

Kapitel 6:

Gleichgewichtslehre

Bei den bisher besprochenen Reaktionen ging es meistens um Stoffumwandlungen in offenen Systemen. Die neu entstandenen Stoffe konnten bei den Verbrennungen z.B. in die Atmosphäre entweichen. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, hat dies zur Folge, dass solche Reaktionen vollständig ablaufen, d.h. die Edukte setzen sich vollständig in die Produkte um. Im Hinblick auf das darauf folgende Kapitel *Saure und alkalische Lösungen* wird nun das Augenmerk auf Reaktionen gerichtet, welche in geschlossenen Gefäßen ablaufen oder in Lösungen, wo meistens weder Edukte noch Produkte in größerer Menge aus der Flüssigkeit entweichen. In solchen Fällen können sich dynamische Gleichgewichte einstellen, weil nicht entweichende Produkte zunehmend in Edukte zurück reagieren.

Zur Veranschaulichung eines dynamischen Gleichgewichts wird im nächsten Lernschritt der Dampfkochtopf vorgestellt, obwohl darin - falls nur mit Wasser gefüllt - gerade keine eigentliche chemische Reaktion (Stoffumwandlung) stattfindet, sondern lediglich eine Phasenumwandlung oder Aggregatzustandsänderung. Wegen der leichten Überschaubarkeit der Vorgänge bietet der Dampfkochtopf aber einen vorzüglichen Einstieg in das Thema.

⇒ Der Stickoxidkreislauf in der unteren Troposphäre

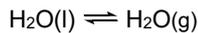
Das dynamische Gleichgewicht

Kapitel 6: Gleichgewichtslehre

Lässt man in einem geöffneten Dampfkochtopf Wasser sieden, so dass die Luft entweicht und verschließt man anschließend mit dem Deckel, so befindet sich in dem Gefäß nur flüssiges Wasser $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ und Wasserdampf $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Das Federventil im Deckel ist ein Manometer (Druckmesser); es gibt den Überdruck des Wasserdampfs an. Aus Erfahrung wissen wir, dass bei konstant gehaltener Temperatur auch der Wasserdampfdruck unverändert (konstant) ist.

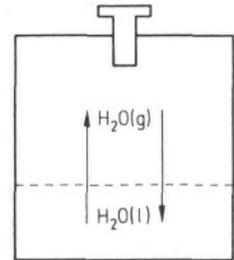
Wegen der Eigenbewegung der Stoffteilchen laufen aber an der Phasengrenzfläche flüssig/gasförmig fortwährend (und sehr rasch) Verdampfung und Kondensation ab: besonders energiereiche Wassermoleküle können sich aus der Flüssigkeit losreißen und gehen in die Gasphase (Verdampfung). Andererseits stoßen die Wassermoleküle im Gaszustand nicht nur gegenseitig zusammen, sondern prallen auch auf die Phasengrenzen, wo sie die messbare Druckkraft erzeugen. Die auf die Flüssigkeitsoberfläche prallenden H_2O -Moleküle geben beim Zusammenstoß Energie ab und werden durch die Kohäsionskräfte (H-Brücken) in den Flüssigkeitsverband integriert, d. h. sie kondensieren.

Da bei gleich bleibender (konstanter) Temperatur auch der Dampfdruck - ein Maß für die Konzentration der Gasteilchen bei gleich bleibender Temperatur - konstant bleibt, müssen pro Zeiteinheit genau gleich viele Moleküle verdampfen wie kondensieren (die Gasteilchenkonzentration muss gleich bleiben). Es laufen also zwei gegenläufige Reaktionen ab, die sich in ihrer Wirkung gerade aufheben. Dies symbolisiert man mit zwei Pfeilen für die Hin- und Rückreaktion (\rightleftharpoons):



(Lies: Wasser steht im Gleichgewicht mit Wasserdampf, oder: Wasser reagiert im Gleichgewicht zu Wasserdampf.)

Man bezeichnet einen solchen Zustand als dynamisches Gleichgewicht; dynamisch, weil die Hin- und die Rückreaktion fortwährend ablaufen und Gleichgewicht, weil sich äußerlich betrachtet keine Veränderung feststellen lässt.



L 41

Fragen zu L 41

1. Zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Siedepunkt haben die gleiche Temperatur und befinden sich unterhalb ihres Siedepunktes? Haben beide den gleichen Dampfdruck in diesem Zustand?
2. In einem Dampfkochtopf, der etwas Wasser enthält, hat sich ein Verdampfungs-Kondensations-Gleichgewicht ausgebildet. Nun wird die Temperatur um 10°C erhöht. Nach einer Weile stellt sich wieder ein Gleichgewichtszustand ein. Verdampfen im neuen Gleichgewichtszustand mehr Teilchen pro Zeiteinheit als im alten? Wie steht es bei der Kondensation?
3. Warum kann sich im offenen Dampfkochtopf kein dynamisches Gleichgewicht bilden?

Die Reaktionsgeschwindigkeit

Unter der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion versteht man die pro Zeit- und Volumeneinheit umgesetzte Stoffmenge (in mol).

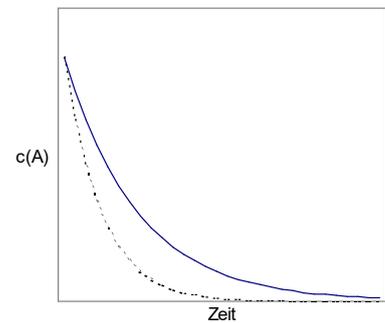
Die folgenden Überlegungen beziehen sich alle auf eine Reaktionsrichtung (z.B. auf eine Hinreaktion). Bei Gleichgewichtsreaktionen sind sie aber für beide Reaktionsrichtungen gültig. Bei Mehrphasenreaktionen (Reaktion von einer Flüssigkeit mit einem Gas oder einem Feststoff mit einer Flüssigkeit etc.) hängt die Reaktionsgeschwindigkeit v stark von der Größe der Phasengrenzfläche (wo sich die Teilchen der Reaktionspartner treffen können) ab. So löst sich ein fein gepulvertes Salz rascher als große Kristalle, wenn die übrigen Bedingungen (Temperatur, Umrühren) gleich sind. Das beruht darauf, dass viel mehr reaktionsfähige Eckteilchen vorhanden sind.

Wir wollen aber nur sog. Einphasenreaktionen betrachten, bei der die Reaktionspartner A und B entweder in der Gasphase oder aber in Lösung (flüssige Phase) vorliegen. In diesen beiden Fällen sind die Stoffteilchen beweglich und können infolge ihrer Eigenbewegung reaktionswirksam (Spaltung bestehender Bindungen) zusammenstoßen. Die Reaktionsgeschwindigkeit v für eine Reaktion der Ausgangsstoffteilchen (Edukte) A und B gehorcht in diesen Fällen der folgenden Beziehung:

$$v(A+B) = k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B)$$

$k(A+B)$ ist die sog. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Teilchensorte A mit der Teilchensorte B. Sie hängt ab von der Stärke der zu spaltenden Bindungen. Da die Bindungen mit steigenden Temperaturen schwächer werden (die Atome der Moleküle sind in fortwährender Bewegung, die mit steigenden Temperaturen verstärkt wird, was eine Bindungslockerung zur Folge hat), ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k auch temperaturabhängig. Auch Katalysatoren vermögen bestehende Bindungen zu lockern, so dass k auch davon abhängt.

Das Produkt der Konzentrationen der beweglichen Teilchen $c(A) \cdot c(B)$ ist ein Maß für die Anzahl reaktionswirksamer Zusammenstöße bei einer bestimmten Temperatur. Mit steigenden Temperaturen wächst natürlich auch die Wahrscheinlichkeit reaktionswirksamer Zusammenstöße, da die Eigenbewegung der Teilchen zunimmt.



Im Laufe der Reaktion nehmen die Konzentrationen der Reaktionspartner ab. Hier ist die Abnahme der Konzentration des einen Eduktes (A) als Funktion der Zeit aufgetragen und zwar einmal mit $k = 1$ (—) und einmal mit $k = 2$ (-----).

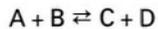
L 42

Fragen zu L 42

1. Eine Temperaturzunahme von 10 °C verdoppelt (mindestens) die Reaktionsgeschwindigkeit. Um welchen Faktor nimmt daher v bei 50 °C Temperaturerhöhung zu?
2. Wir betrachten für die folgende Frage Reaktionen, welche nur in einer Richtung ablaufen: Wie verändern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen im Verlaufe der Zeit und welche Reaktion ist eher beendet: diejenige mit $k = 1$ oder diejenige mit $k = 2$? (Werte willkürlich gewählt.)
3. Vergleichen Sie $v(A+B)$ für $c(A) = 0,1$ mol/L und $c(B) = 1$ mol/L einerseits mit $c(A) = 0,55$ mol/L und $c(B) = 0,55$ mol/L andererseits.

Die Gleichgewichtskonstante

Der dynamische Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion genau gleich groß ist wie die der Rückreaktion. Dieser Zustand kann sich nur bei gleich bleibender Temperatur und im geschlossenen Gefäß einstellen. Wir betrachten nun Einphasengleichgewichte (alle beteiligten Stoffe entweder gasförmig oder gelöst) mit den Ausgangsstoffteilchen A und B sowie den Teilchen C und D als Reaktionsprodukte:



Die Reaktion von links nach rechts wird als Hinreaktion bezeichnet. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion ist $v(A+B) = k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B)$. Die Reaktion von rechts nach links wird als Rückreaktion bezeichnet. Für sie gilt:

$$v(C+D) = k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D).$$

Für den Zustand des dynamischen Gleichgewichtes gilt immer:

$$v(\text{Hinreaktion}) = v(\text{Rückreaktion})$$

Daher gilt für den oben stehenden Fall eines Einphasengleichgewichts:

$$\begin{aligned} v(A + B) &= v(C + D) \\ k(A + B) \cdot c(A) \cdot c(B) &= k(C + D) \cdot c(C) \cdot c(D) \end{aligned}$$

Man kann diese Gleichung umformen zu:

$$\frac{k(A+B)}{k(C+D)} = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} \quad \text{oder} \quad K = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Die zweite Gleichung wird als sog. Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet. Wirksame Masse ist ein alter Ausdruck für die Konzentration, es ist also ein „Konzentrationsgesetz“. Der Quotient der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k heißt Gleichgewichtskonstante K .

Die Gleichgewichtskonstante K ist immer abhängig von der Temperatur! Es ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Gleichgewichten.

L 43

Fragen zu L 43

1. Ist die Gleichgewichtskonstante K des Gleichgewichtes $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ in einem Dampfkochtopf bei normaler Arbeitstemperatur (ca. 120°C) grösser oder kleiner als 1?
2. Warum hängt die Gleichgewichtskonstante K immer von der Temperatur ab?
3. Wie lautet das MWG für das Gleichgewicht $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(g)$?

Störungen der Gleichgewichte

Kapitel 6: Gleichgewichtslehre

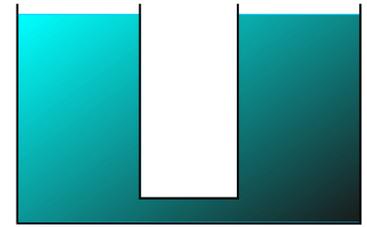
Der dynamische Gleichgewichtszustand kann sich nur im geschlossenen Gefäß und bei gleich bleibender Temperatur einstellen. Als geschlossenes Gefäß kann näherungsweise auch eine Lösung (auch das Meer oder ein See) betrachtet werden, sofern die gelösten Stoffe schwerflüchtig sind. Auch die Atmosphäre kann ein geschlossenes Gefäß sein, weil kaum ein Stoffaustausch mit dem Weltall stattfindet. Gerade bei den letztgenannten Beispielen wird deutlich, dass in chemische Gleichgewichte häufig eingegriffen wird, sei es durch Temperaturänderungen oder durch Zugabe (Autoabgase!) oder Entfernung von Stoffen. Welche Auswirkungen haben solche Störungen auf die Konzentrationen der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe?

Für den Gleichgewichtszustand $A+B \rightleftharpoons C + D$ gilt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion gleich sind:

$$k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B) = k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D)$$

Werden z.B. die Produkte C oder D (oder gar beide zusammen) kontinuierlich entfernt, so wird die Rückreaktionsgeschwindigkeit $v(C+D) = k(C+D) \cdot c(C) \cdot c(D)$ kleiner oder im Extremfall sogar Null. Da nun die Hinreaktion fortwährend überwiegt, läuft die Reaktion vollständig von links nach rechts ab. Wird nur ein Teil von C und D entfernt, verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion ebenfalls. Durch die nach wie vor schnelle Hinreaktion werden C als auch D „nachproduziert“ (aus A und B) bis sich die Konzentrationen soweit verändert haben, dass der Quotient im Massenwirkungsgesetz wieder seinen ursprünglichen Wert erreicht hat. Bei derartigen Eingriffen verändert sich die Gleichgewichtskonstante K nicht.

K ist jedoch abhängig von der Temperatur. Am Beispiel des Zweiphasen-Gleichgewichts (Dampf-Wasser) im Dampfkochtopf erkennen wir, dass eine Temperaturerhöhung zur Bildung von mehr des energiereicheren Dampfes führt. Man sagt, das Gleichgewicht verschiebt sich mehr auf die Seite des Dampfes. Temperaturerhöhungen fördern auch bei Einphasengleichgewichten immer die endotherme Reaktionsrichtung, wobei über die tatsächliche Lage des neuen Gleichgewichtszustandes auch noch andere Faktoren (z.B. der Druck) entscheiden. Bei Temperaturveränderungen verändert sich K.



Der dynamische Gleichgewichtszustand kann mit zwei miteinander verbundenen mit Wasser gefüllten Gefäßen verglichen werden. Fortwährend diffundieren Wassermoleküle von einem Gefäß ins andere, die Niveaus der Flüssigkeiten bleiben gleich hoch. Schöpft man aus einem Gefäß Wasser heraus, wird der Wasserverlust sofort ausgeglichen.

L 44

Fragen zu L 44

1. Warum laufen Reaktionen in Lösung, bei denen ein Gas als Reaktionsprodukt (z.B. CO_2 bei Brausetabletten) entsteht, im offenen Gefäß vollständig ab?
2. In einer Lösung herrscht das Gleichgewicht $A+B \rightleftharpoons C + D$. Nun wird zusätzlich etwas B zugegeben und gelöst. Nach kurzer Zeit stellt sich das Gleichgewicht wieder ein. Wie haben sich die Konzentrationen von A, C und D im Vergleich zum ursprünglichen Zustand verändert?
3. Wie verschiebt sich das Gleichgewicht $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g})$ aufgrund höherer Temperatur? (Vgl. L Die Reaktionsenthalpie ΔH , Polaritätsfaustregel.)

Erfolgskontrolle zu Kapitel 6

1. Stimmt die Aussage: „Im dynamischen Gleichgewichtszustand sind die Stoffkonzentrationen von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten gleich“?
2. Stimmt die Aussage: „Im dynamischen Gleichgewichtszustand sind Druck und Temperatur konstant“?
3. Stimmt die Aussage: „Im dynamischen Gleichgewichtszustand sind zwei Reaktionsgeschwindigkeiten gleich groß“?
4. Stimmt die Aussage: „Ein dynamischer Gleichgewichtszustand ist nicht von anwesenden Katalysatoren abhängig, wird aber mit Katalysatoren rascher erreicht“?
5. Für Einphasenreaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch $v(A+B) = k(A+B) \cdot c(A) \cdot c(B)$. Geben Sie an, wovon $k(A+B)$ abhängt und welche Bedeutung $c(A) \cdot c(B)$ hat.
6. Es gibt eine Faustregel, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur angibt. Wie lautet sie? (10 °C Temperaturerhöhung → ?)
7. Wie lautet das Massenwirkungsgesetz für die Ammoniaksynthese aus den Elementarstoffen, also für $3 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3(\text{g})$?
8. Wie kann der rasche und vollständige Ablauf einer Reaktion erzwungen werden?
9. Es gilt folgendes Gleichgewicht: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$. Der Stoff A wird in einer Konzentration von 1.2 mol/L, der Stoff B in einer Konzentration von 0.8 mol/L in Lösung gegeben. Nach Einstellung des Gleichgewichts beträgt die Konzentration von A nur noch 0.9 mol/L. Wie groß ist die Gleichgewichtskonstante K für diese Reaktion?

Antworten Erfolgskontrolle Kapitel 6

1. Nein. Siehe dazu die Antwort unter 3.
2. Diese Aussage ist richtig; die Antwort lautet also ja. In jedem dynamischen Gleichgewichtszustand ist keinerlei Veränderung beobachtbar.
3. Ja, diese Aussage ist richtig. In einem dynamischen Gleichgewichtszustand sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion genau gleich groß.
4. Auch diese Aussage ist vollkommen richtig, also die Antwort lautet ja.
5. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k(A+B)$ beinhaltet die Reaktionsbereitschaft (Stärke der zu spaltenden Bindungen, also Art der Bindungen sowie Temperatur und Katalysatoren, die die Bindungsstärke beeinflussen). Das Konzentrationsprodukt ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines reaktionswirksamen Zusammenstoßes bei einer bestimmten Temperatur.
6. Eine Temperaturerhöhung von 10 °C verdoppelt (mindestens) die Reaktionsgeschwindigkeit.
7. Koeffizienten der Reaktionsgleichung [hier 3 für $H_2(g)$ und 2 für $NH_3(g)$] erscheinen als Potenzen im Massenwirkungsausdruck:

Für $3 H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ gilt

$$K = \frac{c^2(NH_3)}{c^3(H_2) \cdot c(N_2)}$$

(Da nach AVOGADRO zwischen Gaskonzentrationen (c) und Gasdrücken (p) direkte Proportionalität besteht, werden Massenwirkungsgesetze von Gasgleichgewichten meistens mit den Partialdrücken (p') formuliert. Der Partialdruck eines Gases in einem Gasgemisch ist sein Anteil am Gesamtdruck des Gasgemisches.)

8. Vollständiger Ablauf: Entzug eines (oder beider) Reaktionsprodukte. Rascher Ablauf: Temperaturoptimum, Katalysatoren, Zufuhr von Ausgangsstoffen. Vergleichen Sie Ihre Angaben mit *L Störungen der Gleichgewichte*.
9. Folgende Überlegungen spielen eine Rolle: A und B reagieren miteinander im Verhältnis 1:1 und erzeugen C und D im Verhältnis 1:1. Die Konzentrationsabnahme bei A und B ist gleich groß wie die Konzentrationszunahme bei C und D. Die Abnahme beträgt je 0.3 mol/L, das ist auch die Gleichgewichtskonzentration der Stoffe C und D. Es gilt:

$$K = \frac{0.3 \cdot 0.3}{0.9 \cdot 0.5} = 0.2$$