Direkt danach:

$$Q = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{4}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 1 < K_c = 4$$

Es bildet sich weiterer Ester. Mit y als zusätzlich gebildeter Estermenge (in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$):

$$4 = \frac{\left(\frac{2}{3} + y\right)^2}{\left(\frac{4}{3} - y\right)\left(\frac{1}{3} - y\right)} \quad \Rightarrow \quad 3y^2 - 8y + \frac{4}{3} = 0 \quad \Rightarrow \quad y = \frac{8 - \sqrt{48}}{6} = 0{,}179$$

Neues Gleichgewicht: $c(\text{Ester}) = c(\text{Wasser}) = 0{,}845\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $c(\text{Säure}) = 1{,}155\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $c(\text{Alkohol}) = 0{,}155\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (Abbildung 55). Die zugegebene Säure wurde nur zu einem kleinen Teil verbraucht, der Alkohol dagegen ist jetzt zu 85 % verestert.

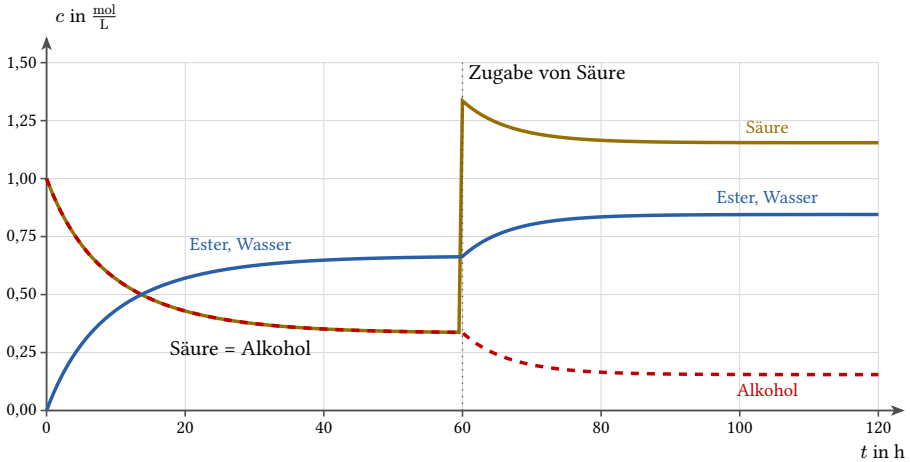


Abbildung 55: Konzentrations-Zeit-Diagramm: Zugabe von Essigsäure zu einem Estergleichgewicht nach 60 h (berechnet mit denselben Geschwindigkeitskonstanten wie in Kapitel 5).

Versuch: Eisen(III)-thiocyanat

Durchführung: Man mischt je 1 mL Eisen(III)-chlorid-Lösung und Kaliumthiocyanat-Lösung ($c = 0{,}1\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) und verdünnt mit Wasser, bis die Lösung hellrot ist. Die Lösung wird auf vier Reagenzgläser verteilt: Glas 1 bleibt zum Vergleich, in Glas 2 gibt man einige Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung, in Glas 3 einige Tropfen Kaliumthiocyanat-Lösung, in Glas 4 eine Spatelspitze Natriummonohydrogenphosphat.
Beobachtung: Glas 2 und 3 werden tiefrot, Glas 4 wird fast farblos.
Deutung: $Fe^{3+}(aq) + 3SCN^-(aq) \rightleftharpoons Fe(SCN)_3(aq)$ (blutrot; tatsächlich liegt überwiegend $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ vor). Zugabe eines Edukts verschiebt das Gleichgewicht nach rechts. Phosphat bindet Eisen(III)-Ionen in einem farblosen Komplex; das entzieht dem Gleichgewicht ein Edukt, es verschiebt sich nach links.
Sicherheit: Eisen(III)-chlorid-Lösung (GHS05, GHS07) reizt Haut und Augen; Kaliumthiocyanat (GHS07) ist gesundheitsschädlich und setzt mit starken Säuren giftige Gase frei: nicht ansäuern, Schutzbrille.

Die gezielte Entfernung eines Produkts ist in der Technik der wichtigste Weg zu hoher Ausbeute. Bei Esterherstellungen destilliert man den Ester oder das Wasser laufend ab, bei der Ammoniaksynthese wird Ammoniak auskondensiert (Kapitel 10). In offenen Systemen verläuft deshalb so manche umkehrbare Reaktion vollständig.

9.2 Druckänderung

Eine Druckänderung wirkt nur auf Gleichgewichte, an denen Gase beteiligt sind und bei denen sich die Zahl der Gasteilchen ändert ($\Delta\nu_{\text{Gas}} \neq 0$). Erhöht man den Druck durch Verkleinern des Volumens, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite mit der **kleineren** Zahl von Gasteilchen, denn so sinkt der Druck wieder etwas.

Erklärung mit dem MWG am Beispiel $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$: Halbiert man das Volumen, verdoppeln sich alle Konzentrationen. Der Zähler $c^2(NO_2)$ wird viermal, der Nenner $c(N_2O_4)$ nur zweimal so groß; also ist $Q = 2K_c > K_c$. Die Rückreaktion überwiegt, und NO_2 wird zu N_2O_4, bis $Q = K_c$. Mit den Zahlen aus Kapitel 7 sinkt der Zerfallsgrad dabei von 29 % auf 21 %.

Versuch: Stickstoffdioxid im Kolbenprober (Lehrerversuch)

Durchführung: Ein Kolbenprober mit braunem Stickstoffdioxid-Distickstofftetraoxid-Gemisch ist verschlossen. Man drückt den Kolben rasch auf etwa das halbe Volumen und hält ihn fest. Danach legt man zwei verschlossene Glaskolben mit dem Gasgemisch in Eiswasser bzw. in heißes Wasser.
Beobachtung: Beim Zusammendrücken wird das Gas zuerst dunkler und hellt dann innerhalb weniger Sekunden wieder etwas auf, bleibt aber dunkler als vorher. Im Eiswasser wird das Gas fast farblos, im heißen Wasser tiefbraun.
Deutung: Das sofortige Nachdunkeln kommt von der höheren Konzentration des braunen NO_2. Das anschließende Aufhellen ist die Gleichgewichtsverschiebung zur Seite mit weniger Gasteilchen (N_2O_4, farblos). Die Hinreaktion $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ ist endotherm ($\Delta_r H = +57\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$); Erwärmen verschiebt das Gleichgewicht nach rechts, Abkühlen nach links.
Sicherheit: Stickstoffdioxid (GHS03, GHS04, GHS05, GHS06) ist sehr giftig beim Einatmen und ätzend: nur im Abzug, nur in dicht verschlossenen Geräten, als Lehrerversuch.

Ändert sich die Zahl der Gasteilchen nicht, wie bei $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$, hat der Druck keinen Einfluss auf die Lage. Pumpt man bei gleichem Volumen ein Edelgas in den Reaktor, steigt zwar der Gesamtdruck, die Konzentrationen der Reaktionspartner bleiben aber gleich, und das Gleichgewicht verschiebt sich nicht.

9.3 Temperaturänderung

Eine Temperaturänderung verschiebt nicht nur das Gleichgewicht, sie ändert die Gleichgewichtskonstante selbst. Nach Le Chatelier wird beim Erwärmen Wärme verbraucht: Das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung der **endothermen** Reaktion. Beim Abkühlen wird die **exotherme** Richtung begünstigt.

Erklärung mit den Raten: Bei einer exothermen Hinreaktion hat die Rückreaktion die größere Aktivierungsenergie (Abbildung 56). Nach Kapitel 2 steigt die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bei Erwärmung umso stärker, je größer ihre Aktivierungsenergie ist. Also wächst $k_{\text{rück}}$ stärker als k_{hin}, der Quotient $K_c = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}}$ wird kleiner: Das Gleichgewicht verschiebt sich zu den Edukten.

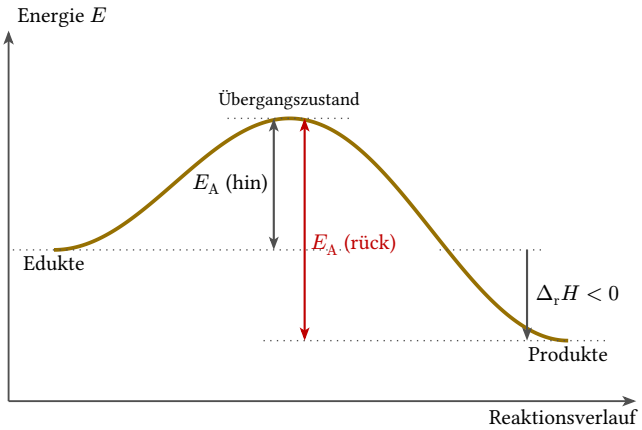


Abbildung 56: Bei einer exothermen Reaktion ist die Aktivierungsenergie der Rückreaktion um den Betrag der Reaktionsenthalpie größer als die der Hinreaktion.

Ein eindrucksvolles Beispiel ist das Gleichgewicht der Cobalt-Komplexe in salzsaurer Lösung: $[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$ mit $\Delta_r H > 0$. Die Lösung ist in der Kälte rosa, in der Wärme blau. Weil Cobaltsalze krebserzeugend sind, wird der Versuch in der Schule höchstens in zugeschmolzenen Ampullen gezeigt.

9.4 Katalysator

Ein Katalysator senkt die Aktivierungsenergie von Hin- und Rückreaktion um denselben Betrag (vergleiche Abbildung 44). Beide werden gleich stark beschleunigt, $K_c = \frac{k_{hin}}{k_{rück}}$ bleibt gleich. Ein Katalysator verschiebt ein Gleichgewicht deshalb nicht; er sorgt nur dafür, dass es sich schneller einstellt.

Zwang	Verschiebung	K_c	Beispiel
Edukt zugeben, Produkt entfernen	nach rechts	gleich	Ester abdestillieren, NH_3 auskondensieren
Produkt zugeben, Edukt entfernen	nach links	gleich	Wasser zum Estergleichgewicht
Druck erhöhen ($\Delta\nu_{Gas} \neq 0$)	zur Seite mit weniger Gasteilchen	gleich	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$: nach links
Temperatur erhöhen	in endotherme Richtung	ändert sich	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$: nach rechts
Katalysator	keine	gleich	Gleichgewicht stellt sich schneller ein

Tabelle 18: Beeinflussung chemischer Gleichgewichte (Übersicht).

Typischer Fehler

Falsch: „Eine Druckerhöhung verschiebt jedes Gleichgewicht, an dem Gase beteiligt sind, nach rechts."

Richtig: Eine Druckerhöhung verschiebt ein Gleichgewicht zur Seite mit der kleineren Zahl von Gasteilchen, und nur wenn sich diese Zahl ändert.

Und: Le Chatelier sagt die **Richtung** voraus, nicht das Ausmaß. Die Zugabe eines Edukts wird nie vollständig „ausgeglichen"; ein Teil des Zwangs bleibt bestehen (im Beispiel oben bleibt viel zugegebene Säure übrig).

Fachbegriffe

Prinzip von Le Chatelier: Ein Gleichgewicht weicht einem äußeren Zwang so aus, dass dessen Wirkung verringert wird.
Konzentrationsänderung: Zugabe eines Edukts oder Entfernen eines Produkts verschiebt nach rechts; K_c bleibt gleich.
Druckänderung: wirkt nur bei Gasreaktionen mit $\Delta\nu_{Gas} \neq 0$; Druckerhöhung verschiebt zur Seite mit weniger Gasteilchen.
Temperaturänderung: Erwärmen begünstigt die endotherme Richtung und ändert K_c.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Gleichgewicht verschieben** ↗

10 Die Ammoniaksynthese

BP 3.4.2 (10), 3.4.2 (11) Abi 2027

Um 1900 kam der meiste Stickstoffdünger der Welt aus Chile, wo in der Atacama-Wüste Natriumnitrat (Chilesalpeter) abgebaut wurde. 1898 warnte der britische Chemiker William Crookes, die Vorräte würden in wenigen Jahrzehnten erschöpft sein, und die wachsende Weltbevölkerung werde hungern. Dabei besteht die Luft zu 78 % aus Stickstoff. Das Problem: Das Stickstoffmolekül mit seiner Dreifachbindung ist eines der reaktionsträgsten Teilchen überhaupt. Wie man es dennoch in großem Maßstab zu Ammoniak umsetzt, ist eine Geschichte von Gleichgewicht, Kinetik und Ingenieurskunst.

10.1 Die Reaktion und ihr Gleichgewicht

$$\mathrm{N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)} \quad \Delta_\mathrm{r}H^\circ = -92\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Die Reaktion ist exotherm, und aus vier Gasteilchen werden zwei. Nach Le Chatelier begünstigen deshalb

- **niedrige Temperatur**, weil die Hinreaktion exotherm ist,
- **hoher Druck**, weil die Zahl der Gasteilchen abnimmt,
- **Entfernen des Ammoniaks** und ein Überschuss an Edukten.

Abbildung 57 zeigt, wie stark Temperatur und Druck die Gleichgewichtsausbeute bestimmen. Bei 300 °C und 200 bar wären im Gleichgewicht über 60 % des Gases Ammoniak, bei 500 °C nur noch 17 %.

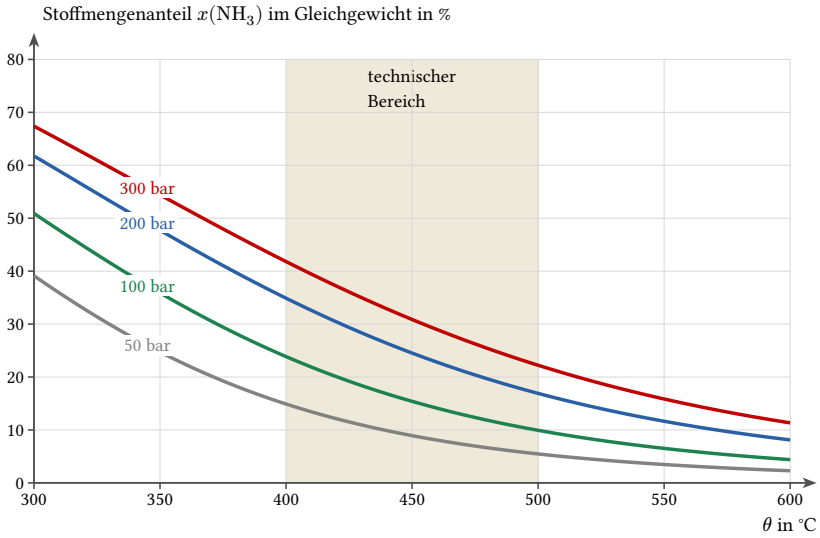


Abbildung 57: Stoffmengenanteil von Ammoniak im Gleichgewicht bei stöchiometrischem Gemisch, berechnet aus Gleichgewichtskonstanten nach Brown u. a. für ideales Gas. Reale Werte liegen bei hohem Druck etwas höher.

10.2 Der Kompromiss: Temperatur, Druck, Konzentration, Katalysator

Warum arbeitet man dann nicht bei 300 °C? Weil die Reaktion bei niedriger Temperatur viel zu langsam ist. Die Dreifachbindung des Stickstoffs muss gelockert werden, die Aktivierungsenergie ist sehr hoch. Selbst mit Katalysator braucht man etwa 400 °C, damit sich das Gleichgewicht schnell genug einstellt. Die technischen **Reaktionsbedingungen** sind deshalb ein Kompromiss zwischen Lage des Gleichgewichts (Ausbeute) und Geschwindigkeit (Raum-Zeit-Ausbeute):

- **Temperatur:** 400 bis 500 °C. Niedriger wäre die Ausbeute besser, aber die Reaktion zu langsam; der Katalysator wird erst in diesem Bereich ausreichend aktiv.
- **Druck:** 150 bis 300 bar. Höherer Druck würde die Ausbeute weiter steigern, aber Verdichter, Rohre und Reaktoren werden teurer, und der Energiebedarf der Verdichtung wächst.
- **Konzentration:** Ammoniak wird nach dem Reaktor durch Abkühlen verflüssigt und abgetrennt; die nicht umgesetzten Gase werden zurückgeführt (Kreislauf, Abbildung 58). Pro Durchgang reagieren nur etwa 15 bis 20 % des Gemischs, insgesamt aber praktisch alles.

- **Katalysator:** Eisen, hergestellt aus Magnetit (Fe_3O_4), mit Zusätzen (Promotoren) von Aluminiumoxid, Kaliumoxid und Calciumoxid. An seiner Oberfläche werden Stickstoffmoleküle gebunden und in Atome gespalten, die dann schrittweise mit Wasserstoff reagieren (heterogene Katalyse). Der Katalysator ändert die Lage des Gleichgewichts nicht, er macht die Reaktion bei der gewählten Temperatur erst schnell genug. Gerhard Ertl klärte die Teilschritte an der Eisenoberfläche auf und erhielt dafür 2007 den Nobelpreis.

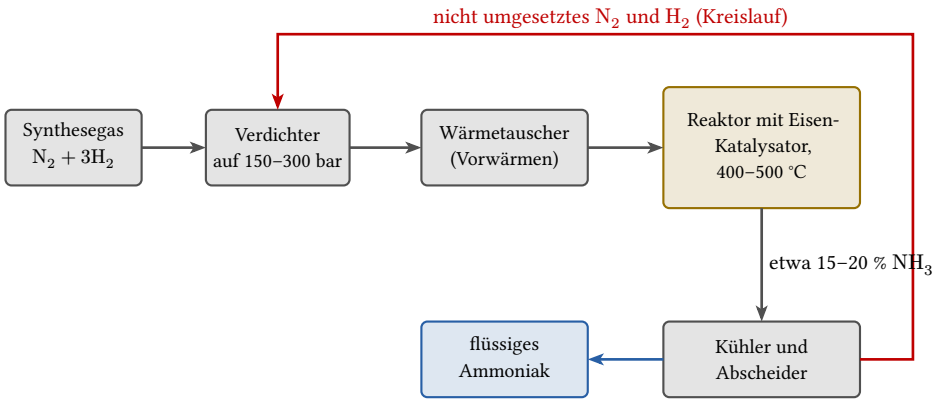


Abbildung 58: Vereinfachtes Fließschema des Haber-Bosch-Verfahrens mit Kreislaufführung.

Der Wasserstoff stammt heute meist aus Erdgas. Im **Steamreforming** reagiert Methan mit Wasserdampf zu Kohlenstoffmonooxid und Wasserstoff, $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$, und das Kohlenstoffmonooxid mit weiterem Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. Den Stickstoff liefert Luft, deren Sauerstoff man mit einem Teil des Gases verbrennt. Auch diese Teilschritte sind Gleichgewichte, die nach Le Chatelier gesteuert werden.

Beispiel 14

Kompromiss in Zahlen. Nach Abbildung 57 liefert ein Reaktor bei 450 °C und 200 bar im Gleichgewicht 25 % Ammoniak, bei 450 °C und 300 bar 31 %, bei 400 °C und 200 bar 35 %. Weil das Gleichgewicht im Reaktor nicht ganz erreicht wird, sind es technisch eher 15 bis 20 %. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante bei 450 °C ist $K_c = 0{,}16\ \frac{\mathrm{L}^2}{\mathrm{mol}^2}$ – das Gleichgewicht liegt links, und doch wird durch hohen Druck und Kreislaufführung fast der gesamte Wasserstoff zu Ammoniak.

10.3 Die Leistung von Haber und Bosch

Fritz Haber (1868–1934) untersuchte an der Technischen Hochschule Karlsruhe das Ammoniakgleichgewicht genau und erkannte, dass sich eine technische Synthese nur bei hohem Druck, mit einem guten Katalysator und mit Kreislaufführung lohnen würde. 1909 führte er Vertretern der BASF eine Laborapparatur vor, die bei fast 200 bar und rund 500 °C mit einem Osmium-Katalysator stundenlang Ammoniak lieferte. Dafür erhielt er 1918 den Nobelpreis für Chemie.

Carl Bosch (1874–1940) übertrug das Verfahren bei der BASF in den großtechnischen Maßstab, eine Aufgabe, die viele für unlösbar hielten. Die Probleme waren gewaltig:

- **Katalysator:** Osmium war zu selten und teuer. Alwin Mittasch prüfte in mehreren tausend Versuchen Katalysatormischungen und fand den Eisenkatalysator mit Promotoren, der im Prinzip bis heute verwendet wird.
- **Werkstoff:** Bei hoher Temperatur und hohem Druck dringt Wasserstoff in Stahl ein, reagiert mit dessen Kohlenstoff und macht ihn spröde; die ersten Reaktoren platzten nach wenigen Tagen. Bosch löste das mit einem Doppelrohr: Innen ein Futterrohr aus kohlenstoffarmem Weicheisen, das der Wasserstoff nicht angreift, außen ein druckfester Stahlmantel mit kleinen Bohrungen, durch die eingedrungener Wasserstoff entweichen kann.
- **Gasreinigung und Verdichtung:** Große Mengen sehr reiner Synthesegase mussten erzeugt, verdichtet und im Kreislauf geführt werden.

1913 nahm in Ludwigshafen-Oppau die erste Anlage den Betrieb auf. Die Hochdrucktechnik, die Bosch dafür entwickelte, wurde zur Grundlage weiterer Verfahren wie der Methanolsynthese. 1931 erhielt Bosch zusammen mit Friedrich Bergius den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung chemischer Hochdruckverfahren.

10.4 Gesellschaftliche Bedeutung

Kaum ein chemisches Verfahren hat die Welt so verändert wie das Haber-Bosch-Verfahren.

- **Ernährung:** Etwa 70 % des Ammoniaks werden zu Düngemitteln verarbeitet (Harnstoff, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat). 2024 wurden weltweit Ammoniak mit rund 156 Millionen Tonnen Stickstoff erzeugt, also rund 190 Millionen Tonnen Ammoniak (USGS 2026). Nach einer Abschätzung von 2008 verdankte etwa die Hälfte der Menschheit ihre Nahrung dem Stickstoffdünger aus dieser Synthese (Erisman u. a.). Man nennt das Verfahren deshalb auch „Brot aus Luft“.
- **Krieg:** Aus Ammoniak lässt sich durch Oxidation (Ostwald-Verfahren) Salpetersäure herstellen, der Ausgangsstoff für Sprengstoffe. Im Ersten Weltkrieg war Deutschland durch die britische Seeblockade vom Chilesalpeter abgeschnitten; ohne die Ammoniaksynthese hätte ihm schon nach kurzer Zeit die Munition gefehlt. Fritz Haber stellte sich darüber hinaus in den Dienst der Kriegführung: Er organisierte den ersten großen Giftgaseinsatz mit Chlor bei Ypern im April 1915. Seine Frau, die Chemikerin Clara Immerwahr, nahm sich wenige Tage danach das Leben. Wegen seiner jüdischen Herkunft musste Haber 1933 Deutschland verlassen.
- **Energie und Klima:** Die Ammoniakherstellung verbraucht etwa 2 % der Endenergie der Welt und verursacht rund 1,3 % der Kohlenstoffdioxid-Emissionen des Energiesystems (IEA 2021), vor allem durch die Wasserstofferzeugung aus Erdgas und Kohle. Wasserstoff aus Elektrolyse mit Ökostrom („grüner Ammoniak“) könnte das ändern; Ammoniak wird zudem als Speicher für Wasserstoff und als Schiffstreibstoff erprobt.
- **Umwelt:** Der Mensch hat den Umsatz von reaktivem Stickstoff auf der Erde etwa verdoppelt. Überschüssiger Dünger gelangt als Nitrat ins Grundwasser, führt zur Überdüngung von Gewässern (Eutrophierung), und im Boden entsteht Distickstoffmonooxid (N_2O), ein starkes Treibhausgas.

Merksatz

Das Haber-Bosch-Verfahren ist ein Kompromiss: Hoher Druck (150–300 bar) und das Abtrennen des Ammoniaks verschieben das Gleichgewicht nach rechts; die Temperatur (400–500 °C) ist ein Kompromiss zwischen guter Ausbeute (niedrige Temperatur) und ausreichender Reaktionsgeschwindigkeit (hohe Temperatur); der Eisenkatalysator beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts, ohne seine Lage zu ändern. Das Verfahren ernährt einen großen Teil der Menschheit, hat aber auch Kriege verlängert und belastet Klima und Umwelt.

Typischer Fehler

Falsch: „Bei der Ammoniaksynthese wird die Temperatur hoch gewählt, damit mehr Ammoniak entsteht.“
Richtig: Eine hohe Temperatur verringert die Gleichgewichtsausbeute, weil die Hinreaktion exotherm ist. Sie wird gewählt, weil die Reaktion sonst zu langsam wäre.

Ebenso falsch: „Der Katalysator erhöht die Ausbeute.“ Er erhöht die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, und erlaubt so eine niedrigere Temperatur als ohne Katalysator; die Gleichgewichtslage bei gegebener Temperatur ändert er nicht.

Fachbegriffe

Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren): großtechnische Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff an einem Eisenkatalysator bei 400–500 °C und 150–300 bar mit Kreislaufführung.
Temperatur, Druck, Konzentration, Katalysator: die Reaktionsbedingungen, mit denen Lage und Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichts gesteuert werden.
Kreislaufführung: Rückführung nicht umgesetzter Edukte in den Reaktor nach Abtrennen des Produkts.
Promotor: Zusatz, der die Wirkung eines Katalysators verbessert, beim Eisenkatalysator Aluminium-, Kalium- und Calciumoxid.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Gleichgewicht verschieben** ↗

