



5. Woche

Kinetik und chemisches Gleichgewicht

Inhaltsverzeichnis	Seite
5.1. Reaktionsgeschwindigkeit	2
5.2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	7
5.3. Reversibilität chemischer Reaktionen	10
5.4. Modellversuch zum chemischen Gleichgewicht	12
5.5. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts	14
5.6. Gleichgewichtsverschiebung durch Konzentrationsänderung	19



5.1. Reaktionsgeschwindigkeit

Theorie

Chemische Reaktionen laufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Die chemische Reaktionskinetik beschreibt die damit verknüpften Vorgänge. Neben der Temperatur und einigen weiteren Faktoren (Katalyse, reaktive Oberfläche, etc.) sind es die Konzentrationen der beteiligten Reaktanden und eventuell vorhandener Zwischenstufen, welche die Geschwindigkeit einer Reaktion bestimmen. Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen wird als die Abnahme der Konzentrationen der Edukte bzw. Zunahme der Konzentrationen der Produkte definiert und wird mathematisch mit Hilfe von Differentialgleichungen beschrieben. Nicht alle, aber viele Reaktionen können allgemein durch



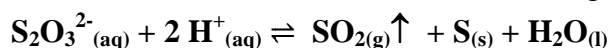
beschrieben werden. Dabei ist **m** die Ordnung der Reaktion bezüglich **A** und **n** die Ordnung bezüglich **B**. Die Summe von **n** und **m** ergibt die Gesamtordnung. Die Konstante **k** wird als **Geschwindigkeitskonstante** bezeichnet. **Achtung: Die Reaktionsordnung hat nicht unmittelbar mit den Koeffizienten der Reaktionsgleichung zu tun!**

z.B. $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ist erster Ordnung bzgl. N_2O_5 !

Die Ordnung einer Reaktion lässt sich nur experimentell durch Beobachtung der Konzentrationen während der Reaktionszeit bestimmen und kann nicht direkt aus der Reaktionsgleichung abgeleitet werden. Die Bestimmung von **k** und der **Reaktionsordnung** geben auch Aufschluss über den Reaktionsmechanismus.

Untergehende Sonne

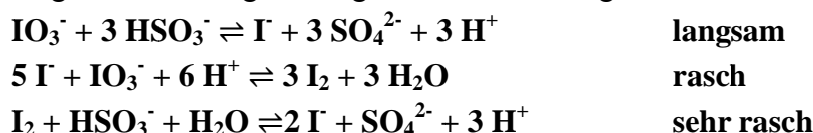
Die Salzsäure scheidet aus der Natriumthiosulfatlösung feinverteilten, kolloiden Schwefel ab.



Durch die winzigen Schwefelteilchen wird das langwellige (rote) Licht weniger stark gestreut als das kurzwellige (blaue). Bei zunehmender Schwefelabscheidung gelangt schließlich nur noch rotes Licht bzw. gar keines mehr durch die Lösung. Die Größe der Kolloidpartikel (ca. 10 – 1000 nm) in der Lösung bestimmt die Wechselwirkung mit den verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Lichtes und somit die Farbe des durchgehenden Lichtes. Schließlich werden die Partikel so groß (> 1000 nm), dass eine sichtbare Trübung eintritt und eine Suspension entsteht.

Ioduhr

Die beteiligten Reaktionsgleichungen können wie folgt formuliert werden:



Da die letzte Reaktion sehr rasch abläuft, entsteht kein freies Iod und somit auch kein Iod-Stärke-Komplex. Ist das Sulfit vor dem Iodat verbraucht, entsteht durch die zweite Reaktion Iod, welches durch den Stärkeindikator angezeigt wird. Je größer der Überschuss an Iodat ist, umso rascher tritt die Blaufärbung ein.



Briggs-Rauscher Reaktion

Eine theoretische Abhandlung ist hier nicht möglich. Interessierten sei das Buch „Chemical Demonstrations“, B.Z. Shakhashiri, Vol. 2, Kap. 7 empfohlen.

Didaktische Hinweise

Durch die Vorstellung chemischer Reaktionen unterschiedlicher Geschwindigkeiten soll die Bandbreite möglicher Reaktionsgeschwindigkeiten erfasst werden. Mit der „Ioduhr“ kann sehr anschaulich der Einfluss von Temperatur und Konzentration eines Reaktanden auf die Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt werden. Das Ende der Reaktion wird ganz klar durch die Entstehung des Iod-Stärke-Komplexes angezeigt. Oszillierende Reaktionen laufen nicht glatt von den Edukten zu den Produkten ab. Es treten periodisch zu- und abnehmende Konzentrationen der beteiligten Stoffe auf. Dabei spielt Autokatalyse eine wichtige Rolle. Die Vorgänge sind jedoch sehr komplex und oft auch nicht ausreichend erforscht. Die Briggs-Rauscher-Reaktion ist eine von vielen oszillierenden Reaktionen, die gerne als Schauversuche präsentiert werden. Der Versuch „Untergehende Sonne“ bietet die Möglichkeit, den Verlauf einer Reaktion zu beobachten und ist darüber hinaus als Schauversuch geeignet. Man kann auch einen Rundkolben vor einen Dia-Projektor halten und eine Scheibe an die Wand projizieren. Die Änderung der Farbe des durchgehenden Lichtes in Abhängigkeit von der Teilchengröße des kolloiden Schwefels bietet Querbezüge zur Kolloidchemie und zur Physik.

Geräte

- Petrischale
- Pipette
- OH-Projektor
- 3 x 400 mL Bechergläser
- 500 mL Messzylinder
- Magnetrührwerk
- Stoppuhr
- Eisbad
- Wasserbad
- Heizplatte

Chemikalien

- Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- Salzsäure HCl
- Perhydrol H_2O_2
- Natriumhydrogensulfit NaHSO_3
- Iodsäure HIO_3
- Kaliumiodat KIO_3
- Silbernitrat AgNO_3
- Stärkelösung



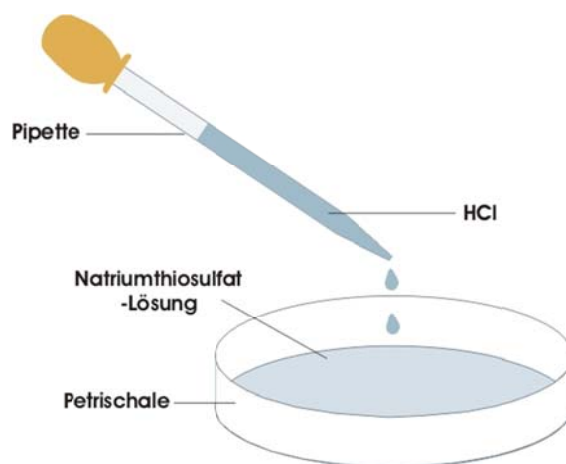
Versuchsablauf

Fällung

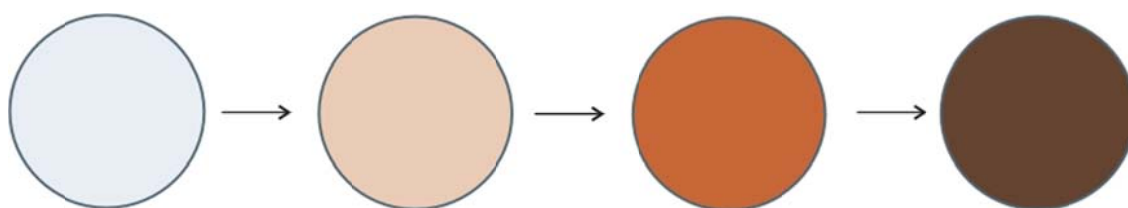
Die wohlbekannte Reaktion von AgNO_3 mit verd. HCl kann als Beispiel einer spontan eintretenden Fällungsreaktion gezeigt werden.

Untergehende Sonne

Man löst 1 g Natriumthiosulfat in 100 mL Wasser und gibt einen Teil der Lösung in die Petrischale auf dem OH-Projektor. Durch diese Lösung projiziert man einen runden Fleck an die Wand. Zur Thiosulfat-Lösung werden wenige mL Salzsäure hinzu getropft und eventuell umgerührt.



Versuchsdurchführung



Farbveränderung auf der OH-Projektion

Ioduhr

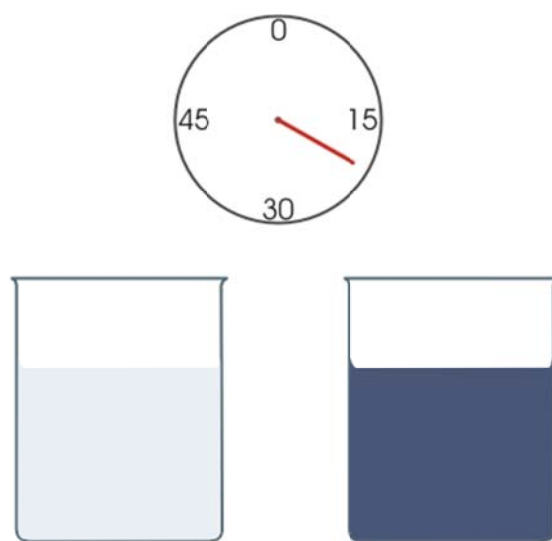
Folgende Lösungen werden vorbereitet:

Lösung 1: x mL 0,1 M HIO_3 ($x = 5, 10, 20$)
 20 mL 0,1 M HCl
 5 mL Stärkelösung (1 g Stärke auf 150 mL Wasser)
 auf 150 mL auffüllen!

Lösung 2: 10 mL 0,1 M NaHSO_3 auf 150 mL auffüllen!



Die beiden Lösungen werden vereinigt und mit einer Stoppuhr die Zeit gemessen, bis die schwarzviolette Färbung des Iod-Stärkekomplexes auftritt. Die Dauer hängt von der Iodatkonzentration und auch von der Temperatur ab. Um letztere Abhängigkeit festzustellen, kann man den Versuch bei konstantem x bei unterschiedlichen Temperaturen (Eisbad, Raumtemperatur, Heißwasserbad) ausführen.



Versuchsaufbau

Briggs-Rauscher Reaktion

Folgende drei Lösungen werden vorbereitet:

Lösung 1: 21,5 g KIO_3
2,2 mL H_2SO_4 -conc.

Auf 500 mL mit Wasser auffüllen!

Lösung 2: 125 mL Perhydrol (H_2O_2 -Lsg., 30 %)

Auf 500 mL mit Wasser auffüllen!

Lösung 3: 0,5 g Stärke
7,8 g Malonsäure
1,7 g MnSO_4

Auf 500 mL mit Wasser auffüllen!

Je 100 mL der Lösungen werden in einem Becherglas oder hohen Messzylinder vereinigt und verrührt. Es tritt eine von schwarzblau zu farblos/hellgelb oszillierende Reaktion auf. Sie läuft meist einige Minuten. Die Intervalle werden zum Schluss hin immer länger.



Entsorgung

- Salzsäure – neutralisieren und mit viel Wasser in den Abfluss
- Natriumthiosulfat – im Abfluss, mit Wasser nachspülen
- Perhydrol H_2O_2 -Lsg. – im Abfluss, mit Wasser nachspülen
- Natriumhydrogensulfit NaHSO_3 – im Abfluss, mit Wasser nachspülen
- Iodsäure HIO_3 – im Abfluss, mit Wasser nachspülen
- Kaliumiodat KIO_3 – im Abfluss, mit Wasser nachspülen
- Silbernitrat AgNO_3 - Gefäß für Silberabfälle (wird wieder aufgearbeitet!)

Sicherheitshinweise

Salzsäure			
Wasserstoffperoxid			
Iodsäure			
Kaliumiodat			
Natriumhydrogensulfit			
Silbernitrat			



5.2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Theorie

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man eine Konzentrationsänderung pro Zeit ($v = \Delta c / \Delta t$ bzw. $v = dc/dt$, Einheit: $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist u.a. abhängig von den Stoffen, den Konzentrationen der Stoffe, von der Größe der Oberfläche der Reaktionspartner, von der Temperatur sowie vom etwaigen Vorhandensein eines Katalysators (bzw. Biokatalysator = Enzym). Einige dieser Abhängigkeiten werden qualitativ in den folgenden Versuchen gezeigt.

Je nach dem Mechanismus einer chemischen Reaktion unterscheidet man Reaktionen 0. Ordnung, 1. Ordnung usw. Wenn das Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion $A + B \rightarrow C$ $v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$ lautet, liegt eine Reaktion 2. Ordnung vor, wobei **k Geschwindigkeitskonstante** genannt wird. Diese hängt wiederum mit der **Aktivierungsenergie** E_a zusammen (Arrhenius-Gleichung): $k = A \cdot \exp\{-E_a / RT\}$. Ein Katalysator verringert (oder erhöht) E_a und verändert so die Reaktionsgeschwindigkeit. Erhöht man unter sonst gleichen Bedingungen die Temperatur um 10°C , so verdoppelt sich die Reaktionsgeschwindigkeit in etwa.

Didaktische Hinweise

Zur Veranschaulichung kann man weitere praktische, leicht verständliche Beispiele anführen. Oberflächenabhängigkeit: z.B. Staubzucker löst sich schneller als Kristallzucker, Holzspäne brennen schneller als Holzscheiter. Temperaturabhängigkeit: z.B. Kochen im Schnellkochtopf/Kochen am Mt. Everest, Fleisch wird in siedendem Öl schneller gar als in siedendem Wasser usw.

Verwendet man niedrigere HCl-Konzentrationen, so kann der Versuch auch als Schüler-versuch durchgeführt werden. Es ist aber darauf zu achten, dass man tatsächlich einen deutlichen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit sieht (Zink, das an der Oberfläche verunreinigt ist, reagiert am Anfang langsam!).

Geräte

- kleine Bechergläser
- 500 mL Messzylinder
- flache Wanne

Chemikalien

- Salzsäure HCl (konzentriert; 6 M; 3 M)
- Zink-Granalien
- Magnesium-Granalien
- Zinkstaub
- Wasserstoffperoxid
- Mangan(IV)-oxid (Braunstein) MnO_2
- Hefe
- Kaliumiodid KI
- Spülmittel



Versuchsablauf

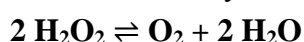
Parallel wird in 3 Bechergläsern beobachtet, wie die Reaktion von Zink mit Salzsäure in den 3 verschiedenen Konzentrationsstufen abläuft. Zum Vergleich wird statt Zink Magnesium verwendet.

In 2 Bechergläsern wird zu 3 M Salzsäure einmal eine Zink-Granalie und einmal Zinkpulver zugegeben und der Reaktionsablauf verfolgt.

Zum Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann Zink mit 3 M Salzsäure auf der Heizplatte erwärmt werden.

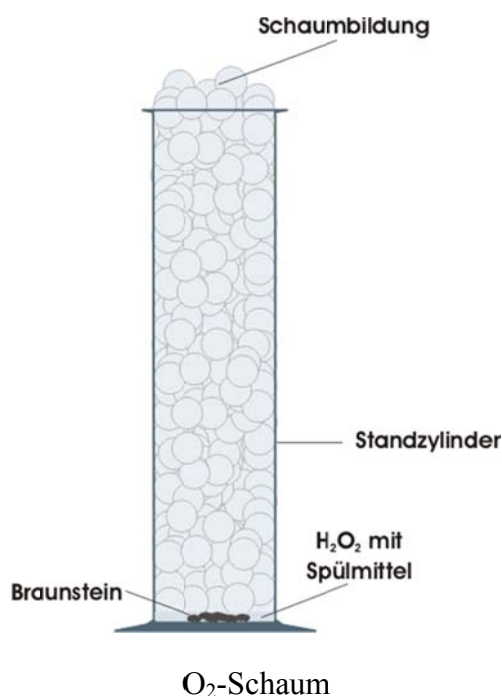
Braunstein wirkt als Katalysator bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid:

In den Messzylinder gibt man Boden bedeckt 10%ige Wasserstoffperoxidlösung. Dann gibt man etwas Braunstein als Katalysator dazu. Gemäß der Disproportionierungsreaktion



wird Sauerstoff gebildet, der mit dem Glimmspan nachgewiesen wird. Werden der Wasserstoffperoxidlösung einige Tropfen Spülmittel beigefügt, entsteht Schaum, der Sauerstoff enthält. Dies kann ebenfalls mit der Glimmspanprobe nachgewiesen werden. Der Schaum „leuchtet auf“, wenn man einen glimmenden Span vorsichtig hinein steckt.

Zum Vergleich kann etwas Hefe in warmen Wasser (ca. 37°C) aufgelöst werden. Setzt man hier Wasserstoffperoxid hinzu, kommt es ebenfalls zur sichtbaren Gasentwicklung, wenn auch langsamer als beim Braunstein.



Auch Iodid katalysiert die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid:

Ca. 3 mL Spülmittel werden in den 500 mL-Messzylinder gegeben. Man stellt diesen in die flache Wanne. Ein Becherglas wird mit 25 mL Wasserstoffperoxid befüllt, ein anderes mit einer Lösung von 5 g Kaliumiodid in 5 mL Wasser. Nun gießt man den Inhalt beider











Bechergläser gleichzeitig in den Messzylinder. Es entsteht sofort eine große Menge Schaum, die nach oben quillt. Im Schaum kann mit der Glimmspanprobe wiederum der Sauerstoff nachgewiesen werden. In einer Nebenreaktion oxidiert das Wasserstoffperoxid auch einen kleinen Teil des Iodids zu Iod (siehe Woche 6), weshalb der Schaum meist etwas gelblich gefärbt ist.

ACHTUNG: Wasserstoffperoxid greift die Haut an. Mindestens 2 m Sicherheitsabstand zu den SchülerInnen einhalten und beim Start der Schaumentwicklung (diese kann sehr heftig erfolgen) selbst möglichst Abstand halten. Kommt der Schaum auf die Haut, sofort mit viel Wasser abspülen.

Entsorgung

- Salzsäure – neutralisieren und mit viel Wasser in den Abfluss
- Zinkstaub – anorganische Abfälle mit Schwermetallen
- Wasserstoffperoxid – verdünnt in den Abfluss
- Braunstein – anorganische Abfälle mit Schwermetallen

Sicherheitshinweise

Salzsäure			
Zinkstaub			
Wasserstoffperoxid			
Braunstein			

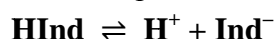


5.3. Reversibilität chemischer Reaktionen

Theorie

Alle chemische Reaktionen sind prinzipiell **umkehrbar** (reversibel), oft verläuft allerdings die Reaktion in eine Richtung viel **schneller** als die Reaktion in die Gegenrichtung. In Reaktionsgleichungen wird die Reversibilität oft durch Verwendung eines Doppelpfeiles (\rightleftharpoons) angedeutet (nicht zu verwechseln mit dem Mesomeriepfeil \leftrightarrow !).

Ein schönes Beispiel für eine reversible chemische Reaktion ist das **Indikatorgleichgewicht**:



pH-Indikatoren sind schwache Säuren, wobei das undissoziierte Molekül eine andere Farbe aufweist, als die konjugierte Base Ind^- . Für Lackmus z.B. ist HInd rot und Ind^- blau. Nach dem **Prinzip von Le Chatelier** führt eine Zugabe von H^+ dazu, dass sich obiges Gleichgewicht nach links verschiebt – die rote Farbe des undissoziierten Lackmusmoleküls wird sichtbar. Entfernt man durch Zugabe einer Lauge H^+ aus dem Gleichgewicht, so verschiebt dieses sich nach rechts und die blaue Farbe überwiegt. Der Umschlagsbereich eines Indikators liegt immer im Bereich des pK_S -Wertes der schwachen Säure HInd.

Durch abwechselnde Zugabe von Säure und Base kann man die Reversibilität obiger Reaktion anhand der Farbänderung anschaulich zeigen.

Einige Beispiele für pH-Indikatoren:

pH-Indikator	pH - Umschlagsbereich	Farbwechsel
Methylorange	3,1 - 4,5	rot - gelborange
Methylrot	4,2 - 6,3	rot - gelb
Lackmus	5,0 - 8,0	rot - blau
Bromthymolblau	6,0 - 7,6	gelb - blau
Phenolphthalein	8,3 - 10,0	farblos - violett

Didaktische Hinweise

Auch in der Natur spielen reversible chemische Reaktionen eine bedeutende Rolle. So wird z.B. der Sauerstoff zum Transport im Blut reversibel an ein Hämoglobinmolekül gebunden. Kohlenmonoxid hingegen bindet irreversibel, sodass Tod durch Erstickung eintreten kann.

Geräte

- 1 Erlenmeyerkolben 250 mL

Chemikalien

- destilliertes Wasser
- Indikatorlösungen (z.B. Lackmus, Kongorot)
- 1 M Natronlauge
- 1 M Salzsäure








Versuchsablauf

Zu ca. 100 mL destilliertem Wasser im Erlenmeyerkolben gibt man einige Tropfen pH-Indikatorlösung, sodass die Färbung gut zu erkennen ist (günstig ist die Verwendung eines weißen Hintergrundes). Durch abwechselnde Zugabe je einiger mL Natronlauge und Salzsäure zeigt man, dass die Reaktion $\mathbf{HInd} \rightleftharpoons \mathbf{H}^+ + \mathbf{Ind}^-$ reversibel ist, was durch die entsprechende Farbänderung angezeigt wird.

Entsorgung

- 1 M Natronlauge – neutralisieren und mit viel Wasser in den Abfluss
- 1 M Salzsäure – neutralisieren und mit viel Wasser in den Abfluss

Sicherheitshinweise

Natronlauge		
Salzsäure		
Methylorange		
Phenolphthalein		



5.4. Modellversuch zum chemischen Gleichgewicht

Theorie

Alle chemischen Reaktionen sind umkehrbar (reversibel), oft verläuft allerdings die Reaktion in eine Richtung (Hinreaktion) viel schneller als die Reaktion in die Gegenrichtung (Rückreaktion). Im Endzustand des **chemischen Gleichgewichts** sind

- die Konzentrationen aller Stoffe **konstant** (aber natürlich im Allgemeinen NICHT gleich groß!) und
- die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist gleich groß wie die Geschwindigkeit der Rückreaktion.

Aus der zweiten Bedingung kann einfach das Massenwirkungsgesetz abgeleitet werden (1867 von den Norwegern Guldberg und Waage erstmals formuliert).

Didaktische Hinweise

Die beiden Begriffe „Chemisches Gleichgewicht“ und „Massenwirkungsgesetz“ sind historisch begründet aber aus didaktischer Sicht nicht sehr glücklich gewählt. Bei Gleichgewicht denkt man eher an statische Systeme mit Gewichten und in den aktuellen Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes findet man molare Konzentrationen und keine Massen. Diese Verwirrung gilt es zu entflechten und das Wesen eines dynamischen Systems muss verdeutlicht werden.

Geräte

- 2 kleine Bechergläser ca. 50 mL, gleich groß
- 2 Glasrohre mit unterschiedlichem Durchmesser (z.B. 3 und 7 mm), ca. 15 cm lang

Chemikalien

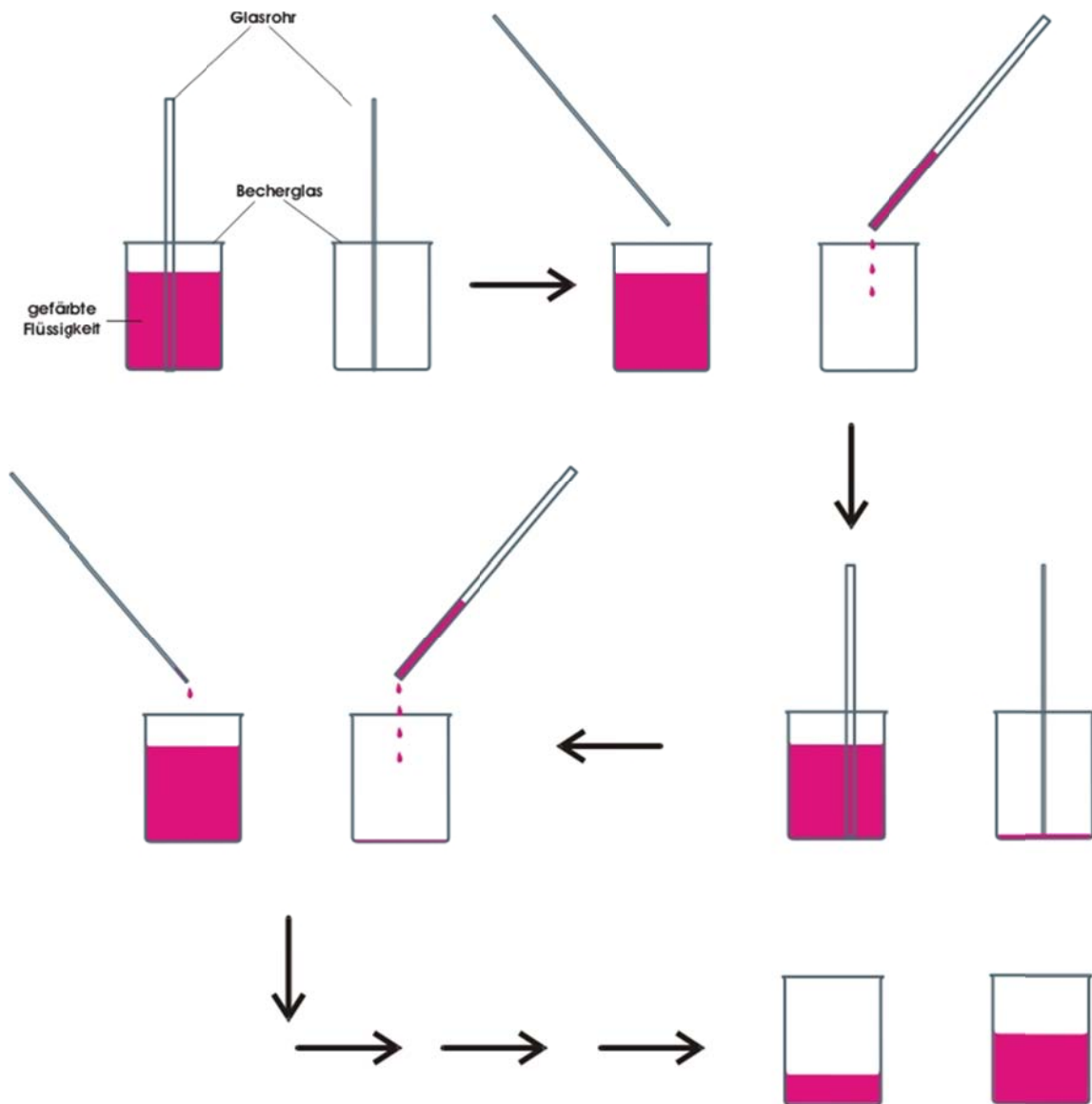
- Wasser
- Färbemittel (Methylblau, Lebensmittelfarbe, Himbeersaft...)

Versuchsablauf

Ein Becherglas wird mit gefärbtem Wasser zu ca. 4/5 gefüllt und mit einem Rohr wird Flüssigkeit entnommen und in das zweite Becherglas gegeben. Mit dem zweiten Rohr wird gleichzeitig Flüssigkeit vom zweiten Becherglas (das zu Beginn leer ist) in das erste übertragen. Man wiederholt dies solange, bis sich die Flüssigkeitspegel in den Bechergläsern nicht mehr verändern. Jede Wiederholung bedeutet dabei eine Zeiteinheit.

Das Flüssigkeitsvolumen im Becherglas darf nicht zu groß und der Innendurchmesser der Glasrohre nicht zu klein sein, sonst dauert es sehr lange, bis sich das Gleichgewicht einstellt.

Man kann dann die Rohre tauschen und wieder solange Flüssigkeit übertragen, bis sich das Gleichgewicht in den Bechergläsern genau umgekehrt wieder einstellt. Im Gleichgewicht sind jedenfalls die Volumina in den Bechergläsern konstant und daher die überführten Volumina in den beiden Glasrohren gleich, d.h. $(\varnothing_i \times h_F)_{\text{Rohr1}} = (\varnothing_i \times h_F)_{\text{Rohr2}}$, wobei h_F die Füllhöhe bedeutet. Der Rohrinne Durchmesser \varnothing_i ist ein Analogon zur Geschwindigkeitskonstante k .



Versuchsablauf



5.5. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts

Theorie

Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ist im Allgemeinen deutlich temperaturabhängig. Ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion unterschiedlich, so ändert sich auch die Gleichgewichtskonstante $K = k_H/k_R$ und es verschiebt sich die Lage des Gleichgewichts.

Didaktische Hinweise

Sehr viele Beobachtungen im Alltag deuten darauf hin, dass chemische Reaktionen bei höheren Temperaturen schneller ablaufen. Wir kochen, um Reaktionen zu beschleunigen und kühlen, um sie aufzuhalten. Die Zusammenhänge sind klarerweise komplexer und es spielen Aktivierungsenergien und vieles mehr bei diesen Prozessen mit. Die grundsätzliche Tendenz kann aber nachvollzogen werden.

Geräte

- Reagenzgläser
- Gummistopfen
- Spritzen mit Kanüle
- Becherglas
- Spritze mit Aktivkohle
- Styroporbehälter
- Eis
- Kippscher Apparat
- Schlauch
- Glasschale
- 2 Schliffzylinder
- Glasscheibe zum Abdecken des Schliffzylinders
- gewinkeltes Glasrohr

Chemikalien

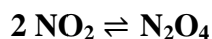
- Kupfer-Granalien
- Salpetersäure HNO_3 konzentriert
- Diethylether
- Natriumchlorid NaCl

Versuchsablauf

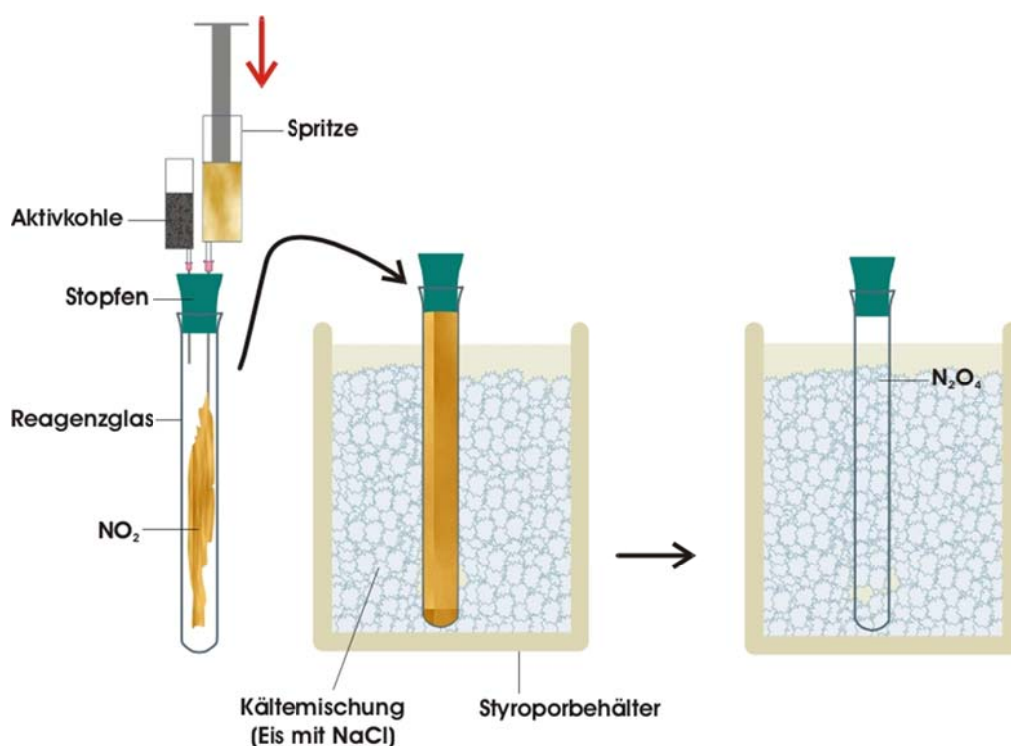
Durch Reduktion von Salpetersäure wird aus dem NO_3^- -Anion Stickstoffdioxid NO_2 , ein dunkelbraunes Gas bzw. Stickstoffmonoxid NO , ein farbloses Gas, gebildet. Aus konzentrierter Salpetersäure bildet sich vornehmlich NO_2 , während aus verdünnter HNO_3 auch NO entsteht. Es stellt sich jedenfalls in Kontakt mit Luftsauerstoff das Gleichgewicht $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ ein. Während NO kaum wasserlöslich ist, lösen sich größere Mengen von NO_2 in Wasser. Dies kann zur Trennung der Gase benutzt werden. Als Reduktionsmittel wird im Labor sehr häufig metallisches Kupfer verwendet.



Zuerst wird im Reagenzglas mittels Zutropfen von konzentrierter HNO_3 auf Kupfer NO_2 erzeugt und in einer Spritze aufgenommen. Das Gas wird in ein trockenes Reagenzglas eingeleitet. Dieses stellt man in ein Kältebad. Es findet eine Entfärbung durch Dimerisierung von NO_2 zu N_2O_4 statt:



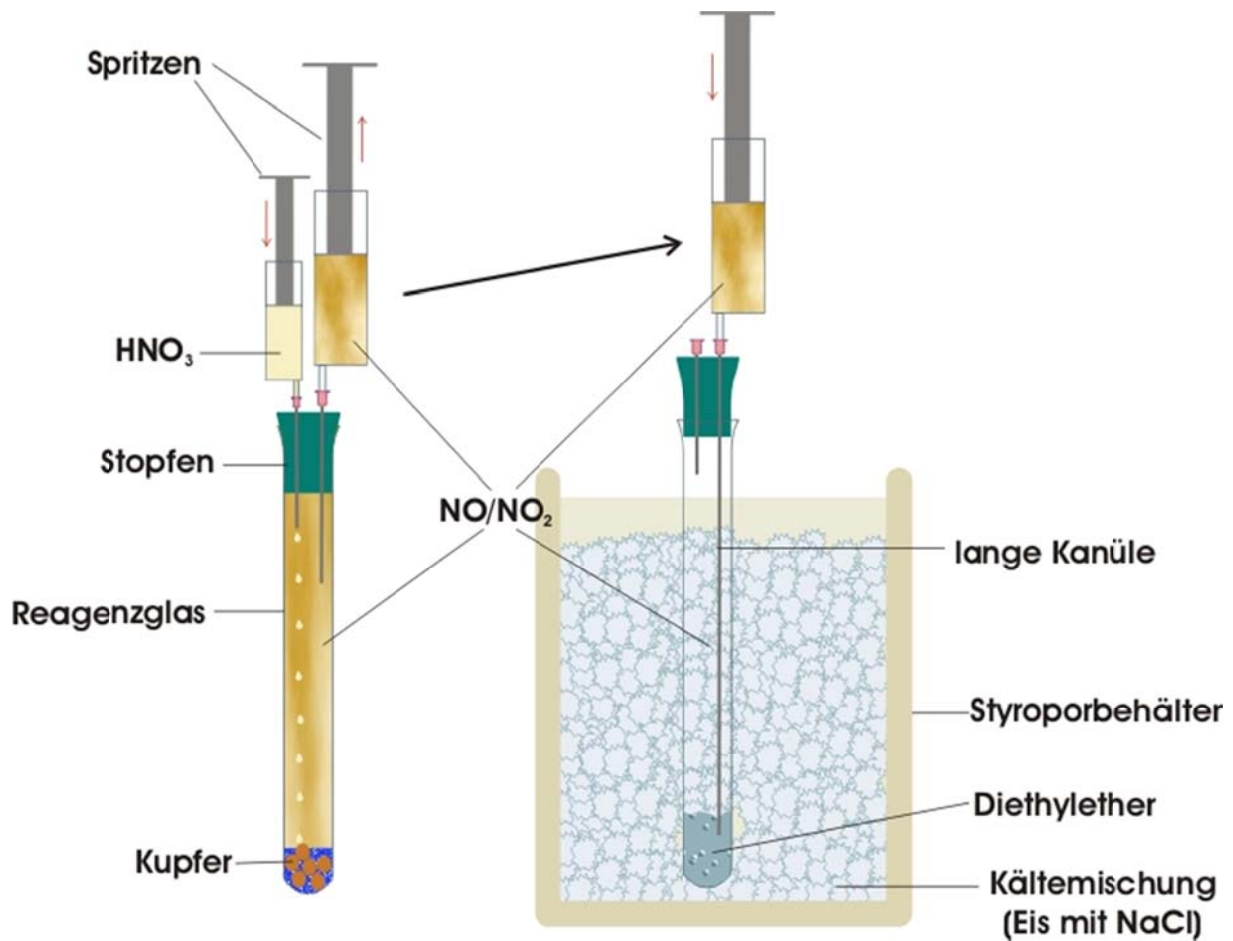
Dieses Gleichgewicht verschiebt sich bei tiefen Temperaturen nach rechts.



Dimerisierung von NO_2

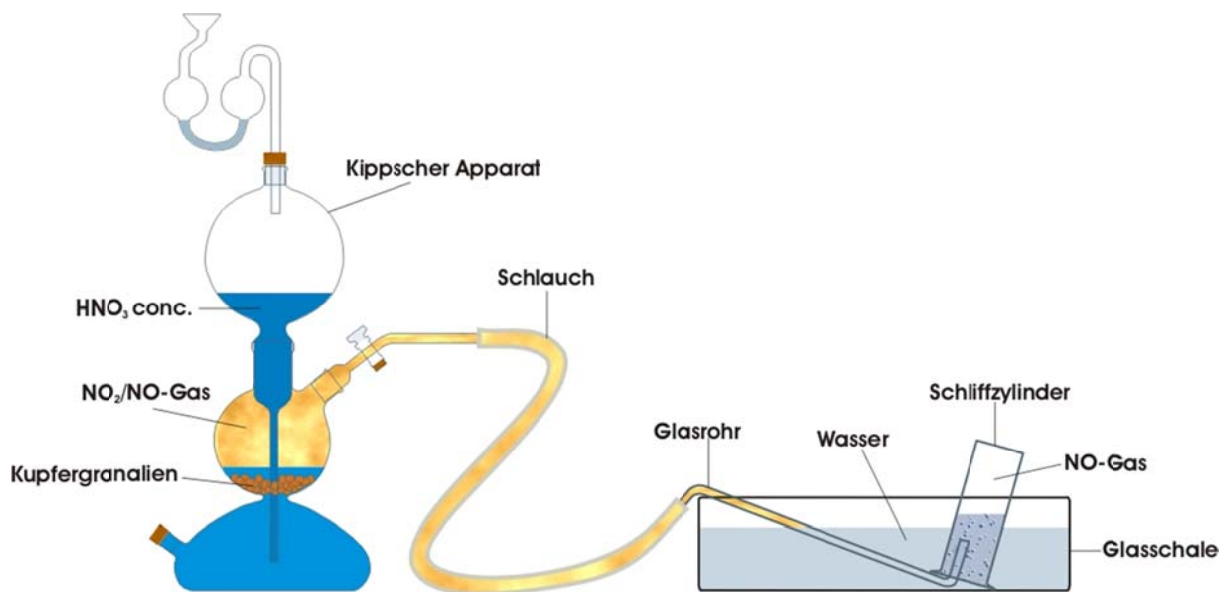
In einem zweiten Versuch werden im Reagenzglas mittels Zutropfen von halbkonzentrierter HNO_3 auf Kupfer NO und NO_2 erzeugt und in einer Spritze aufgenommen. Dieses Gemisch leitet man in ein Reagenzglas mit Diethylether, das in einem Kältebad ($< -15\text{ }^\circ\text{C}$) gekühlt wird. Dabei tritt durch entstehendes N_2O_3 , welches sich gut in kaltem Diethylether löst, eine deutliche Blaufärbung auf:



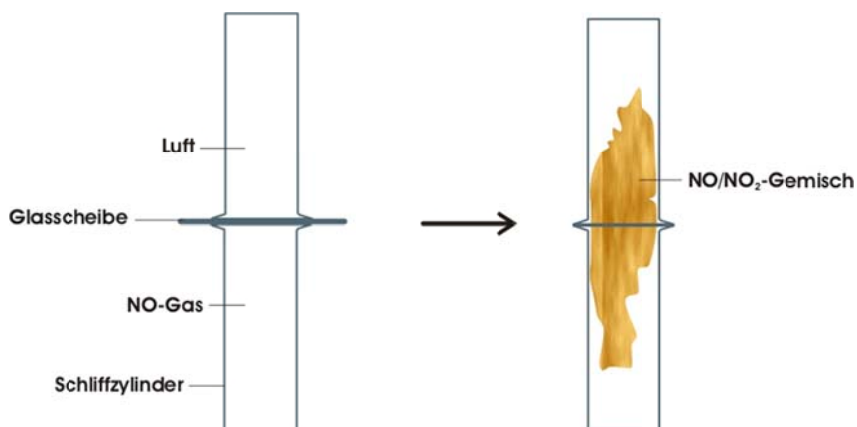


Bildung von N_2O_3

Im Kippschen Apparat wird NO/NO_2 -Gas hergestellt und durch Wasser in einen Schliffzylinder geleitet. Dabei löst sich NO_2 im Wasser und nur farbloses NO gelangt in den Zylinder. Der gefüllte Zylinder wird mit der Glasscheibe bedeckt und aus dem Wasser entnommen. Man stellt den zweiten Schliffzylinder auf die Glasscheibe und entfernt diese zügig. NO reagiert mit dem Sauerstoff der Luft und es stellt sich wieder ein Gleichgewicht zwischen NO und NO_2 ein, wodurch die Braunfärbung wieder auftritt.



Erzeugung von NO-Gas



NO/NO₂-Gleichgewicht

Entsorgung







- Salpetersäure – mit Wasser verdünnt in den Abfluss
- Stickstoffdioxid – arbeiten im Abzug
- Diethylether – flüssige organische Abfälle, halogenfrei

Sicherheitshinweise

Salpetersäure





			
Stickstoffdioxid			
Diethylether			



5.6. Gleichgewichtsverschiebung durch Konzentrationsänderung

Theorie

Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges (**Le Chatelier-Prinzip**) lässt sich ein gegebenes chemisches Gleichgewicht durch Änderung der Konzentrationen verschieben. Betrachtet man die allgemeine Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$, so lässt sich durch Zugabe des Produktes C oder D das Gleichgewicht nach links verschieben bzw. durch Entfernen von C oder D nach rechts. Fügt man ein Edukt A oder B hinzu, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, entfernt man eines der Edukte aus dem Gleichgewicht, verschiebt es sich nach links.

Ein praktisches Beispiel, das sich zur Diskussion dieses Sachverhaltes eignet, ist das **Kalkgleichgewicht**:



Während das Calciumcarbonat in Wasser schwer löslich ist (0,015 g/L bei 25°C), löst sich Calciumhydrogencarbonat wesentlich besser. Dies spielt bei natürlichen (Bildung von Kalkablagerungen, Tropfsteine) und technischen Prozessen (Bildung von Kesselstein) eine wichtige Rolle. Leitet man in eine Ca^{2+} -hältige Lösung CO_2 ein, so fällt zunächst CaCO_3 aus (Trübung). Leitet man weiter CO_2 ein, so wird obiges Kalkgleichgewicht nach rechts verschoben (Zugabe eines Eduktes) – die Lösung wird wieder klar, weil das gut lösliche Calciumhydrogencarbonat in Lösung geht. Erhitzt man die so erhaltene Lösung, entweicht CO_2 , das Gleichgewicht verschiebt sich wieder nach links und Trübung aufgrund von CaCO_3 -Ausfällung wird sichtbar.

Wasserhärte:

Neben gelösten Gasen enthält natürliches Wasser eine Reihe von Mineralsalzen, die aus den Gesteinschichten herausgelöst wurden. Es handelt sich dabei im wesentlichen um Carbonate, Sulfate und Chloride von Calcium bzw. Magnesium. Man unterscheidet zwischen **temporärer Härte**, die von den Carbonaten verursacht wird und der **permanenten Härte**, die von den übrigen Salzen verursacht wird. Die Summe daraus wird als **Gesamthärte** bezeichnet. Heute wird die Wasserhärte durch Titration mit EDTA oder mittels AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) bestimmt und in mmol/L $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ angegeben. Früher bestimmte man die Wasserhärte gravimetrisch woraus sich die Angabe in **deutschen Härtegraden** ergab:

1 °dH entspricht 10 mg/L CaO (bzw. 7,19 mg/L MgO)

Obwohl diese Angabe heute nicht mehr zulässig ist, taucht sie noch sehr häufig auf, da in der Technik Härtegrade weiterhin verwendet werden. In Österreich schwankt die Wasserhärte von etwa 1 mmol/L (sehr weich) bis über 5 mmol/L (sehr hart). In Wien ist das Leitungswasser mit ca. 1,5 mmol/L (Hochquellenwasser) relativ weich (**1 °dH = 0,178 mmol/L Ca^{2+}** bzw. 1 mmol/L $\text{Ca}^{2+} = 5,6$ °dH).

Didaktische Hinweise

Zum Thema Wasseruntersuchung siehe auch das entsprechende Beispiel in Woche 9. Das Thema „Wasser“ ist ausgezeichnet geeignet für Projektunterricht oder fächerübergreifenden Unterricht.



Verwendet man den Gasdruckkorkenzieher als CO_2 -Quelle, ist es günstig, nicht zu viel Kalkwasser vorzulegen, weil man sonst zu viel CO_2 verbraucht und die Patrone bald leer ist. Diese Reaktion ist auch geeignet, um CO_2 in der Ausatemluft nachzuweisen (siehe Woche 9).

Geräte

- Erlenmeyerkolben 250 mL
- Gummischlauch mit Einleitrohr
- Teclubrenner
- Dreifuss mit Netz
- Wasseruntersuchungskoffer

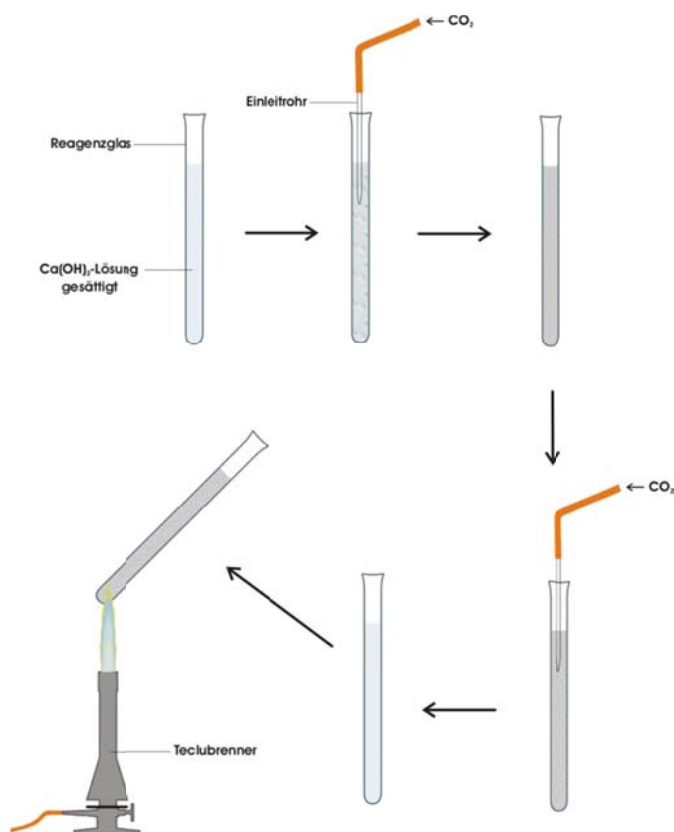
Chemikalien

- Calciumhydroxid-Lösung gesättigt (Kalkwasser)
- Kohlendioxid aus Gasflasche oder Gasdruckkorkenzieher mit CO_2 -Patrone

Versuchsablauf

Kalkgleichgewicht:

In ca. 10 mL Kalkwasser im Reagenzglas wird für wenige Sekunden Kohlendioxid eingeleitet. Sobald das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat überschritten ist, fällt dieses als weißer, sehr feiner Niederschlag aus – man erkennt eine weiße Trübung. Nun gießt man etwa ein Drittel der Suspension in ein leeres Reagenzglas ab und leitet in den Rest nun länger (ca. 30 sec.) CO_2 ein. So wird das Kalkgleichgewicht in Richtung des löslichen Calciumhydrogencarbonats verschoben und die Lösung wird wieder klar. Die Hälfte dieser klaren Lösung wird nun am Teclubrenner erhitzt (Entfernung von CO_2), bis wiederum eine deutliche Trübung durch Calciumcarbonat beobachtet werden kann. Alle drei Stufen können nun vergleichend betrachtet werden.



Versuchsablauf Kalkgleichgewicht

Wasserhärte:

Es stehen 2 kommerziell erhältliche Wasseruntersuchungs-Sets zur Verfügung: der AQUANAL-EduCase von Riedel-deHaën und das AQUAMERCK-Kompaktlabor für Wasseruntersuchungen von VWR. Mit beiden können sowohl die temporäre Härte (Carbonathärte), als auch die Gesamthärte mittels komplexometrischer Titration bestimmt werden. Die genauen Arbeitsvorschriften sind den dem Koffer beiliegenden Unterlagen zu entnehmen. Exemplarisch soll eine Wasserprobe (Leitungswasser, Brunnenwasser, Donauwasser, Regenwasser,...) mit beiden Sets hinsichtlich temporärer und Gesamthärte untersucht werden.

Entsorgung

- Calciumhydroxidlösung – mit viel Wasser in den Abfluss

Sicherheitshinweise

Calciumhydroxidlösung

