

- Ein chemisches Gleichgewicht herrscht dann, wenn Hin- sowie Rückreaktion gleich schnell ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion erscheint daher gleich null, obwohl die Reaktionen sehr wohl stattfinden.

Bei jeder chemischen Reaktion wird sich mit der Zeit ein Gleichgewicht einstellen, bei dem sich dann die Edukt- und Produktkonzentrationen nicht mehr verändern. Hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, so kann mithilfe der Gleichgewichtskonstante K das Verhältnis der Konzentrationen c von Produkten zu Edukten beschrieben werden. So wird festgestellt, auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt und ob Produkte oder Edukte bevorzugt werden.

Für eine Reaktion der folgenden Form gilt:

$$\begin{aligned} \text{A} + \text{B} &\rightleftharpoons \text{C} \\ K &= \frac{C_C}{C_A \cdot C_B} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Sind mehrere Edukte und Produkte vorhanden, kann die Gleichgewichtskonstante wie folgt beschrieben werden:

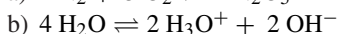
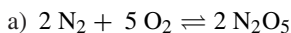
$$\begin{aligned} a \text{ A} + b \text{ B} + d \text{ D} &\rightleftharpoons e \text{ E} + f \text{ F} + g \text{ G} \\ K &= \frac{C_E^e \cdot C_F^f \cdot C_G^g}{C_A^a \cdot C_B^b \cdot C_D^d} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Dabei sind A, B und D die Edukte mit a, b und d als jeweilige Koeffizienten. E, F und G sind die Produkte mit e, f und g als deren Koeffizienten.

Diese Form der Konzentrationsverhältnisse von Produkten zu Edukten wird als Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet und ist für alle chemischen Gleichgewichte gültig.

Fragen

Eine kleine Übung zum Vertiefen des Massenwirkungsgesetzes. Stelle für die unten aufgeführten Beispiele das MWG auf.



Ein vorhandenes chemisches Gleichgewicht kann durch äußere Einwirkungen gestört und somit die Reaktion beeinflusst werden. Dieses Prinzip nennt sich das **Prinzip von LE CHÂTELIER** oder auch das Prinzip des kleinsten Zwanges (Tab. 2.1).

2.1 Das Prinzip von Le Châtelier

Mithilfe der Temperaturregelung kann in einem Gleichgewicht entweder die exotherme (frei werdende Energie) oder endotherme (Aufnehmen der Energie) Reaktion beeinflusst werden. Beispielsweise benötigt eine endotherme Reaktion Energie um überhaupt abzulaufen. Diese Energie kann dem Reaktionsgemisch in Form von Hitze zugeführt werden. Die Reaktion erhält einen Schub und das Gleichgewicht

Tab. 2.1 Prinzip von LE CHÂTELIER

Einfluss auf das System	Verschiebung des Gleichgewichts
Erhöhung der Temperatur	Begünstigung der endothermen Reaktion
Senkung der Temperatur	Begünstigung der exothermen Reaktion
Druckerhöhung	Begünstigung der niedrigeren Teilchenzahl
Druckerniedrigung	Begünstigung der höheren Teilchenzahl
Erhöhung der Eduktkonzentration/Senkung der Produktkonzentration	Begünstigung der Produkte
Erhöhung der Produktkonzentration/Senkung der Eduktkonzentration	Begünstigung der Edukte

verschiebt sich auf die Seite der Produkte. Entgegen dazu bewirkt eine Temperaturerhöhung bei einer exothermen Reaktion, das heißt bei einer Reaktion, die von alleine schon Energie entwickelt, eine Hemmung der Reaktion und das Gleichgewicht verschiebt sich auf die Seite der Edukte. Nun kann man dem System nicht nur Energie hinzufügen, sondern auch durch Temperaturniedrigung entziehen. Hierbei wird logischerweise eine exotherme Reaktion begünstigt und eine endotherme benachteiligt.

Diese Verschiebung des Gleichgewichts wird ebenso durch eine Veränderung des Drucks im System erreicht. Dabei betrachtet man die Teilchenanzahlen auf Edukt- und Produktseite. Sind diese gleich, hat eine Druckänderung kaum Einfluss auf das vorliegende Gleichgewicht, sind die Teilchenzahlen jedoch unterschiedlich, kann mit Hilfe von Druckänderung das Gleichgewicht verschoben werden. Wird der Druck erhöht, verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite mit geringerer Teilchenzahl, bei Druckerniedrigung auf die Seite mit mehr Teilchen. Stellt man sich das einmal bildlich vor, so verengt man das vorhandene Volumen im System durch Druckerhöhung und weniger Teilchen haben Platz, somit wird die Seite mit kleinerer Teilchenzahl bevorzugt. Ist das Gegenteil der Fall und das Volumen wird erhöht, so haben auch mehr Teilchen Platz.



$$\rho = \frac{F}{A}$$

Der Druck ρ ist durch den Betrag der Kraft F , die auf die Fläche A wirkt, definiert. Wird also das Reaktionsgefäß verkleinert, so ändert sich A proportional dazu und der Druck wird höher. Wird durch Komprimierung des Gases das Volumen im Reaktionsgefäß geändert, so wird derselbe Effekt beobachtet.

Verwechselt trotzdem Gefäßvolumen nicht mit dem Volumen im System, auch wenn der Druck auf identische Weise beeinflusst wird, sind es zwei unterschiedliche Dinge.

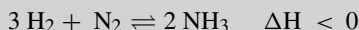
Man muss jedoch darauf achten, dass eine starke Beeinflussung durch Druck hauptsächlich im Bereich der Gase und Flüssigkeiten auftritt. Ist dies nicht der Fall, so hat eine Druckänderung nur minimalen bis keinen Einfluss auf das System.

Als letztes wird noch die Stoffmengenkonzentration betrachtet. Dabei werden die einzelnen Konzentrationen der Edukte und der Produkte betrachtet. Wird nun beispielsweise die Konzentration eines der Produkte verringert, verschiebt sich das Gleichgewicht dementsprechend zeitweise auf die Seite der

Produkte. Denselben Effekt erzielt man durch Erhöhung einer Eduktkonzentration. Da Edukt und Produktkonzentrationen direkt zusammenhängen stellt sich das Gleichgewicht nach Verbrauch des überschüssigen Edukts oder Synthese des zu niedrigen Produkts wieder ein. Um das Gleichgewicht über einen längeren Zeitraum zu verschieben, und zwar bis zum vollständigen Verbrauch der Edukte, muss daher ein Produkt dauerhaft aus dem System entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Fällung oder Gasentwicklung geschehen. Eine zusammenfassende Übersicht der verschiedenen Auswirkungen ist in Tab. 2.1 beschrieben.

Beispiel

Das Haber Bosch Verfahren, das 1910 von der BASF zum Patent angemeldet wurde (BASF 1908), bedient sich ebenfalls dem Prinzip von LE CHÂTELIER.



Die Überlegung, die hier gemacht werden muss ist, welche Reaktionsbedingungen verändert werden müssen, um das Gleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks zu verschieben.

Die verwendeten Bedingungen beim Haber Bosch Verfahren sind wie folgt: Der Druck beim Haber Bosch Verfahren liegt zwischen 250 und 300 bar und die Temperatur liegt zwischen 450–550 °C. Es werden also Druck und Temperatur im Reaktionsgefäß erhöht. Betrachtet man die Reaktion genauer, so kann man feststellen, dass auf der Seite der Produkte weniger Teilchen vorhanden sind als auf der Seite der Edukte. Bei der Ammoniaksynthese wird also durch Druckerhöhung das Gleichgewicht auf die Produktseite verlagert. Die Temperatur spielt ebenfalls eine wichtige Rolle und ist mit 450–550 °C sehr hoch, sodass die endotherme Reaktion und somit Eduktseite begünstigt wird. Dies ist eigentlich ein Widerspruch. Da jedoch außerdem ein Katalysator eingesetzt wird und dieser erst bei höheren Temperaturen aktiviert wird, sind hohe Temperaturen unausweichlich. Mit steigender Temperatur würde also die Wirksamkeit aber auch der Zerfall des Ammoniaks steigen. Der gewählte Temperaturbereich bietet die optimalen Bedingungen für das Zusammenspiel von Katalysator und Zerfall des Ammoniaks. Außerdem wird durch Kühlung der Gase der Ammoniak verflüssigt und so dem Gleichgewicht entzogen, was die Produktbildung wieder begünstigt. Die verbleibenden Gase werden zurückgewonnen und der Reaktion wieder zugeführt.

Chemische Gleichgewichte

Ein Abriss über die wichtigsten Reaktionen in wässriger

Lösung

Heger, S.

2017, IX, 39 S. 7 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-17174-2