

# Grundlagen der Chemie

## Verschieben von Gleichgewichten

**Prof. Annie Powell**

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



# Prinzip des kleinsten Zwangs

- Das Prinzip des kleinsten Zwangs, formuliert von Le Chatelier in 1884, lautet:

Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem Zwang aus und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

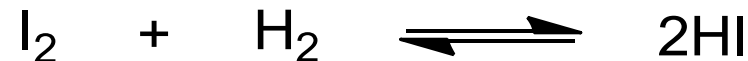
- Jede Änderung der Bedingungen ist ein solcher Zwang.

## Konzentrationsänderungen

- Wird die Konzentration einer Substanz erhöht, so wird sich das Gleichgewicht so verlagern, dass die betreffende Substanz verbraucht wird und sich deren Konzentration wieder erniedrigt.
- Die Entfernung einer Substanz aus dem Gleichgewichtssystem verlagert das Gleichgewicht, so dass die betreffende Substanz wieder gebildet wird.

# Konzentrationsänderungen - Beispiel

- Beispielreaktion:



- Wird die  $\text{H}_2$ -Konzentration erhöht, weicht das System aus, indem mehr Iodwasserstoff HI gebildet wird.
- Wenn sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat, so wird die HI-Konzentration größer sein als zu Beginn.

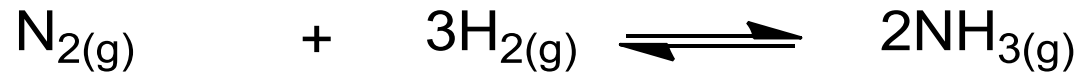
→ Das Gleichgewicht hat sich nach rechts verschoben.

# Druckänderung

- Der Druck wirkt sich vor allem bei Reaktionen von Gasen aus, sofern  $\Delta n \neq 0$ .
- Beispiel:  $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(g)}$
- Bei der Hinreaktion werden 2 mol Gas gebildet, während 3 mol Gas verbraucht werden. Wenn die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß abläuft, verringert sich der Druck.
- Wird der Druck erhöht, weicht es aus, indem sich das Gleichgewicht nach rechts verlagert. Bei der Erniedrigung des Drucks verschiebt sich das Gleichgewicht nach links.

# Temperaturänderung

- Die Ammoniak-Synthese ist eine exotherme Reaktion. Die Rückreaktion ist endotherm.



$$\Delta H = -92,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Wird die Temperatur erhöht, so versucht das System der Temperaturerhöhung durch Wärmeverbrauch auszuweichen; die endotherme Rückreaktion läuft ab, das Gleichgewicht verlagert sich nach links. Bei Temperaturerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, das System gibt Wärme ab. Hohe Ausbeute an  $\text{NH}_3$  werden somit erreicht, wenn die Temperatur möglichst niedrig ist. Die Reaktion läuft aber bei niedrigen Temperaturen extrem langsam ab, bis zur Einstellung des Gleichgewichts wären Millionen von Jahren notwendig! Deswegen, ist die technische Ammoniak-Synthese bei Temperaturen um  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.

# Temperaturänderung

- Die Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch die Temperatur erfolgt über die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

- Bei der Ammoniak-Synthese bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Verkleinerung der Gleichgewichtskonstanten. Die Gleichgewichtskonzentration von  $\text{NH}_3$  wird dabei kleiner, die für  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  größer.
- Die qualitative Ableitung lässt sich durch die folgende Rechnung bestätigen. Es sollen zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  betrachten werden. Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung gilt:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

**aber**

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

# Temperaturänderung

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$-RT_1 \ln K_1 = \Delta H^0 - T_1\Delta S^0$$

$$-RT_2 \ln K_2 = \Delta H^0 - T_2\Delta S^0$$

**Auflösen nach  $\Delta S^0$  und Gleichsetzen ergibt:**

$$R \ln K_1 + \frac{\Delta H^0}{T_1} = R \ln K_2 + \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$R \ln K_2 - R \ln K_1 = \frac{\Delta H^0}{T_1} - \frac{\Delta H^0}{T_2}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Temperaturänderung

- Für eine exotherme Reaktion ( $\Delta H^0 < 0$ ) ergibt Temperaturerhöhung ( $T_2 > T_1$ ) einen negativen Wert für  $\ln K_2/K_1$
- $K_2/K_1$  ist  $< 1$  oder  $K_2 < K_1$ . Hier verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangsstoffe.
- Bei endothermen Reaktionen ergibt sich der umgekehrte Fall.



# Metastabile Systeme, Katalysatoren

- Die Gleichgewichtskonstante sagt nur etwas über Konzentrationen im Gleichgewichtszustand aus, nicht aber, wie schnell dieser Zustand erreicht wird.
- Eine Reaktion mit  $\Delta G > 0$  wird sicher nicht freiwillig ablaufen.
- Eine Reaktion mit  $\Delta G < 0$  kann durchaus eine Aktivierung benötigen, ehe es zur Produktbildung kommt.
- z.B. Bei Raumtemperatur reagieren  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  nicht zu Wasser, obwohl das entsprechende Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Wassers liegt.



- Die Reaktionsgeschwindigkeit ist äußerst klein, das System ist **metastabil**.
- Ein metastabiles System kann durch Zuführen einer Aktivierungsenergie zur Reaktion gebracht werden.
- z.B. Anzündung einer  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Mischung: Knallgas.

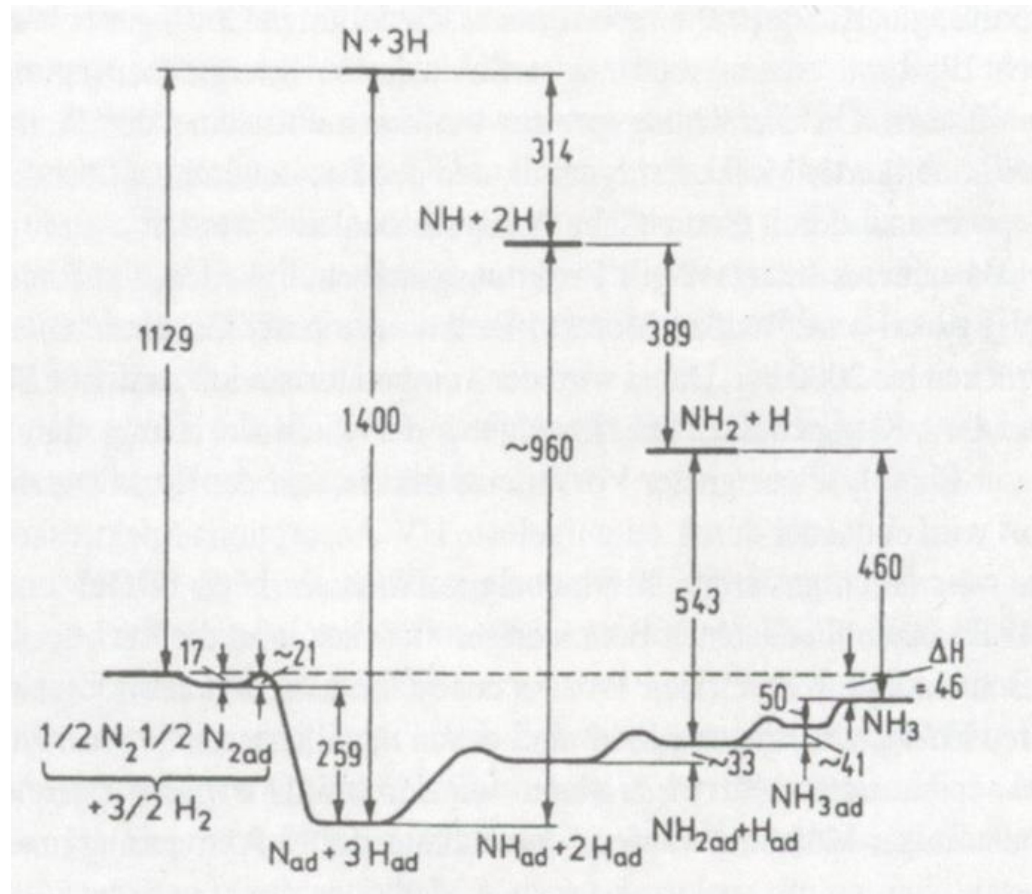
# Metastabile Systeme, Katalysatoren

- Metastabile Systeme sind *kinetisch* gehemmt.
- Die kinetische Hemmung kann durch **Aktivierung** aufgehoben werden.
- Die Aktivierung kann in der Zuführung von Energie oder in der Zugabe eines Katalysators bestehen.
- Katalysatoren sind Stoffe, die den Reaktionsmechanismus verändern, aber sie treten in der Brutto-Reaktion nicht auf, da sie bei der Reaktion nicht verbraucht werden.
- Die Lage des Gleichgewichts wird durch den Katalysator **nicht verändert**.

# Metastabile Systeme, Katalysatoren

- Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie als die nicht katalysierte: die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion ist größer.
- Es wird zwischen homogener und heterogener Katalyse unterschieden.
- Homogene Katalyse – die reagierenden Stoffe und der Katalysator liegen in derselben Phase vor.
- Heterogene Katalyse – Gasreaktionen und Reaktionen in Lösung werden durch feste Katalysatoren beschleunigt.
- Die Ammoniak-Synthese nach dem Haber-Bosch Verfahren wird durch einen Eisenoxid-Basiert-Katalysator beschleunigt. Der Katalysator ist nur über 400 °C wirksam. Deshalb wird die Reaktion bei hohem Druck und Temperaturen über 450 °C durchgeführt, obwohl nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges die Konzentration von  $\text{NH}_3$  größer bei tiefer Temperatur sein soll.

# N<sub>2</sub>-Fixierung



# N<sub>2</sub>-Fixierung

- Vor ca. 100 Jahren hatte man festgestellt, daß die natürlichen Vorkommen von Reaktionsfähigen Stickstoffhaltigen Substanzen auf Dauer den aufgrund der wachsenden Weltbevölkerung auch ständig ansteigenden Bedarf an Stickstoff-Düngemitteln nicht mehr befriedigen konnten.
- William Crookes, President der British Association for the Advancement of Science sagte:
- „...alle zivilisierten Nationen stehen vor der tödlichen Gefahr, nicht genügend zu essen zu haben ... Die Fixierung des Stickstoffs aus der Luft wird eine der großen Entdeckungen sein, die auf den Einfallsreichtum der Chemiker warten.“

# N<sub>2</sub>-Fixierung

- Ohne Katalysator ist die Aktivierungsenergie viel zu groß. Erste Versuche von Fritz Haber und seinen Mitarbeitern (ca. 1905) ergaben, dass selbst unter Verwendung eines Katalysators (Eisen oder Nickel) Temperaturen von 1000 °C erforderlich waren, um annähernd die Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen, wobei die Ausbeute an NH<sub>3</sub> bei Atmosphärendruck nur ca. 0,01 % betrug. Zur gleichen Zeit schlug Nernst vor, dass höhere Ausbeuten durch die Anwendung höherer Drucke erreicht werden können. Am 2. Juli 1909 gelang es Haber und Bosch unter Verwendung eines Osmium-Katalysators bei einem Druck von 185 Atmosphären und mit einer variierenden Temperatur zwischen 600 und 900 °C, 80 g NH<sub>3</sub> pro Stunde zu produzieren. Osmium als Katalysator war wegen seines geringeren Vorkommens nicht für einen großtechnischen Einsatz geeignet. Durch einen Zufall entdeckte Alwin Mittasch, dass eine aus anderen Versuchen vorhandene Probe von schwedischem Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) besonders hohe Aktivität sich auszeichnete. Dabei wichtig schienen die geringen Gehalte von Alkali- Erdalkali und Aluminiumoxiden zu sein.
- In 1931 wurden Fritz Haber und Carl Bosch mit dem Nobelpreis belohnt.

# Löslichkeitsprodukt

- Eine gesättigte Lösung steht mit festem Bodenkörper des gelösten Stoffes im Gleichgewicht.



- Auf das Gleichgewicht, das in homogener Phase besteht, kann das MWG angewendet werden:

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

- $[AB]$  ist die Konzentration an gelöstem, undissoziiertem AB und bei den meisten Elektrolyten ist sie unmeßbar klein. Diese Konzentration darf als konstant angesehen werden, solange Bodenkörper vorhanden ist, der mit dieser Konzentration über das linke Gleichgewicht verbunden ist.  $[AB]$  wird mit der Gleichgewichtskonstante zu einer neuen Konstanten kombiniert, dem Löslichkeitsprodukt  $L_{AB}$ ,  $K_{SP}$ ,  $K_{LP}$ .

$$K_{SP} = [A^+] * [B^-] \quad \text{oder} \quad pK_{SP} = -\log_{10} K_{SP}$$

# Löslichkeitsprodukt - Beispiel

- AgCl,  $pK_{SP} = 10$ .

## Fall 1:

- $[Ag^+][Cl^-] = K_{SP}$  ; die Lösung ist gesättigt.
- Wegen  $[Ag^+] = [Cl^-]$ :

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$$

$$[Ag^+] = \sqrt{10^{-10} \text{ (mol/l)}^2} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$



# Löslichkeitsprodukt - Beispiel

## Fall 2:

- $[Ag^+][Cl^-] > K_{SP}$  ; werden der Lösung  $Ag^+$  oder  $Cl^-$  zugefügt, so ist diese übersättigt. Als Folge wird soviel  $AgCl$  ausfallen, bis wieder gilt:
- $[Ag^+][Cl^-] = 10^{-10} \text{ (mol/l)}^2$
- z.B. Zu einer gesättigten Lösung von  $AgCl$  wird  $Cl^-$  zugegeben bis  $[Cl^-] = 10^{-2} \text{ mol/l}$ . Dann fällt soviel  $AgCl$  aus, bis  $[Ag^+] = 10^{-8} \text{ mol/l}$ .

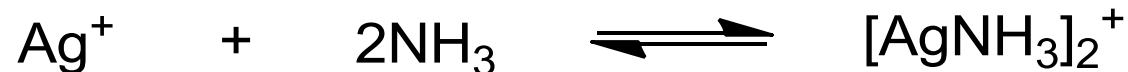
$$10^{-2} \text{ mol/l} * 10^{-8} \text{ mol/l} = 10^{-10} \text{ mol/l}$$

***Ein gleichionischer Zusatz setzt die Löslichkeit eines Salzes herab.***

# Löslichkeitsprodukt - Beispiel

## Fall 3

- $[Ag^+][Cl^-] < K_{SP}$  ; die Lösung ist ungesättigt und kann weiteren Bodenkörper auflösen.
- Eine Verringerung von  $[Ag^+]$  oder  $[Cl^-]$  ergibt sich beim Verdünnen der Lösung oder durch chemische Reaktionen, in denen diese Ionen Ausgangsstoffe sind: vor allem Komplexbildungsreaktionen, z.B. Komplexierung von  $Ag^+$  durch Ammoniak:



- Ist der entstehende Komplex stabil (wie hier), liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite und beträchtliche Mengen Bodenkörper werden aufgelöst, da in die Lösung gelangende  $Ag^+$  -Ionen durch das Komplexbildungsgleichgewicht dem Lösungsgleichgewicht entzogen werden.

# Löslichkeitsprodukt

- Für Elektrolyte anderer Zusammensetzungen gilt, z.B. für:



$$K_{SP}(A_2B_3) = [A^{3+}]^2 * [B^{2-}]^3$$