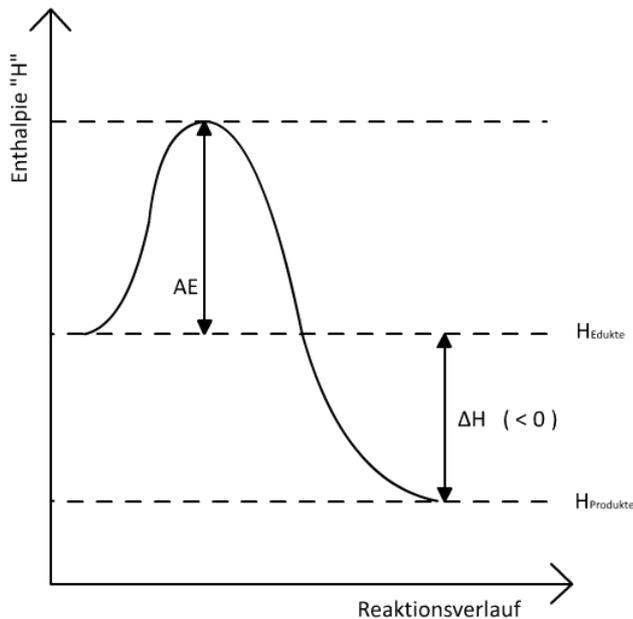


## 2. Chemische Reaktionen und chemisches Gleichgewicht

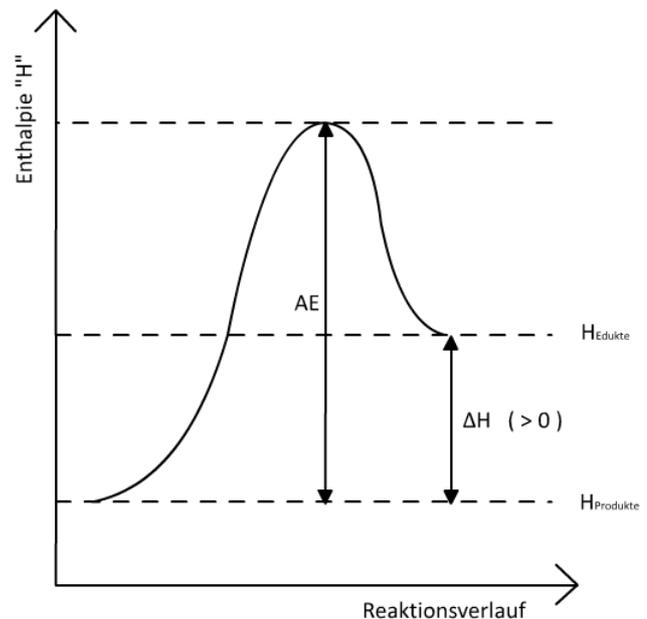
### 2.1 Enthalpie ( $\Delta H$ )

Bei chemischen Reaktionen reagieren die Edukte zu Produkten. Diese unterscheiden sich in der inneren Energie. Es gibt dabei zwei Möglichkeiten, wie sich das Energieniveau ändern kann:

#### Exotherme Reaktion



#### Endotherme Reaktion



Beispiel:



### 2.2 Entropie ( $\Delta S$ )

Eine weitere treibende Kraft für chemische Reaktionen ist die Unordnung. Die Natur strebt immer zur größten Unordnung! Legt man z.B. ein Zuckerkwürfel in ein Glas mit Wasser, so löst er sich auf, die Zuckerteilchen verteilen sich gleichmäßig im Wasser. Die Entropie erhöht sich also!

Zuckerkwürfel → geringe Unordnung  
gelöster Zucker → hohe Unordnung

Die Entropiedifferenz  $\Delta S$  einer chemischen Reaktion ist der Unterschied zwischen den Ordnungszuständen der Edukte und Produkte.

### 2.3 Gibbs-Helmholtz-Gleichung ( $\Delta G$ )

Um beurteilen zu können, ob eine chemische Reaktion spontan (sprich freiwillig) ablaufen wird, muss man die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie miteinander verknüpfen. Dies wird freie Enthalpie ( $\Delta G$ ) genannt:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz-Gleichung})$$

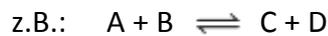
$\Delta G > 0$  = Die Reaktion ist endergonisch (Reaktion läuft nicht freiwillig ab)

$\Delta G < 0$  = Die Reaktion ist exergonisch (Reaktion läuft freiwillig ab)

Bei der freien Enthalpie spielt die Temperatur eine wichtige Rolle!

## 2.4 Massenwirkungsgesetz (MWG)

Chemische Reaktionen laufen nicht nur in eine Richtung, die Rückreaktionen laufen auch immer ab. Daher schreibt man die Reaktionspfeile immer in beide Richtungen:



Wenn sich das chemische Gleichgewicht eingestellt hat, gibt es immer noch Hin- und Rückreaktion! Nach außen hin ist die Reaktion zum Stillstand gekommen. In Wirklichkeit handelt es sich jedoch um ein dynamisches Gleichgewicht.

Dieses Gleichgewicht kann mit der Gleichgewichtskonstanten „K“ beschrieben werden. Diese Konstante ergibt sich aus dem Quotient der Produkte der Konzentrationen der Reaktionsprodukte geteilt durch das Produkt der Reaktionsedukte:

$$\text{MWG: } K = \frac{c(C) * c(D) \quad (\text{Pr} \underline{o} \text{dukte } \underline{o} \text{ben})}{c(A) * c(B) \quad (\text{Edu} \underline{k} \text{te } \underline{u} \text{nten})}$$

Je größer der Wert „K“, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Produkte!

### Beispiel zur Berechnung:

Bei 508°C gilt für die Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen Iod und Wasserstoff die Gleichgewichtskonstante „K = 40“. Bei dieser Temperatur sollen nun 1 mol I<sub>2</sub> mit 1 mol H<sub>2</sub> in einem Volumen von 1 Liter reagieren.

Reaktionsgleichung:



Konzentrationen vor der Reaktion:

$$\begin{aligned} c(H_2) &= 1 \text{ mol} * l^{-1} \\ c(I_2) &= 1 \text{ mol} * l^{-1} \\ c(HI) &= 0 \text{ mol} * l^{-1} \end{aligned}$$

Konzentrationen nach der Gleichgewichtseinstellung:

$$\begin{aligned} c(H_2) &= 1 - x \text{ mol} * l^{-1} \\ c(I_2) &= 1 - x \text{ mol} * l^{-1} \\ c(HI) &= 2 * x \text{ mol} * l^{-1} \end{aligned}$$

Beschreibung durch das Massenwirkungsgesetz beim eingestellten Gleichgewicht:

$$K = \frac{c^2(HI)}{c(H_2) * c(I_2)} \quad \rightarrow \quad K = \frac{(2 * x)^2 (\text{mol} * l^{-1})^2}{(1 - x) \text{ mol} * l^{-1} * (1 - x) \text{ mol} * l^{-1}}$$

Zur Erinnerung:

$$\begin{aligned} (2 * x)^2 / (1 - x) * (1 - x) &= 40 \\ 4 * x^2 / (1 - 2x + x^2) &= 40 && | * (1 - 2x + x^2) \\ 4 * x^2 &= 40 * x^2 - 80 * x + 40 && | -4 * x^2 \\ 0 &= 36 * x^2 - 80 * x + 40 \end{aligned}$$

in die pq-Formel einsetzen:  $x_1 = 0,76 \text{ mol} * l^{-1}$  ;  $x_2 = 1,46 \text{ mol} * l^{-1}$

Da der Wert von „ $x_2$ “ keinen Sinn macht ist der gesuchte Wert  $0,76 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Zur Kontrolle:

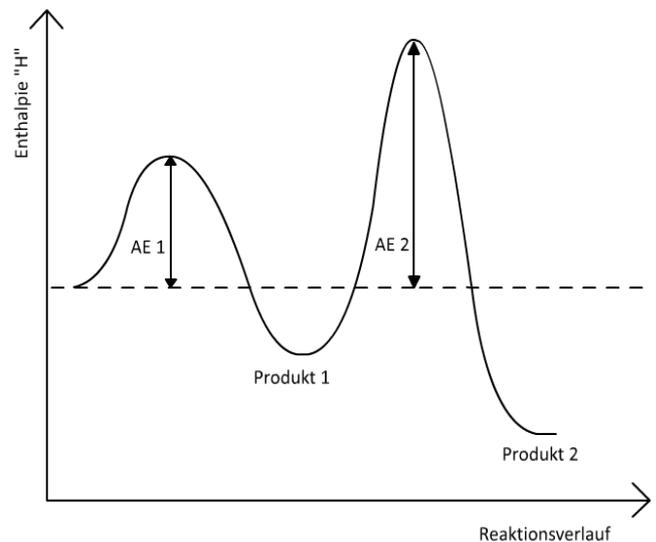
$$\frac{(2 * 0,76)}{0,24 * 0,24} = 40,111$$

Ergebnis: Wenn man 1 mol Wasserstoff und 1 mol Iod in einem Volumen von einem Liter auf  $508^\circ\text{C}$  erhitzt stellt sich das Gleichgewicht ein, welches aus 1,52 mol Iodwasserstoff und 0,24 mol Iod bzw. Wasserstoff besteht.

## 2.5 Reaktionskinetik vs. Thermodynamik

Die Thermodynamik beschreibt wie Energiegünstig ein Stoff ist. Im Diagramm zur rechten sieht man das Energieniveau eines Edukts (gestrichelte Linie). Das Produkt 1 ist energie günstiger als das Edukt. Das Produkt 2 ist energetisch jedoch noch günstiger, so dass auf langer Sicht das Edukt zu Produkt 1 und dieses weiter zu Produkt 2 reagiert (unabhängig von Zeit!).

Die Reaktionskinetik beschreibt die Geschwindigkeit einer Reaktion. Im Diagramm sieht man ein Reaktionsverlauf bei dem das Edukt zu Produkt 1 reagiert. Die Aktivierungsenergie ist recht niedrig, daher verläuft die Reaktion recht schnell. Die weitere Reaktion zu Produkt 2 verläuft nur sehr langsam, da die Aktivierungsenergie sehr hoch ist.



**Katalysatoren:** Der Ablauf von chemischen Reaktionen können durch Katalysatoren beschleunigt werden. Sogenannte Katalysatoren, das können z.B. Stoffe oder Enzyme ein, setzen die Aktivierungsenergie herab. Jedoch verändern sie nicht das Gleichgewicht (!), sie lassen dieses sich nur schneller einstellen.

## 2.6 Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts (Le Chatelier)

*„Übt man auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äußeren Bedingungen aus, so stellt sich infolge dieser Störung des Gleichgewichts ein neues Gleichgewicht, dem Zwang ausweichend, ein.“*

### 1. Wärmeenergie

- Wärmeentzug begünstigt exotherme Reaktionen
- Wärmezugabe begünstigt endotherme Reaktionen



Die Hinreaktion von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak ist exotherm (exotherm = es wird

Warme frei!), die Rückreaktion ist dagegen endotherm (endotherm = es wird Wärmeenergie benötigt).

Fügt man nun dem Gleichgewicht Wärme hinzu, so ist das Gleichgewicht in Richtung Edukte verschoben, da diese Reaktion endotherm ist (sie braucht Wärme). Entnimmt man dem System Wärme, so ist die exotherme Hinreaktion bevorzugt (sie gibt Wärme frei).

## 2. Druck

- Das Gleichgewicht weicht bei Druck auf die Seite aus, wo weniger Moleküle sind



Auf der Eduktseite sind vier Teilchen pro Volumeneinheit (ein Stickstoff- und drei Wasserstoffmoleküle), auf der Produktseite sind zwei Moleküle (zwei Ammoniakmoleküle). Erhöht man den Druck auf das Gleichgewichtssystem, so wird der Platz für die Moleküle enger, so dass das Gleichgewicht auf die Seite ausweicht, wo weniger Moleküle sind, da diese weniger Platz einnehmen. Im Falle des Beispiels, wurde bei einer Druckerhöhung das Gleichgewicht auf Seiten des Ammoniaks ausweichen.

## 3. Stoffmengenänderung

- Entzieht man dem Gleichgewichtssystem einen Stoff, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite, wo man den Stoff entnommen hat
- Fügt man dem Gleichgewichtssystem einen Stoff hinzu, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite, wo der Stoff nicht hinzugefügt wurde.



Entzieht man dem Gleichgewicht Ammoniak, so verschiebt sich das Gleichgewicht auf Seiten des Ammoniak. So wird z.B. die Ausbeute für die Ammoniaksynthese erhöht. Wird kontinuierlich Ammoniak entzogen, so reagieren alle Ausgangsstoffe zu Ammoniak. Fügt man beispielsweise Stickstoff hinzu, so verschiebt sich das Gleichgewicht auch in Richtung des Ammoniaks, da nun ein Eduktüberschuss vorhanden ist

Dies kann man auch mit dem MWG begründen:

- erhöht man  $c(\text{NH}_3)$ , so wird „K“ größer
- erhöht man  $c(\text{N}_2)$  oder  $c(\text{H}_2)$ , so wird „K“ kleiner

zur Erinnerung:

$K > 1$ : Das Gleichgewicht liegt auf Seiten der Hinreaktion

$K < 1$ : Das Gleichgewicht liegt auf Seiten der Rückreaktion

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

### Beispiel für die Anwendung von Le Chateliers Prinzipien:

Das Haber-Bosch-Verfahren:



Wasserstoff und Stickstoffgas reagieren in einem geschlossenen Gefäß (Reaktor) bei 450°C und bei einem Druck von 300 bar zu Ammoniak. Das Produkt wird dabei ständig entnommen.

Die Hohe Temperatur wirkt zwar entgegen des gewünschten Gleichgewichts (also der Ammoniaksynthese), wird jedoch benötigt, damit die Reaktion schnellst möglich abläuft (sonst müsste man Wochen warten, bis sich das Gleichgewicht einstellt). Der hohe Druck verschiebt das Gleichgewicht auf Seiten des gewünschten Produkts. Dadurch, dass die ganze Zeit das Ammoniak entnommen wird, kann das komplette Stickstoff- und Wasserstoffgas umgesetzt werden.

## 2.7 Löslichkeitsprodukt ( $K_L$ )

Das Massenwirkungsgesetz kann man auch auf maximal gelöste Ionen in einer Lösung übertragen, dies wird Löslichkeitsprodukt genannt.

Beispiel eines Salzes:



$$\text{MWG: } K_L = \frac{c(K^+) * c(A^-) \quad (\text{Pr}o\text{dukte } o\text{ben})}{c(K^+A^-) \quad (\text{Edukte } u\text{nten})}$$

Ein Niederschlag kann sich also nur bilden, wenn der Zahlenwert für das Löslichkeitsprodukt überschritten wird!

### Beispiel Silberiodid:

Löslichkeitsprodukt von Silberiodid:

$$K_L = c(Ag^+) * c(I^-) = 8,5 * 10^{-17} \text{ mol}^2 / l^2$$

In einem Liter Wasser sind  $4,25 * 10^{-11}$  mol Iodid-Ionen gelöst. Bei Zugabe von Silberionen fällt festes Silberiodid aus, sobald die Menge an Silberionen  $2 * 10^{-6}$  mol überschreitet.