

(11) Chemie des Stickstoffs und chemisches Gleichgewicht.

OZ Formel der Stickstoffverbindung:

+5	
+4	
+3	
+2	
+1	
±0	
-1	
-2	
-3	

Die Vielfalt der Stickstoffverbindungen.

☞ Bestimme die OZ des Stickstoffatoms in den folgenden Verbindungen und trage die Formel dann in die passende (OZ) Zeile im Diagramm (links) ein: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , NH_3 , NH_4^+ , NO_3^- , HNO_3 , N_2 , ...

Das Vorkommen von Stickstoff:

ELEMENTAR macht er, wie besprochen, etwa 80% der Atmosphäre aus. Anders als Sauerstoff lässt er sich aber nicht leicht in chemische Reaktionen verwickeln. **GEBUNDEN** kommt Stickstoff in geringen Mengen im Boden vor (Nitration NO_3^- und Ammonium-Ion NH_4^+), in Mineralien praktisch nicht, dafür aber in Lebewesen. Ein reiches Vorkommen von Nitraten in der Natur findet sich an der Pazifikküste Südamerikas, in Chile und Peru, dieser **GUANO** stellt aber nichts anderes dar als Kadaver und Ausscheidungen von Seevögeln (Humboldtstrom → nährstoffreiches Wasser → Plankton- und Fischreichtum, Seevogel als Konsumenten, Küstenwüste).

Chemie des Stickstoffmoleküls:

$N \equiv N$ ist – wie bekannt – die Lewisformel für elementaren Stickstoff. Zum Spalten des Moleküls in zwei Atome (Dissoziation) braucht man etwa 1000 kJ/mol. Das Molekül ist, vergleichbar den Edelgasatomen, aber auch sehr schwer zu ionisieren. Man sagt, das N_2 -MOLEKÜL IST SEHR STABIL.

Stickstoff und Leben:

scheint nicht zusammen zu passen, weil **ELEMENTARER** Stickstoff für höhere tierischen Lebewesen erstickend ist. Stickstoff**VERBINDUNGEN** hingegen sind eine wesentliche Grundlage des Lebens, das wir kennen.

PFLANZEN brauchen Nitrat-Ionen NO_3^- , um komplexe organische Stickstoffverbindungen (z.B. Proteine, Nukleinsäuren) aufzubauen. Die meisten Pflanzen können Stickstoff ausschließlich in Form von hydratisierten (gelösten) Nitrat-Ionen über die Wurzeln aufnehmen. Ausnahmen sind z.B. Leguminosen und die „fleischfressenden“ Pflanzen. Ein Schema:



TIERE wie Du und ich sind direkt (als Pflanzenfresser) oder indirekt (alle anderen) auf unsere grünen Freunde angewiesen, um nicht zu verhungern. Wir brauchen Nahrung sowohl als **ENERGIEQUELLE** als auch als **ROHSTOFF** zum Aufbau unserer eigenen Körpermoleküle. Schon vor der Mitte des 19. Jahrhunderts begann die Intensivierung der Landwirtschaft (zur Versorgung der schnell anwachsenden städtischen Bevölkerung von der bewährten Fruchtfolge zu Weizenmonokulturen so wie Spezialisierung auf Ackerbau *oder* Viehzucht) zunehmend zu Missernten zu führen: „Der Boden verlor seine Fruchtbarkeit“. Der bekannteste Chemiker jener Zeit, Justus von Liebig, durchschaute die Ursache auf Grund seiner Analysen von **BODEN-** und **PFLANZEN-INHALTSSTOFFEN**:

Man kann nicht dem Boden dauernd Stoffe entziehen, ohne dieselben wieder zu ersetzen:
man muß den Boden ebenso ernähren wie Pflanze und Thier!

Diese Nähr-Stoffe für den Boden (und damit für die Pflanzen) erkannte Liebig als anorganische Verbindungen der Elemente N, P, K und Ca. Wir nennen sie (besser: ihre Verbindungen!) heute die Hauptnährstoffe. (Daneben sind noch zahlreiche Stoffe in kleineren Mengen bzw. Spuren wichtig, wie Schwefel, Eisen, Zink, Iod, ...) N findet sich in Form von Nitrat, P als Phosphat, K und Ca als Kationen – klar, die Pflanze kann ja nur in Wasser gelöste Stoffe aufnehmen, das sind eben Ionen! Heute nennen wir diese Pflanzennährstoffe ganz einfach **D r** ! Bleibt die Frage:

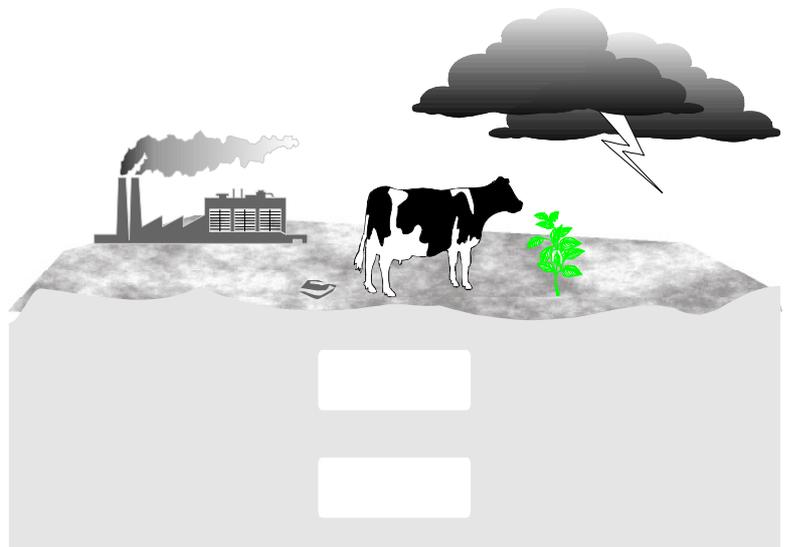
Wie löst die Natur das Problem?

☞ Beschrifte und ergänze die Grafik ☞

Man kann kurz sagen: *Im Kreislauf!*

Beginnen wir beim N_2 der Luft: Vom elementaren Stickstoff führen nur zwei natürliche Wege zu Stickstoffverbindungen: Blitze und Bakterien! Und ein „unnatürlicher“: Düngemittelfabriken.

BLITZE erreichen so hohe Temperaturen, so starke elektrische Felder, dass selbst das sehr stabile Stickstoffmolekül gespalten wird. Stickstoff- und Sauerstoffatome (aus gespaltem O_2) können sich zu Stickstoffoxiden, diese mit Wasser zu Salpetersäure verbinden. Niederschläge bringen diese HNO_3 dann in den Boden. Reaktion mit Stoffen im Boden führen schließlich zu Nitraten (zu Salzen mit dem Dir hoffentlich bekannten Anion NO_3^-). Bestimmte **BAKTERIEN** leben in Symbiose



(11) CHEMIE DES STICKSTOFFS UND CHEMISCHES GLEICHGEWICHT.

mit Leguminosen (auch Fabaceae, auf deutsch „Hülsenfrüchtler“, z. B. Sojabohnen, Lupinen, Erdnüsse, Rotklee, Luzerne, Ginster, ...) an deren Wurzeln in sog. Wurzelknöllchen: **KNÖLLCHENBAKTERIEN**. Diese Bakterien verwandeln mit genialen Enzymen (= Bio-Katalysatoren) den elementaren Stickstoff in Aminosäuren. Diese tauschen sie bei der Pflanze gegen Kohlenhydrate ein. Leguminosen haben daher einen Wettbewerbsvorteil gegenüber anderen Pflanzen, weil sie ihre „eigenen“ Stickstoffdüngerfabriken haben. Wir nutzen die Samen dieser Pflanzen als „Nährstoffbomben“ – diese enthalten mehr Protein als Fleisch!

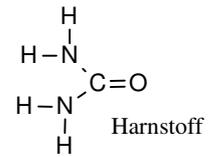
☞ Zähle Nahrungspflanzen aus der Gruppe der Leguminosen auf: ...

Weitere Stickstoffverbindungen gelangen durch **ABBAU** von biologischem Material (abgestorbene Pflanzen, Tiere, Exkrement) in den Boden – gezielt in der Landwirtschaft angewendet: die **Gründüngung**: besonders in der biologischen Landwirtschaft werden Leguminosen angebaut und in den Boden geackert, um ihn mit „natürlichen“ Stickstoffverbindungen anzureichern.

Im Boden findet sich also eine bestimmte Menge an NO_3^- : der „**NITRAT-POOL**“ (Pool im Sinn von Vorrat, Speicher). Außerdem gibt es da Ammoniumionen (NH_4^+) als Zwischenprodukte des Abbaus: die werden von besonderen Bakterien, den **NITRIFIKANTEN**, zu Nitrat oxidiert. Nitrat wird leider aber wieder von **DENITRIFIKANTEN** zu N_2O und N_2 reduziert. Massives Düngen ist umweltschädlich, weil N_2O (Lachgas) ein Treibhausgas ist.

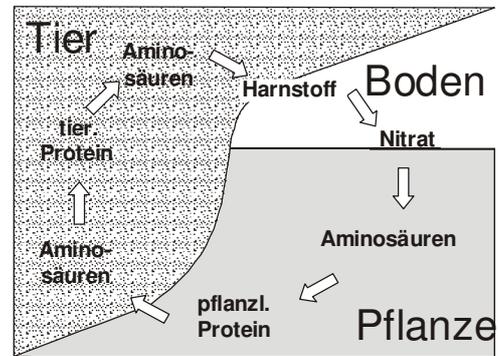
Die Knöllchenbakterien liefern Stickstoffverbindungen mit der Stickstoff-OZ=-3, also auf der Stufe des NH_4^+ . Der Pflanzendünger Nitrat entsteht erst langsam daraus (das Werk der Nitrifikanten), Ammonium gilt daher als „Langzeitdünger“, ebenso wie die **GRÜNDÜNGUNG** (was war das?). Auch abgestorbene Lebewesen enthalten Stickstoffverbindungen der Stufe -3, ebenso die tierischen Ausscheidungen.

☞ Bestimme die OZ für Stickstoff im Harnstoff (Abb. rechts):



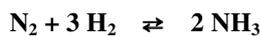
Nebenstehend ist der Austausch zwischen Tier & Pflanze abgebildet:

Die Stickstoffverbindungen, die wir Tiere ausscheiden, kommen zu einem größeren Teil vom Abbau der Aminosäuren. Aminosäuren fallen an, wenn Proteine in ihre Bausteine zerlegt werden. Proteine nehmen wir mit der Nahrung auf, wir bauen aber auch Körpersubstanz ab. Ganz kurzer Exkurs über Proteine: Proteine („Eiweißstoffe“) heißen so, weil Jöns jacob Berzelius sie für die wichtigsten Stoffe (proteus = lat. der Erste) in unserem Körper hielt. Nicht nur unsere Haare und Nägel bestehen aus Proteinen, sondern auch die Grundstruktur der Knochen und das feinfaserige „Skelett“ jeder Zelle. Es gibt Proteine, die Hormone sind, wie Insulin, andere transportieren etwas (z. B. Hämoglobin) und vor allem gibt es die Biokatalysatoren, die Enzyme. Alle chemischen Reaktionen in unserem Körper werden von ihnen gesteuert. Die Zahl der menschlichen Proteine ist nicht bekannt, sie wird heute auf etwa 50 bis 1 000 000 geschätzt! Alle Proteine aller Lebewesen werden aus den 20 gleichen Aminosäuren aufgebaut.



Wie löst die Chemie das Problem?

Kurze Antwort: *Nicht im Kreislauf!* Die entscheidende Reaktion ist jene, wo Luftstickstoff in die erste Verbindung, Ammoniak, verwandelt wird:



$$\Delta H = -90 \text{ kJ/mol}$$

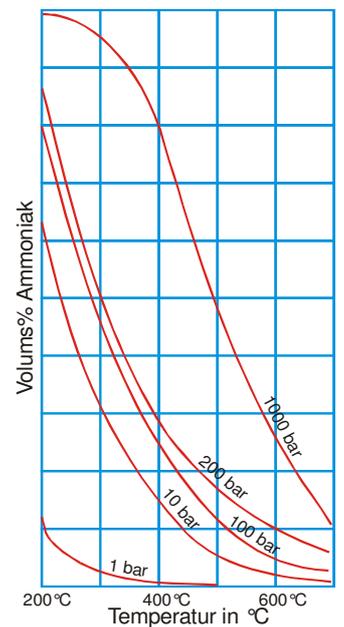
Der historische Weg: Liebig propagierte die künstliche Zufuhr von Nitraten, die man damals nur als Chile-Salpeter (NaNO_3) zur Verfügung hatte. Bei dem weiten Seeweg (um Kap Hoorn) und weil Salpeter ein Gefahrgut ist, war er denkbar teuer: Holzschiff + Salpeter + Funken = Explosion (Schießpulver enthält ebenfalls ein Nitrat). Für einen massenweisen Einsatz in der Landwirtschaft musste man daher Nitrat „künstlich“ herstellen, aus „Luft“. Die erste Idee war, Blitze zu imitieren – das erforderte aber große Mengen elektrischer Energie (teuer bzw. gar nicht verfügbar – vgl. den Versuch).

Erst der deutsche Chemiker Fritz Haber (1868-1934, Nobelpreis 1918) fand, nach einer wissenschaftlichen Auseinandersetzung mit Walter Nernst (1864-1941; Nobelpreis 1920 für seinen 3. Hauptsatz der Thermodynamik), die Lösung: Luftstickstoff musste mit Wasserstoff bei *sehr hohem Druck* reagieren.

☞ Diskutiere das Diagramm rechts:

Haber musste zunächst noch einen passenden Katalysator finden: damals war es Osmium, später oxidiertes Eisen.

Der Haken dabei war also, dass die beiden Stoffen nur bei extrem hohen Drucken nennenswerte Mengen Ammoniak lieferten. Das Problem der Umsetzung in eine chemische Fabrik löste Carl Bosch 1911 bei der bekannten Firma BASF (Badische Anilin- und Sodafabriken). Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde ein Katalysator zugesetzt, der aber auch erst bei hohen Temperaturen wirksam wird. Alwin Mittasch fand, nach etwa 20 000 Versuchen, den auch heute noch verwendeten Katalysator – die Knöllchenbakterien haben aber doch den besten – der arbeitet schon ab 10°C ganz gut. Die Anlagen arbeiten bei Drucken von zB 200bar (150 bis 450bar werden technisch

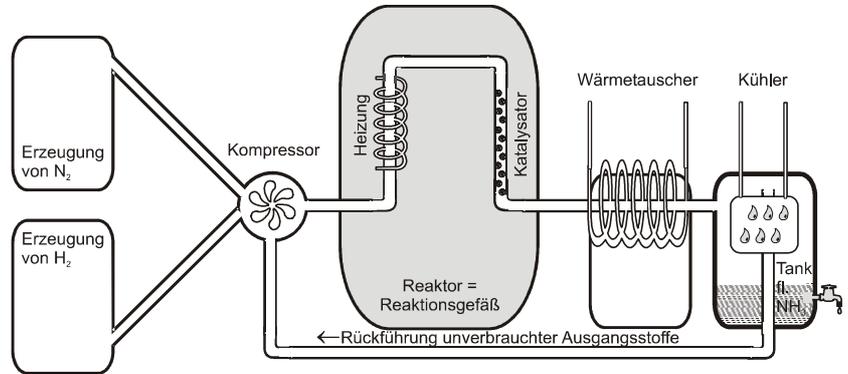


angewendet) und Temperaturen um 500°C.

Das Haber-Bosch-Verfahren schematisch:

Das Haber-Bosch-Verfahren (das Schema zeigt die moderne Variante) gilt als Pioniertat der technischen Chemie – nie zuvor wurde in einer chemischen Anlage ein so hoher Druck angewendet. Zusätzlich gefährlich: die Hitze und das Gas Wasserstoff – es entwich anfangs durch die Stahlröhren hindurch und lieferte häufig Explosionen! Die klassische Anlage bestand aus folgenden Bauteilen:

- ☛ Anlagen zur Erzeugung der Ausgangsstoffe H_2 und N_2 (früher: Kohle und Wasserdampf, heute Erdöl für Wasserstoff und eine Linde-Anlage für Stickstoff).
- ☛ Kompressor zur Erzeugung des hohen Drucks von etwa 200bar.
- ☛ Reaktor mit Heizung, wo das Gasgemisch den Katalysator durchströmt.
- ☛ Absorber für Ammoniak: NH_3 wurde in Wasser gelöst. Heute wird Ammoniak durch Abkühlung des Reaktionsgemisches verflüssigt (t_b von $NH_3 = -33^\circ C$). Rückführung von unverbrauchtem N_2 und H_2 .

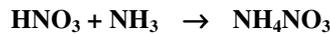


In weiteren Schritten kann Ammoniak oxidiert und in HNO_3 verwandelt werden.

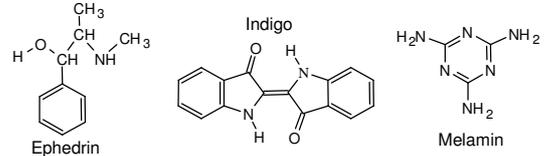
Fritz Haber und Carl Bosch lieferten mit ihrer Ammoniaksynthese zunächst aber den entscheidenden Beitrag zur Versorgung der Mittelmächte mit Explosivstoffen – ohne sie wäre der 1. Weltkrieg nach einigen Monaten zu Ende gewesen. Schematisch (keine Gleichung!) kommt man vom Ammoniak so zum düngenden Salz:



Aus Salpetersäure kann man auch alle Arten von Explosivstoffen herstellen (Nitrats, Nitroglycerin, TNT, ...). Beispiel sei die Bildung von Ammoniumnitrat, dieses Salz kann als Dünger (NO_3^- wirkt schnell, NH_4^+ langsam) oder als Treibsatz für Patronen verwendet werden:



Vom Ammoniak aus kann man viele andere Stoffe erzeugen: Ephedrin beispielsweise ist ein Medikament, das Schleimhäute abschwellen lässt – hilfreich bei Schnupfen. Indigo ist der Farbstoff deiner *blue jeans*. Melamin ist Grundstoff für Kunstharze, z.B. für Küchenmöbel und Fußböden. Die Formeln muss man natürlich nicht lernen!



Das Prinzip vom Zwang.

(a) Einfluss von Druck und Temperatur

Jeder Chemiker wäre froh, wenn er für eine Reaktion voraussagen könnte, ob sie bei hohen oder tiefen Temperaturen, bei hohen oder niederen Drucken mehr Produkt liefert. Aber das geht ja! Und das sogar ganz einfach: Der französische Chemiker Le Chatelier hatte die Idee: Ein Zwang ist einfach eine **ÄNDERUNG EINES PARAMETERS** für ein Reaktionsgemisch (Chemisches System), und das kann sein eine

- (1) Änderung der Temperatur,
- (2) Änderung des Drucks oder
- (3) Änderung der Konzentration.

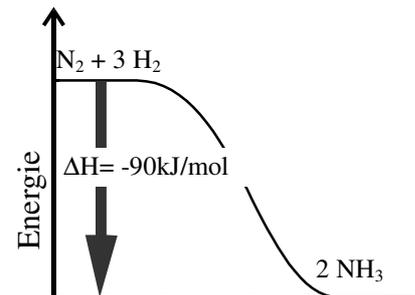
Ein chemisches System im Gleichgewicht ist einfach ein Reaktionsgemisch, das „ausreagiert hat“, z.B. Kaffee + Süßstofftablette eine Minute nach dem „Hineinwurf“. Unter bestimmten Parametern von Druck und Temperatur ist das beispielsweise eine Mischung von 20% Ammoniak mit 80% ($N_2 + H_2$). Setze ich dieses System unter den Zwang einer Temperaturerhöhung, so stellt sich nach einiger Zeit ein neuer Gleichgewichtszustand ein, beispielsweise 17% NH_3 und 83% ($N_2 + H_2$). Unser Prinzip vom Zwang sagt das nun (qualitativ) voraus:

Prinzip vom Zwang: Ein System wird auf einen äußeren Zwang so reagieren, dass es versucht, ihn zu vermindern.

Heize ich dem System ein, so wird es versuchen, sich abzukühlen – *Wärme zu verbrauchen*. Kühle ich es ab, so wird es einheizen (*Wärme produzieren*). Wie kann das eine Chemikalienmischung? Wir erinnern uns:



Die Reaktionsenthalpie (hier Bildungsenthalpie): Für die Reaktion von links nach rechts – die Bildung von Ammoniak – ist ΔH negativ: das heißt, Wärme wird frei.



(11) CHEMIE DES STICKSTOFFS UND CHEMISCHES GLEICHGEWICHT.

Bei der Bildung von NH₃ wird Wärme frei!

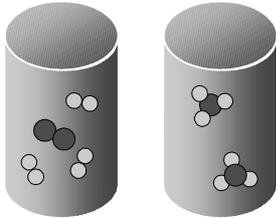
Für die Reaktion von rechts nach links – die Spaltung von Ammoniak – ist sie positiv: Wärme wird vom System aufgenommen.

Bei der Spaltung von Ammoniak wird das System abgekühlt!

Damit haben wir die Steuerung der Heizung in der Hand!

Auch der Druckeinfluss lässt sich erklären: Erinnern wir uns, wie der Druck eigentlich zustande kommt. Physiker erklären uns, dass der Druck von Gasen daher kommt, dass die Gasteilchen alle „so schnell unterwegs sind“. Stöße der Gasteilchen gegen Wände summieren sich zu dem, was wir als Druck spüren und messen können. Klarerweise muß der Druck steigen, wenn

- (1) die Temperatur steigt (die Teilchen werden schneller – ihre Stöße wuchtiger) und
- (2) wenn mehr Teilchen in einem Volumen sind.



Interessanter ist der zweite Fall: das kann bei einer chemischen Reaktion ja leicht passieren! Wenn wir das Reaktionsgemisch (Abb. links) betrachten, dann fällt auf, dass aus je vier Molekülen Ausgangsstoff je zwei Moleküle Produkt werden – der Druck müsste sich halbieren (wenn sich sonst nix ändert und wenn *alle* Moleküle reagieren!). Nun wieder der Zwang:
 ↗ Bei Erhöhung des Drucks wird das System so ausweichen, dass es den Druck vermindert: ...

Bei Erniedrigung des Drucks ...

Nun ein bisschen etwas zum Üben **für Dich**: Wenn mehr Produkt (=Stoffe auf der rechten Seite) entstehen soll, dann ist Temperatur/Druck- Erhöhung/Senkung nötig (Schreib einfach p↑ und p↓, t↑ und t↓):



Betrachte zwei Fälle: SO₃ sei gasförmig und SO₃ sei ein Festkörper!



Bedenke bei den folgenden Gleichungen, wer ein Gas und wer ein fester Stoff ist!

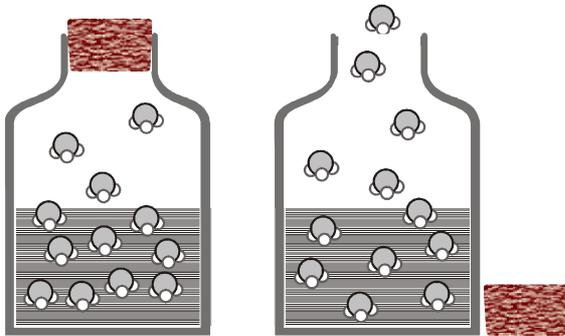


(b) Einfluss der Konzentration c:

Den Einfluss der Konzentration kann man an der Reaktion zwischen Ammoniakgas (t_b=-33°C) und Wasser studieren:

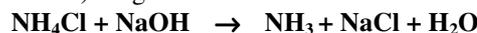


Interpretation der Reaktionsgleichung: Löst man Ammoniakgas in Wasser, so bilden sich in der Lösung sofort Ammoniumionen und Hydroxidionen. Diese Ammoniaklösung ist Bestandteil von Putzmitteln (OH⁻: Lauge).



In einem geschlossenen System, z.B. in einer Flasche, besteht nun ein (physikalisches) Gleichgewicht zwischen gelöstem NH₃ und NH₃-Molekülen in der Gasphase (linke Abb., links). Gleichgewicht bedeutet, dass pro Sekunde gleich viele NH₃-Moleküle aus der Lösung verdampfen, wie sich aus der Gasphase im Wasser lösen: die Konzentration in der Lösung an Ammoniakmolekülen ist konstant – ebenso wie der Anteil von NH₃ im Gas. Kein Gleichgewicht besteht mehr, wenn man die Flasche öffnet (linke Abb., rechts). Was wird geschehen? NH₃-Moleküle werden in die Umgebung entweichen, dadurch verarmt der Raum über der Lösung an NH₃, und in der Lösung wird es auch immer weniger.

Einen Zwang, der sich auf die Konzentration bezieht, kann man nun auf ein System ausüben, wenn man (irgend) eine Konzentration eines beteiligten Stoffes ändert: man kann z.B. Wasser zusetzen, Ammoniak hineinpressen, OH⁻ dazugeben oder wegnehmen – es gibt mehrere Möglichkeiten. Setzt man Wasser zu, dann will es das System verbrauchen – man bekommt immer mehr Ionen NH₄⁺ und OH⁻. Gleichzeitig werden die Ammoniakmoleküle verbraucht. Bei unendlicher Verdünnung gibt es nur mehr Ionen. Umgekehrt bildet sich durch Zusatz von OH⁻ in Form von Natronlauge (Na⁺ OH⁻) gasförmiges NH₃ – Nachweis mit Teststreifen oder Nase (Vorsicht!). Die Riechfläschchen zur Behandlung von Ohnmachtsanfällen im vorigen Jahrhundert funktionierten mit Ammoniak! Man kann sogar von einer Ammonium-Verbindung wie NH₄⁺ Cl⁻ (Ammoniumchlorid) ausgehen:



Ein hübscher Versuch (wenn Zeit dazu ist!) ist die Herstellung von Stickstoffdioxid – aus Bleinitrat durch Zersetzung:



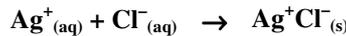
Die Reaktionsgeschwindigkeit

Wir können jetzt zwar voraussagen, ob viel Produkt bei einer Reaktion entstehen wird – *aber nicht wie schnell!*

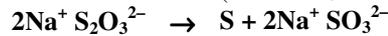
(11) CHEMIE DES STICKSTOFFS UND CHEMISCHES GLEICHGEWICHT.

Daher beschäftigen wir uns mit Geschwindigkeitsmessung: In der Mechanik war es klar: $v = s/t$, Geschwindigkeit ist Weg durch benötigte Zeit. Aber in der Chemie? Nun, hier ändert sich vor allem *die Menge, die Zahl der Teilchen*, ihre **KONZENTRATION** c , und das in der Zeit – so gibt es sehr langsame, aber auch sehr schnelle Reaktionen:

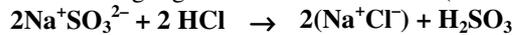
Beispiel schnelle Reaktion: Bildung von Silberchlorid:



Beispiel langsame Reaktion: Zersetzung von Natriumthiosulfat (*Fixiersalz* in der Fotografie) – katalysiert durch Säure:

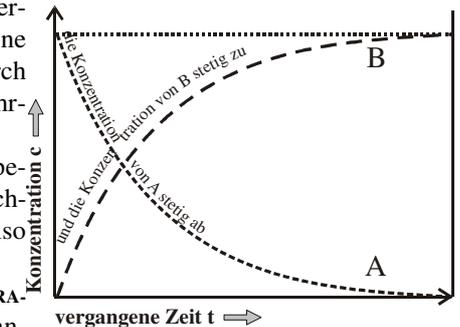


Das gebildete Natriumsulfit macht eine Verdrängungsreaktion mit der Säure (=der zugegebene Katalysator):



Wir riechen daher SO_2 (auch ein „Schwefelgestank“) und sehen festen Schwefel (winzige Kristalle). Wir messen die Zeit, die vergeht, bis wir eine Trübung durch Schwefel wahrnehmen.

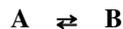
	Thiosulfatkonzentration		
	ursprüngl.	1/2	1/4
Raumtemperatur			
heiß			



Wir messen bei verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur und etwa 60°C). Was haben wir eigentlich beobachtet? Doch, dass die Schwefelteilchen in der Lösung immer mehr wurden, also eine Zunahme der Produktkonzentration mit der Zeit.

Die **REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT** wird daher gemessen in dem Maß **KONZENTRATIONÄNDERUNG PRO ZEIT**. Wenn sich z.B. ein Stoff A in einen Stoff B verwandelt, so nimmt die Konzentration von A mit der Zeit ab, und die Konzentration von B ...

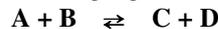
Im einfachsten Fall verwandelt sich *ein* Ausgangsstoff A in *ein* Produkt B (siehe Abb. rechts):



– anfangs wird c_A schnell kleiner (c_A ist die Konzentration von A) und c_B rasch größer – dann aber beginnt sich merklich viel B zurück in A zu verwandeln! Irgendwann verwandelt sich A in B gleich schnell (gleich viele Teilchen pro Sekunde) wie sich B in A verwandelt:

Diesen Zustand (Konzentrationen aller Stoffe bleiben gleich) bezeichnen wir als das chemische Gleichgewicht.

Wie wir gesehen haben, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit für einen Stoff von seiner Konzentration ab. Meist sind mehrere beteiligt: Typisch ist eine Reaktion von *zwei* Ausgangsstoffen (A, B) zu *zwei* Produkten (C, D):



, wobei wir die Stoffe auf der linken Seite (A und B) **AUSGANGSSTOFFE** nennen, die Stoffe auf der rechten Seite **PRODUKTE**. Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion von links nach rechts („**HINREAKTION**“) hängt von den Konzentrationen von A und B ab:

$$v_{\text{HIN}} = f(c_A, c_B).$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion von rechts nach links („**RÜCKREAKTION**“) hängt von den Konzentrationen von C und D ab:

$$v_{\text{RÜCK}} = f(c_C, c_D).$$

Wovon die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt:

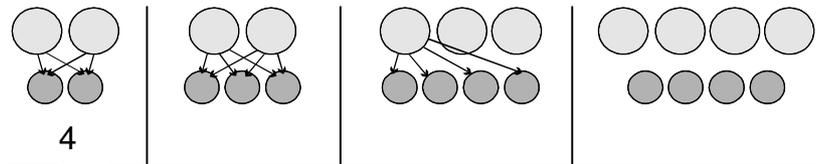
Also erstens: von den Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Dann kann man zweitens die Funktionen so darstellen:

$$v_{\text{HIN}} = k_{\text{HIN}} \cdot c_A \cdot c_B \quad \text{und} \quad v_{\text{RÜCK}} = k_{\text{RÜCK}} \cdot c_C \cdot c_D$$

Warum c_A mal c_B ? Betrachten wir ein Modell, bei dem die Konzentration einfach durch kleine Zahlen dargestellt wird:

Bitte Zahl der möglichen Stöße eintragen:

Teilchen reagieren nur nach einer Begegnung, die ziemlich brutal erfolgt, und daher **STOß** genannt wird. So haben Teilchen in der Luft des Chemiesaals (bei etwa 20°C) eine Durchschnittsgeschwindigkeit von etwa 300 m/s.



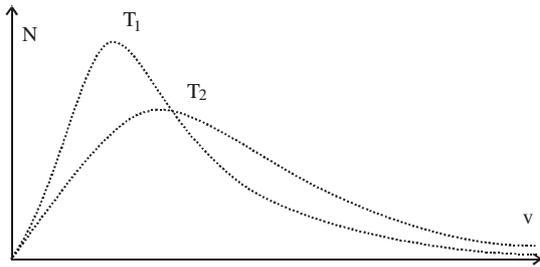
In den beiden Gleichungen vorhin kam etwas Neues vor: k_{HIN} und $k_{\text{RÜCK}}$ sind die Proportionalitätsfaktoren in ihnen. Wir nennen k eine **GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE**. Das, nämlich eine Konstante, ist sie aber nur, wenn man die Begleitumstände der Reaktion nicht ändert – k wird nämlich von folgenden vier Faktoren beeinflusst:

- (1) Temperatur
- (2) Anwesenheit eines Katalysators
- (3) Zerteilungsgrad
- (4) Stoßgeometrie

(11) CHEMIE DES STICKSTOFFS UND CHEMISCHES GLEICHGEWICHT.

Man kann sagen, dass $c_A \cdot c_B$ die Zahl der möglichen Stöße, $k_{\text{HIN}} \cdot c_A \cdot c_B$ hingegen die Zahl der erfolgreichen Stöße darstellt. Nun zum

Einfluss der Temperatur:



Dass Reaktionen schneller ablaufen, wenn es heißer ist, sieht man schon in der Küche: ein Spiegelei im (120°C) heißen Fett ist schneller gar, als wenn man es in Wasser (100°C) kocht. Ähnlich beim Druckkochtopf. Wir erinnern uns (hoffentlich) an den Physikunterricht: Gasteilchen haben bei einer bestimmten Temperatur nicht alle die gleiche Geschwindigkeit – es gibt eine Geschwindigkeitsverteilung (Abb. links), Wenn $T_1 < T_2$ ist, sehen wir: Je ... die Temperatur, desto flacher die Verteilung.

Für eine bestimmte Reaktion brauchen zwei Reaktionspartner eine

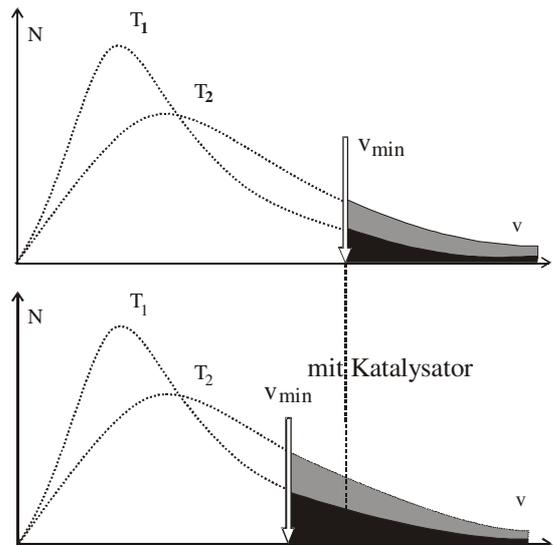
bestimmte „Wucht“ beim Zusammenstoß. Die „Wucht“ kommt von der relativen Zusammenstoßgeschwindigkeit (frontal ist sie am größten – Achtung Geisterfahrer!) – und die hängt von den Einzelgeschwindigkeiten ab. Nur wenn die hoch sind wird 's was: so kommen wir zu einer Mindestgeschwindigkeit v_{min} , die nötig ist, damit der Stoß zu einer Reaktion führt.

Daher: Je höher die Temperatur, desto mehr Teilchen, welche die Mindestgeschwindigkeit aufweisen oder überschreiten und um so schneller die Reaktion. Beispiel aus der Küche: Erdäpfel in Wasser kochen dauert eine halbe Stunde ($t=100^\circ\text{C}$). Im Druckkochtopf dauert 's nur 10 Minuten, denn unter diesem Druck siedet Wasser bei 110-120°C! Alte Chemiker-Faustregel: Erhöhung der Temperatur um 10°C verdoppelt die Reaktionsgeschwindigkeit.

Einfluss des Katalysators:

Nach Ansicht des berühmten Chemikers Wilhelm Ostwald ist ein Katalysator ein Stoff, welcher eine mögliche Reaktion beschleunigt, ohne selber dabei verändert zu werden.

Der „Kat“ im Auto verwandelt unter anderem Stickoxide in N_2 und O_2 . Als Oberflächenkatalysator verwendet man gerne edle Metalle wie Platin und Palladium sowie Nickel. Wir erklären uns seine Wirkung so: er setzt v_{min} herab! Das geht einfacher, als man denkt: Katalysatoren ersetzen einfach eine Reaktion mit großer Aktivierungsenergie durch z.B. drei mit jeweils kleiner. Ein Katalysator kann nie mehr Produkt liefern, aber er kann es *schneller* liefern!

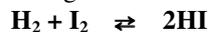


Einfluss der Zerteilung:

Kandiszucker löst sich viel langsamer im Tee als Kristallzucker, aber am schnellsten löst sich Staubzucker. Das ist ein physikalischer Vorgang, für chemische Reaktionen ist es aber ganz ähnlich. Man löst daher feste Reaktionspartner möglichst auf, oder zerreibt sie wenigstens fein.

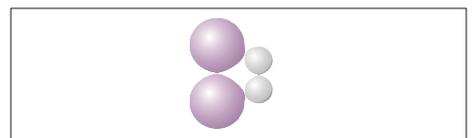
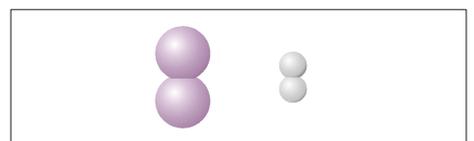
Einfluss der Stoßgeometrie:

Als Beispiel wähle ich die berühmte Reaktion „Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen“:

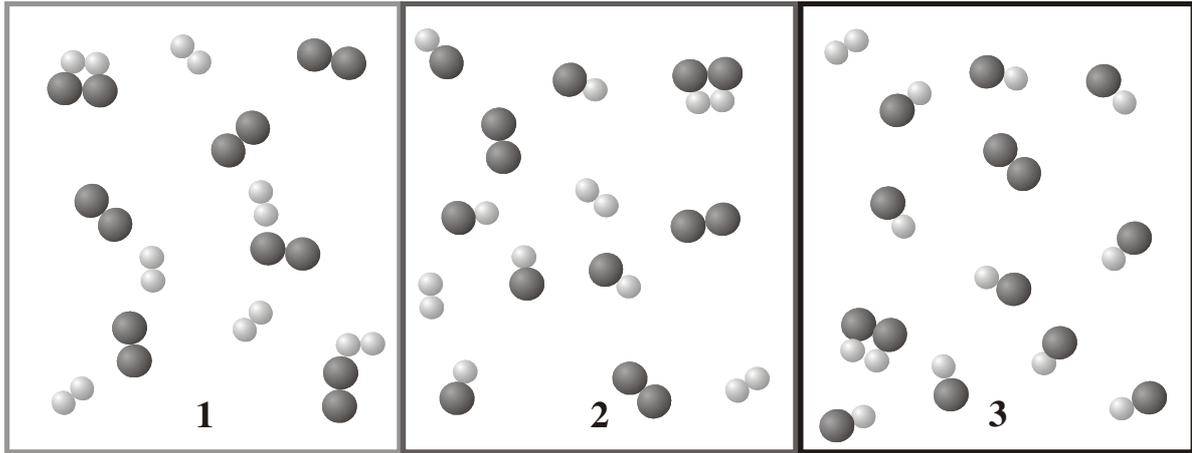


Wenn die Orientierung beim Zusammenstoß passt, dann brauchen die Teilchen besonders wenig E_A zur Reaktion. Komplizierter gebaute Teilchen reagieren schwerer, weil die Partner weniger gut (=langsamer) in die richtige Position zueinander finden. Die Abbildung rechts zeigt nur zwei Teilbilder aus der Abfolge der oben beschriebenen Reaktion im Modell.

Den Zustand, wo die Reaktionspartner nicht mehr Ausgangsstoffe, aber auch noch nicht Produkt sind, nennen wir **STOßKOMPLEX** oder **AKTIVIERTEN KOMPLEX** (unteres Bild). Zur Bildung der Produkte braucht es meist eine größere Energieportion. Reicht die Stoßenergie im Stoßkomplex nicht zur Bildung des Produkts, so zerfällt er wieder in die Ausgangsstoffe.



Das Massenwirkungsgesetz (MWG)



In der Grafik oben sieht man nun einen schematischen Ausschnitt eines Reaktionsgemisches zu drei verschiedenen Zeitpunkten: (1) kurz nach Vermischen der Ausgangsstoffe (wieder H_2 und I_2), (2) etwas später und dann (3) nach längerer Zeit. Die Darstellung als Graph ist hier rechts:

☞ Schau Dir das Diagramm (rechts) und das Modell (oben) in Ruhe an und versuche, den Zusammenhang zwischen Teilchenzahl und Punkt (als Stern dargestellt) im Diagramm zu verstehen.

Der Endzustand chemischer Reaktionen (das chemische Gleichgewicht) ist bekanntlich nicht wirklich „das Ende von allem“. Im Gleichgewicht reagieren so viele Moleküle Ausgangsstoff zu Produkt wie Produktmoleküle zu Ausgangsstoff – so ändert sich nach außen nichts. Wir erinnern uns:

$$v_{\text{HIN}} = k_{\text{HIN}} \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}} \quad \text{und} \quad v_{\text{RÜCK}} = k_{\text{RÜCK}} \cdot c_{\text{C}} \cdot c_{\text{D}}$$

Wenn Bildung und der Zerfall des Produkts gleich schnell geht ist:

$$v_{\text{HIN}} = v_{\text{RÜCK}}$$

Damit muß auch gelten:

$$k_{\text{HIN}} \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}} = k_{\text{RÜCK}} \cdot c_{\text{C}} \cdot c_{\text{D}}$$

Wir isolieren die Konstanten von den Variablen:

$$\frac{k_{\text{HIN}}}{k_{\text{RÜCK}}} = \frac{c_{\text{C}} \cdot c_{\text{D}}}{c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}}$$

Nun steht auf der linken Seite ein Bruch, dessen Zähler *und* Nenner konstant sind, der Wert des Bruchs ist daher selber eine Konstante! Wir fassen ihn daher als Konstante K zusammen:

$$K = \frac{c_{\text{C}} \cdot c_{\text{D}}}{c_{\text{A}} \cdot c_{\text{B}}}$$

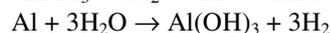
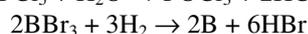
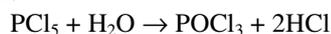
Das ist die allgemeine Form des Massenwirkungsgesetzes von den beiden Norwegern Guldberg und Waage (1867). K ist die **GLEICHGEWICHTSKONSTANTE**, diese Konstante ist *nur* von der Temperatur abhängig, weil die Geschwindigkeitskonstanten (hin und zurück) sich bei Temperaturänderung in unterschiedlichem Maß ändern, vgl. unten stehende Tabelle. Du kannst gerne die Werte für K überprüfen, indem Du das jeweilige k_{HIN} durch $k_{\text{RÜCK}}$ dividierst.

Der mathematische Ausdruck für die Reaktion aus der Tabelle (die Iodwasserstoffsynthese) sieht so aus:

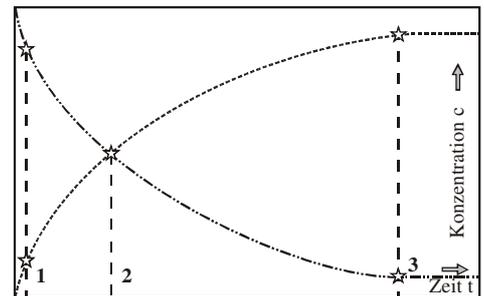
$$K = \frac{c_{\text{HI}} \cdot c_{\text{HI}}}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Wir dürfen ja nicht vergessen, dass die Konzentrationen der Stoffe auf einer Seite miteinander multipliziert werden müssen, das führt dann eben zu Potenzen von c .

☞ Gib Ausdrücke an für drei verschiedene Reaktionen, z. B.



Allgemein kann ein Geschwindigkeits-Diagramm zwi-



GESCHWINDIGKEITS- UND GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN FÜR DIE REAKTION $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$				
t [K]	t [°C]	k_{HIN}^*	$k_{\text{RÜCK}}^*$	K
556	283	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$7,04 \cdot 10^{-7}$	63,2
575	302	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	52,8
629	356	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$6,04 \cdot 10^{-5}$	41,7
666	393	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-4}$	32,2
700	427	$6,43 \cdot 10^{-2}$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	27,7
781	508	1,34	$7,90 \cdot 10^{-2}$	17,0

*Einheit: Liter pro mol und Sekunde. QUELLE: MOORE, p266