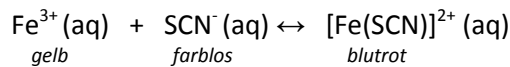


Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts

Viele chemische Reaktionen, die in der Natur ablaufen oder in einem Industriebetrieb zur Gewinnung von Produkten eingesetzt werden, sind Gleichgewichtsreaktionen. Trotzdem kann man die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches im Gleichgewicht beeinflussen und dadurch z.B. die Ausbeute eines Stoffes erhöhen. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man chemische Gleichgewichte beeinflussen kann.

Konzentrationsänderung

Thiocyanationen (SCN^-) lagern sich in einer Gleichgewichtsreaktion an Eisen(III)-Ionen an und bilden eine blutrote Verbindung.



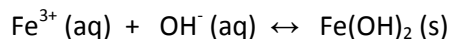
Anhand der Farbe der Lösung kann man abschätzen, ob die Konzentration der $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ -Ionen hoch oder niedrig ist.

Gibt man zu dem im Gleichgewicht befindlichen Gemisch farbloses Kaliumthiocyanat, so vertieft sich die Farbe der Lösung. Die Konzentration der $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ -Ionen ist also gestiegen. Auch die Zugabe von Eisen(III)-Ionen bewirkt eine Erhöhung der Konzentration des Reaktionsproduktes. Dies lässt sich mit dem Massenwirkungsgesetz (MWG) erklären.

$$K = \frac{c([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{SCN}^-)}$$

Erhöht man die Konzentration der Thiocyanationen durch Zugabe von Kaliumthiocyanat, wird der Nenner im MWG größer. Das Gleichgewicht stellt sich dadurch wieder ein, dass ein Teil der zugefügten Thiocyanationen mit Eisen(III)-Ionen zu $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ -Ionen reagiert. Der Zähler des MWG wird also auch größer, bis der Bruch wieder den Wert von K_c erreicht.

Gibt man zu der Lösung Natriumhydroxid, so wird ihre Farbe deutlich heller. Eisen(III)-Ionen bilden mit den Hydroxidionen einen schwer löslichen Niederschlag.



Die Entfernung der Eisen(III)-Ionen führt zu einer Verkleinerung des Nenners des MWG. Durch den Zerfall der $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ -Ionen werden daraufhin Eisen(III)-Ionen und Thiocyanationen gebildet, sodass auch der Zähler des MWG kleiner wird, bis K_c wieder erreicht ist.

Die Zugabe des Kaliumthiocyanats hat zwar zu einer Erhöhung der Konzentration der Thiocyanationen geführt, durch die erneute Gleichgewichtseinstellung fällt diese Konzentrationserhöhung aber kleiner aus. Die Entfernung der Eisen(III)-Ionen hat zwar zu einer Erniedrigung ihrer Konzentration geführt, durch die erneute Gleichgewichtseinstellung fällt diese Konzentrationserniedrigung kleiner aus.

Die Neueinstellung des Gleichgewichts nach der Zugabe oder Wegnahme eines Reaktionspartners bezeichnet man als Gleichgewichtsverschiebung. Erhöht man die Konzentration eines Reaktionspartners, verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, dass er zum Teil verbraucht wird. Erniedrigt man die Konzentration eines Reaktionspartners, verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, dass er zum Teil nachgebildet wird. Die Gleichgewichtsverschiebung vermindert also die Auswirkung der Stoffzugabe bzw. -wegnahme auf die Konzentration.

Die Erhöhung der Konzentration eines Reaktionspartners verschiebt ein Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil dieser Komponente verbraucht.

Die Erniedrigung der Konzentration eines Reaktionspartners verschiebt ein Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil dieser Komponente entstehen lässt.

Soll eine Gleichgewichtsreaktion vollständig zugunsten eines Produktes ablaufen, muss dieses bzw. ein anderer Reaktionspartner der Produktseite aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Dadurch wird die Rückreaktion unterbunden. Beispielsweise kann in einem Estergleichgewicht

Carbonsäure + Alkohol \leftrightarrow Ester + Wasser

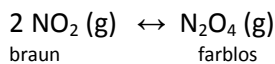
die Produktseite durch Entfernen des Esters oder des Wassers erhöht werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe eines preiswerten Ausgangsstoffes.

Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts

Viele chemische Reaktionen, die in der Natur ablaufen oder in einem Industriebetrieb zur Gewinnung von Produkten eingesetzt werden, sind Gleichgewichtsreaktionen. Trotzdem kann man die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches im Gleichgewicht beeinflussen und dadurch z.B. die Ausbeute eines Stoffes erhöhen. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man chemische Gleichgewichte beeinflussen kann.

Temperaturänderung

Das braune Gas Stickstoffdioxid (NO_2) steht mit dem farblosen Distickstofftetraoxid (N_2O_4) im Gleichgewicht:



Bei der Temperatur von 27°C besteht das Gemisch zu $\varphi = 20\%$ aus Stickstoffdioxid und zu $\varphi = 80\%$ Distickstofftetraoxid. Die Bildung des farblosen Distickstofftetraoxids ist exotherm, seine Spaltung ist endotherm. Kühlt man das im Gleichgewicht befindliche Gemisch der beiden Gase ab, so nimmt der Anteil des energieärmeren Distickstofftetraoxids im Gemisch zu. Die Abkühlung, der Wärmeentzug, begünstigt also die wärmeliefernde (exotherme) Hinreaktion. Die dabei frei werdende Wärme bewirkt, dass sich die Temperatur des Gasgemisches nicht so stark erniedrigt, wie dies bei gleichem Wärmeentzug ohne Gleichgewichtsverschiebung eintreten würde.

Erwärmt man das im Gleichgewicht befindliche Gemisch, so steigt der Anteil des Stickstoffdioxids. Die Temperaturerhöhung, die Wärmezufuhr, begünstigt die wärmeverbrauchende (endotherme) Rückreaktion. Bei 100°C beträgt der Volumenanteil des Distickstofftetraoxids nur noch 11%. Die Zunahme des Anteils des Stoffes mit der höheren Energie bewirkt, dass die Temperatur sich nicht so stark erhöht, wie dies bei gleicher Wärmezufuhr ohne Gleichgewichtsverschiebung erfolgen würde.

Eine Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturänderung tritt bei allen Gleichgewichtsreaktionen auf. (Eine Ausnahme sind Reaktionen, die weder endotherm noch exotherm sind, d.h. $\Delta_r H = 0$.)

Temperaturerniedrigungen begünstigen die exotherme Reaktion. Temperaturerhöhungen begünstigen die endotherme Reaktion.

Für die Gleichgewichtsreaktion $2 \text{NO}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 (\text{g})$, exotherm lautet das Massenwirkungsgesetz

$$K_c = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$$

Bei Temperaturerhöhung steigt die Konzentration des Stickstoffdioxids im Gasgemisch. Die Konzentration des Distickstofftetraoxids sinkt. Wird der Nenner des MWG größer, der Zähler aber wird kleiner, muss K_c kleiner werden. Bei Temperaturerniedrigung wird K_c größer.

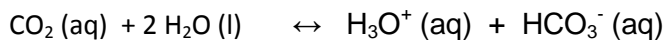
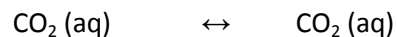
Es hängt von der Formulierung der Gleichgewichtsreaktion ab, ob die Konzentration eines Reaktionspartners im Nenner oder im Zähler des MWG steht. Je nach Formulierung wird bei der Temperaturerhöhung K_c größer oder kleiner. Im obigen Beispiel ist die Gleichgewichtsreaktion so formuliert worden, dass sie von links nach rechts exotherm verläuft. Dies wird häufig, wenn auch nicht immer, so gehandhabt. Zur eindeutigen Zuordnung von K_c gehört immer die Gleichgewichtsreaktion bzw. die Formulierung des MWG.

Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts

Viele chemische Reaktionen, die in der Natur ablaufen oder in einem Industriebetrieb zur Gewinnung von Produkten eingesetzt werden, sind Gleichgewichtsreaktionen. Trotzdem kann man die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches im Gleichgewicht beeinflussen und dadurch z.B. die Ausbeute eines Stoffes erhöhen. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie man chemische Gleichgewichte beeinflussen kann.

Druckänderung

Füllt man in einen Kolbenprober Wasser und Kohlenstoffdioxid, so löst sich ein wenig Kohlenstoffdioxid im Wasser. Ein Teil des gelösten Kohlenstoffdioxids reagiert mit dem Wasser zu Oxonium- und Hydrogencarbonationen weiter. Es stellen sich zwei Gleichgewichte ein.



Drückt man den Kolben in den Zylinder und erhöht dadurch den Druck, so löst sich ein Teil des gasförmigen Kohlenstoffdioxids in der Flüssigkeit. Ein Teil des gelösten Kohlenstoffdioxids reagiert wiederum mit dem Wasser. Durch das Lösen des Kohlenstoffdioxids sinkt die Anzahl der Moleküle im Gasraum. Die von außen bewirkte Druckerhöhung wird also durch das Gleichgewichtssystem teilweise kompensiert.

Entsprechendes ist bei dem System $2 \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ zu beobachten. Erhöht man schnell den Druck und verringert dadurch das Volumen, so vertieft sich zunächst die braune Farbe infolge der Konzentrationserhöhung des eingeschlossenen Stickstoffdioxids. Anschließend hellt sich das Gasgemisch wieder auf, weil sich das Gleichgewicht zugunsten des farblosen Distickstofftetraoxids verschiebt. Damit verringert das System die von außen erzeugte Druckerhöhung, indem es das Gleichgewicht zu der Seite verschiebt, die die geringere Teilchenzahl aufweist. Bei einer Druckerniedrigung verschiebt sich das Gleichgewicht zu der Seite mit der größeren Teilchenanzahl.

Dies lässt sich auch mit dem Massenwirkungsgesetz zeigen: Eine Verringerung des Volumens bedeutet eine Erhöhung der Konzentration beider Gase. Dies wirkt sich allerdings im Nenner des MWG stärker aus, da die Konzentration des Stickstoffdioxids im Quadrat steht. Folglich bildet sich Distickstofftetraoxid, bis der Bruch wieder den Wert von K_c erreicht hat. Eine Druckänderung beeinflusst Gleichgewichte immer dann, wenn sich die Teilchenanzahl gasförmiger Stoffe durch eine Gleichgewichtsverschiebung ändert.

Eine Druckerhöhung verschiebt ein Gleichgewicht, an dem gasförmige Stoffe beteiligt sind, zu der Seite mit der kleineren Teilchenanzahl.

Eine Druckerniedrigung verschiebt ein Gleichgewicht, an dem gasförmige Stoffe beteiligt sind, zu der Seite mit der größeren Teilchenanzahl.

Die Gleichgewichtskonstante ändert sich bei Druckänderung nicht.

Chemische Reaktionen ohne Beteiligung von Gasen werden durch eine Druckänderung kaum beeinflusst. Auch Gleichgewichtsreaktionen, bei denen gasförmige Stoffe auftreten, werden nur dann beeinflusst, wenn sich die Teilchenanzahl in der Gasphase durch eine Gleichgewichtsverschiebung ändert. So ist z.B. durch eine Druckänderung des Systems $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ keine Erhöhung der Ausbeute zu erzielen, da sich die Teilchenanzahl nicht ändert. Auf der linken Seite des Gleichgewichtspfeils steht die gleiche Teilchenanzahl gasförmiger Stoffe wie auf der rechten Seite des Gleichgewichtspfeils.