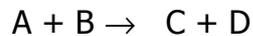


Das chemische Gleichgewicht

Was ist das chemische Gleichgewicht?

Chemische Reaktionen in Lösungen oder in der Gasphase laufen nicht vollständig ab, sondern es stellt sich immer ein **chemisches Gleichgewicht** ein. In ihm sind Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte nebeneinander vorhanden.

Anhand der Modellreaktion



kann man Hinreaktion ($A + B \rightarrow C + D$) und Rückreaktion ($C + D \rightarrow A + B$) unterscheiden. Man verwendet für Reaktionen, die ein Gleichgewicht bilden, einen anderen Reaktionspfeil:

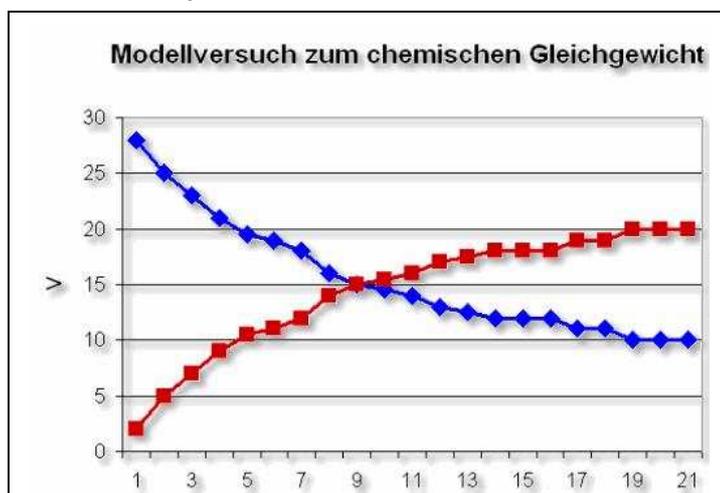
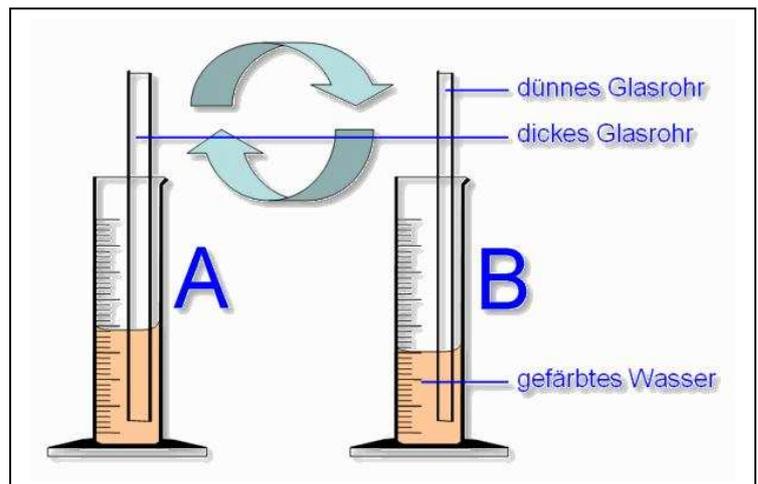


Ein chemisches Gleichgewicht kann sich bei einer reversiblen Reaktion einstellen. Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich. Wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit anhand der sich verändernden Konzentrationen untersucht, so scheint die Reaktion stillzustehen und der Betrachter ist zunächst in dem Glauben, dass es zu keinen Reaktionen mehr kommt. Die Ursache liegt jedoch darin, dass gleich viel Edukt aus der Rückreaktion und gleich viel Produkt aus der Hinreaktion entstehen.

Da diese Reaktionen stillzustehen scheinen, jedoch ständig weiter ablaufen, nennt man den Zustand ein **dynamisches Gleichgewicht**.

Beispiel für ein Modellversuch:

Ein Messzylinder A wird mit 30ml gefärbten Wassers gefüllt. Messzylinder B hingegen ist leer. Durch das Glasrohr, welches 1cm Durchmesser besitzt, wird eine dem Wasserstand entsprechende Flüssigkeitssäule in Messzylinder B gefüllt. Mit Hilfe eines weiteren Glasrohres mit einem Durchmesser von 0,7 cm wird anschließend eine entsprechende Wassermenge zurück nach A übertragen. Wichtig ist hierbei, dass das Rohr den Boden des Zylinders berührt.



Nach einiger Zeit bleibt der Wasserstand in beiden Behältern konstant, da gleich viel Wasser von A nach B und umgekehrt transportiert wird. An dieser Stelle liegt das dynamische Gleichgewicht vor.

Dabei entspricht der Durchmesser des Rohres der Geschwindigkeitskonstanten, die Füllhöhe der Konzentration der Stoffe und die transportierte Wassermenge der umgesetzten Stoffmenge.

Das MWG:

Das Massenwirkungsgesetz lässt sich aus der Reaktionsgeschwindigkeit herleiten:

$$\text{Hinreaktion: } v_{(\text{hin})} = k_{(\text{hin})} * c(\text{A}) * c(\text{B})$$

$$\text{Rückreaktion: } v_{(\text{rück})} = k_{(\text{rück})} * c(\text{C}) * c(\text{D})$$

Wenn sich bei einer Reaktion ein Gleichgewicht eingestellt hat, so gilt:

$$v_{(\text{hin})} = v_{(\text{rück})}$$

$$\text{d.h. } k_{(\text{hin})} * c(\text{A}) * c(\text{B}) = k_{(\text{rück})} * c(\text{C}) * c(\text{D})$$

Dies bedeutet für die Situation im Gleichgewicht:

$$K = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = \frac{c(\text{C}) * c(\text{D})}{c(\text{A}) * c(\text{B})} = \frac{c(\text{Produkte})}{c(\text{Edukte})}$$

Durch die Gleichgewichtskonstante K, kann man die Lage eines dynamischen Gleichgewichts bei einer bestimmten Temperatur erkennen.

Dies nennt man auch **Massenwirkungsgesetz** (MWG).

Diese Gleichung gilt für wässrige Systeme, bei denen man mit Konzentration arbeitet.

Wenn Gase beteiligt sind: Umrechnung von K_c in K_p

Nehmen Gase an der Reaktion teil, kann man nicht mehr die Größe der Konzentration benutzen, die nur in Lösungen relevant sind, sondern muss mit Partialdrücken arbeiten. Der Partialdruck gibt an, wie groß der Druck ist, der nur durch den einen Stoff verursacht wird. Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung

$$p * V = n * R * T \quad R = 8,314 \text{ J / K * mol}$$

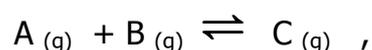
kann man aber den Partialdruck in den Gleichgewichtsquotienten integrieren.

Die Gasgleichung gibt das Verhältnis zwischen Temperatur (T), Druck (p), Volumen (V) und Stoffmenge (n) an. Druck und Volumen werden mit der Stoffmenge und der Temperatur gleichgesetzt. Die allgemeine Gaskonstante dient als Umrechnungsfaktor.

Nach der allgemeinen Gasgleichung gilt:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{R * T}$$

weshalb der Gleichgewichtsquotient der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion



bei der beide Edukte und das eine Produkt gasförmig sind, auch als

$$K_p = \frac{p(\text{C})}{p(\text{A}) * p(\text{B})}$$

$$K_c = \frac{c(\text{C})}{c(\text{A}) * c(\text{B})} = \frac{\frac{p(\text{C})}{R * T}}{\frac{p(\text{A})}{R * T} * \frac{p(\text{B})}{R * T}} = \frac{p(\text{C})}{p(\text{A}) * p(\text{B})} * \frac{1}{\frac{1}{R * T}} = K_p * R * T$$

geschrieben werden kann.

Wie nun die Umrechnen-Faktoren $R \cdot T$ aber im MWG zur Umrechnung von K_p in K_c eingesetzt werden, hängt ganz von der speziellen Reaktion ab und den Koeffizienten bzw. Exponenten der Edukte und Produkte ab.

Beeinflussung des Gleichgewichts

Wenn der **Druck** von A nun erhöht wird, so erhöht sich die Konzentration des Produkts, die des Edukts sinkt hingegen, damit der Quotient gleich bleibt. Es hat eine Verschiebung des Gleichgewichts hin zur Produktseite stattgefunden.

Beispiel: Herstellung von Kohlensäure für die Verschiebung eines Gleichgewichts

Das Gleichgewicht für die Reaktion $1 \text{ CO}_2 \text{ (g)} + 1 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons 1 \text{ H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$ lässt sich folgendermaßen formulieren:

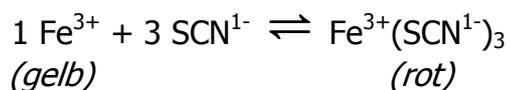
$$K_c = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{CO}_2) * c(\text{H}_2\text{O})}$$

Wenn der CO_2 -Druck erhöht wird, so wird gleichzeitig die Konzentration der Kohlensäure erhöht. Die Konzentration des Wassers sinkt hingegen, damit der Quotient gleich bleibt. Das Reaktionsschema neigt sich nun zur Kohlensäure.

Wenn der CO_2 -Druck jedoch verringert wird, so wird ebenso die Konzentration der Kohlensäure geringer. Die Konzentration des Wassers steigt jedoch. Das Reaktionsschema verschiebt sich nun zum Wasser. Dies kennt man, wenn man eine Sprudelflasche unverschlossen lässt, zerfällt die Kohlensäure, da der Partialdruck des CO_2 geringer ist, als wenn die Flasche verschlossen ist.

Eine andere Beeinflussung von Gleichgewichtsreaktionen ist die **Konzentrationsänderung**, beispielsweise durch Verdünnen einer Lösung.

Für die Reaktion von Eisen mit Thiocyanat zu dem roten Farbstoff Eisenrhodanid



An diesem Beispiel wird auch erkennbar, dass die **Koeffizienten** der Reaktionsgleichung als **Exponenten** im MWG erscheinen.

$$K = \frac{c[\text{Fe}(\text{SCN})_3]}{c[\text{Fe}^{3+}] * c[\text{SCN}^{1-}]^3}$$

Eine Verdünnung wirkt sich in dem Gleichgewichtsquotienten im Zähler (Produkte) weniger stark aus als im Nenner (Edukte). Damit der konstante Wert des Quotienten erhalten bleibt, muss die Konzentration des Produkts verringert und die Konzentration der Edukte vergrößert werden. Das Gleichgewicht verschiebt sich auf die Eduktseite.

Gibt man jedoch zusätzliche Stoffmenge des Edukts hinzu, wird das Gleichgewicht wieder auf die Produktseite verschoben – es bildet sich erneut rotes Eisenrhodanid. Durch den Exponenten 3 des Thiocyanats wirkt sich seine Konzentrationserhöhung erheblich stärker aus.

Auch **Wärme** ist ein Faktor für die Einstellung des Gleichgewichts. Die Wärme kann man bei Betrachtung der Gleichgewichtsverschiebung wie einen Stoff betrachten:

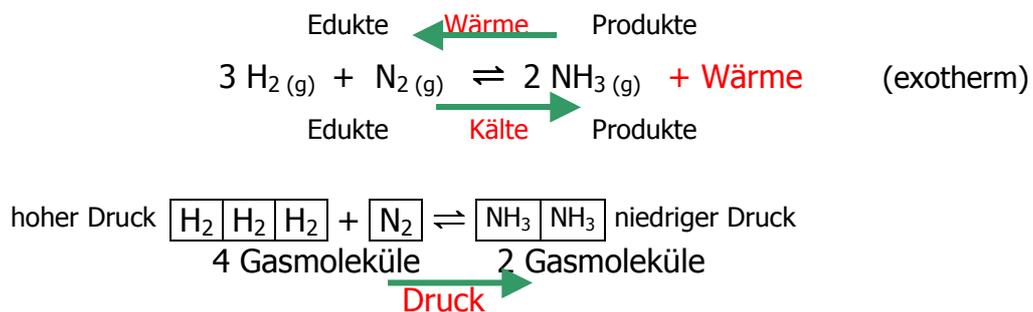
Wird Wärme frei (exotherm), verlagert sich das Gleichgewicht bei Wärmezufuhr auf die Eduktseite. Wird Wärme aufgenommen (endotherm), verschiebt sich das Gleichgewicht bei Wärmezufuhr auf die Produktseite.

Anders als bei Veränderung von Druck und Konzentration findet die Gleichgewichtsreaktion aber nicht wieder zu ihrem alten Verhältnis der Edukte und Produkte zurück, also dem alten K-Wert, sondern es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Die Gleichgewichtskonstante K ist also temperaturabhängig.

Beispiel: Ammoniaksynthese

Die Elemente Stickstoff und Wasserstoff bilden die Grundlage für die Ammoniaksynthese und reagieren in einer stark exothermen Reaktion zu Ammoniak:



Hierbei stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, welches sehr von Temperatur und Druck geleitet wird. Bei geringer Temperatur und hohem Druck erhält man einen hohen Anteil an Ammoniak. Durch den reaktionsträgen Stickstoff verläuft die Reaktion bei Zimmertemperatur jedoch nur sehr langsam.

Wenn nun die Temperatur erhöht wird, so wird die Dreifachbindung des trägen Stickstoffs durch die Wärme als Aktivierungsenergie gelöst, damit die Reaktion schneller abläuft. Dann verschiebt sich aber die Gleichgewichtslage stärker auf die Eduktseite. Um dies zu vermeiden, verwendet man Katalysatoren wie Eisen, die die Aktivierungsenergie senken. Das Gleichgewicht verschiebt sich wieder stärker auf die Produktseite und es kann mehr Ammoniak in gleicher Zeit entstehen.

Das Prinzip von Le Chatelier

Wenn auf ein sich im chemischen Gleichgewicht befindliches System ein Zwang ausgeübt wird, so verschiebt sich die Reaktion, um dieser Störung auszuweichen.

Bei **Änderung von Druck oder Konzentration** wird wieder das ursprüngliche Verhältnis von Edukten und Produkten (alter K - Wert) erreicht, bei **Änderung der Temperatur** stellt sich ein neues Verhältnis (neuer K - Wert) ein.

Das Prinzip wird auch das ***Prinzip des kleinsten Zwangs*** genannt.