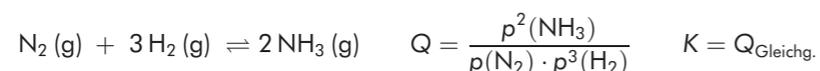


Dieses qualitative Konzept ist nicht nur eine empirische Beobachtung: es lässt sich gut thermodynamisch nachvollziehen. Die Triebkraft einer Reaktion in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts kann beschrieben werden durch (vgl. oben):

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q \quad \text{im Gleichgewicht: } 0 = \Delta G^\ominus + RT \ln K$$

Wird bei einem System, das sich zunächst im Gleichgewicht befindet ($\Delta G = 0$ und $Q = K$), die Konzentration eines Stoffs verändert, so ändert sich auch der Wert von Q . Wurde Q erniedrigt (Zugabe von Edukt oder Entfernen von Produkt), dann erhält ΔG einen negativen Wert: die Hinreaktion wird bevorzugt und Produkt gebildet bis das System wieder im Gleichgewicht ist. Umgekehrt verhält es sich bei Zugabe von Produkt oder Entfernen von Edukt.

Analoge Überlegungen können für Druckveränderungen angestellt werden, z.B. anhand der Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren:



Bei der Reaktion werden mehr Gasteilchen verbraucht als gebildet. Wird der Gesamtdruck z.B. verdoppelt, verdoppeln sich auch alle Partialdrücke. Betrachtet man die Potenzen im Ausdruck für Q , sieht man, dass sich bei Verdopplung aller Partialdrücke der Zahlenwert von Q verkleinert: das System ist nicht mehr im Gleichgewicht. Um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, muss mehr Produkt gebildet werden. Dies entspricht dem Prinzip des kleinsten Zwangs: Druckerhöhung bevorzugt die Reaktion, die den Druck reduziert.

Die Verschiebung des Gleichgewichts bei Temperaturänderung lässt sich anhand der Gleichung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ nachvollziehen (ΔH und ΔS sind Reaktionsenthalpie bzw. -entropie). Wir wissen (s.o.), dass im Gleichgewichtszustand gilt:

$$0 = \Delta G^\ominus + RT \ln K \quad \therefore \Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad \text{und} \quad \Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$$

Wir setzen die beiden Ausdrücke für ΔG^\ominus gleich und erhalten:

$$\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -RT \ln K \quad \therefore \ln K = -\frac{\Delta H^\ominus}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\ominus}{R}$$

Wenn nun z.B. die Hinreaktion Wärme freisetzt (exotherm, $\Delta H^\ominus < 0$), ist der rote Term positiv. Bei Temperaturerhöhung (blauer Term wird kleiner) sinkt der Wert der Gleichgewichtskonstante K , d.h. im Gleichgewicht liegt weniger Produkt und mehr Edukt vor. Dies entspricht dem Prinzip vom kleinsten Zwang: die endotherme Rückreaktion wird bei Wärmezufuhr bevorzugt. Umgekehrt verhält es sich bei endothermer Hinreaktion und entsprechend exothermer Rückreaktion.

Im Gegensatz zu den Beispielen der Druck- oder Konzentrationserhöhung, verändert sich hier der Wert der Gleichgewichtskonstante. K ist also temperaturabhängig und nur für eine gegebene Temperatur eine Konstante.

Was ist EinFaCh?

Die EinFaCh-Blätter bieten einen kurzen Überblick über jeweils ein Kernthema der Chemie auf dem Niveau des Abiturs und Studienbeginns. Die Texte sind als Repetitorium gedacht und bewusst kurz gehalten. Auf der Internetseite befinden sich detaillierte Erklärungen, Ergänzungen und Illustrationen. „Chemische Gleichgewichte“ ist der dritte Teil der Serie, weitere werden demnächst erscheinen.



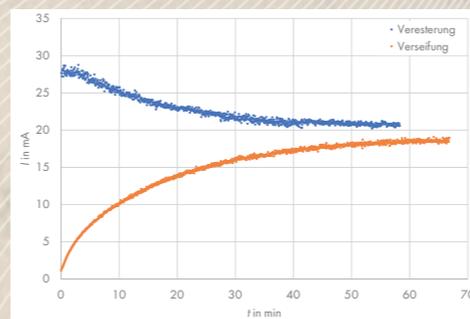
Komplexierungsgleichgewichte und unterschiedliche Löslichkeiten von Eisen-Thiocyanat-Komplexen



Konduktometrische Messung einer Gleichgewichtseinstellung



Gleichgewichtsreaktionen können für die Lithiumgewinnung aus bolivianischen Salzseen genutzt werden



Gleichgewichtseinstellung bei einer Veresterungs- und Verseifungsreaktion

KONTAKT

Prof. Gero Frisch
TU Bergakademie Freiberg
Fakultät für Chemie, Physik und Biowissenschaften
frisch@tu-freiberg.de
Leipziger Straße 29 · 09599 Freiberg

Fotos (3) und Diagramm: TU Bergakademie Freiberg



TUBAF

Die Ressourcenuniversität.
Seit 1765.



Studienvorbereitung Chemie

EinFaCh 3

Einstieg in Freibergs anschauliches Chemiewissen
Teil 3: Chemische Gleichgewichte



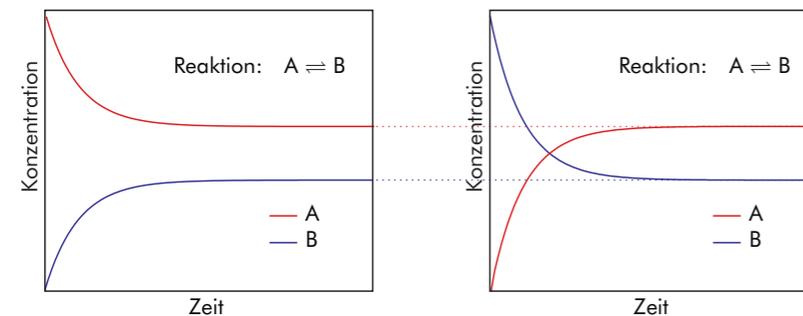
tu-freiberg.de

tu-freiberg.de/fakultaet2/schueler-und-lehrer/einfach

Das chemische Gleichgewicht ist ein Zustand

Freiwillig ablaufende Reaktionen haben eine negative freie Reaktionsenthalpie ΔG und streben ein Minimum der freien Enthalpie G an. An diesem Minimum liegt ein **Gleichgewichtszustand** vor. Dieser ist erreicht, wenn Edukte und Produkte in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis vorliegen. Es wird beschrieben durch eine Gleichgewichtskonstante K , die das Verhältnis der Konzentrationen von Produkten und Edukten angibt. Als **Gleichgewichtsreaktion** bezeichnet man eine Reaktion, bei der das Gleichgewicht nicht vollständig auf Seite der Edukte oder Produkte liegt. Als Reaktionspfeil verwendet man das Symbol \rightleftharpoons anstatt eines einfachen Pfeils.

Sofern die Reaktion nicht kinetisch gehemmt ist, stellt sich dieser Gleichgewichtszustand immer ein, egal bei welchem Produkt-zu-Edukt Verhältnis die Reaktion begonnen wurde:



Im Gleichgewicht sind Hin- und Rückreaktion gleich schnell

Der chemische Gleichgewichtszustand ist allerdings nicht statisch, sondern dynamisch, da die Reaktion nicht wirklich stoppt. Liegt zu Beginn z.B. nur Edukt vor, so findet zunächst nur die Hinreaktion statt. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Eduktkonzentration ab und die Produktkonzentration zu. Hierdurch wird die Hinreaktion immer langsamer und die Rückreaktion immer schneller bis das System den Gleichgewichtszustand erreicht, in dem beide Reaktionen gleich schnell ablaufen. **Dynamisches Gleichgewicht** bedeutet also, dass Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen und daher kein Stoffumsatz beobachtet wird.

Mathematisch lässt sich das nachvollziehen, indem man die Reaktionsgeschwindigkeiten für Hin- und Rückreaktion gleichsetzt (zum Aufstellen von Geschwindigkeitsgesetzen s. EinFaCh 2).



Stellt man die Gleichung so um, dass beide Geschwindigkeitskonstanten k auf einer Seite stehen, ergibt sich die **Gleichgewichtskonstante** K als das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion und als das Verhältnis aus Produkt- und Edukt-Konzentrationen.

$$\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = K = \frac{[B] [C]}{[A]^2} \quad \text{oder allgemein: } K = \underbrace{\frac{[\text{Produkte}]_{\text{Gleichg.}}}{[\text{Edukte}]_{\text{Gleichg.}}}}_{\text{Massenwirkungsgesetz}}$$

Diese Gleichung wird als **Massenwirkungsgesetz** bezeichnet. Die eckigen Klammern stehen für Konzentrationen als sinnvolles Maß der Aktivität eines Stoffes in verdünnter Lösung. Wie im Geschwindigkeitsgesetz, stehen die stöchiometrischen Koeffizienten im Exponenten (im obigen Beispiel: 2 für A, 1 für B und 1 für C). Handelt es sich z.B. bei der Hinreaktion um die grundsätzlich schnellere Reaktion, so liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte.

Im Gleichgewicht hat das System ein Energieminimum erreicht

Die Einstellung des Gleichgewichtszustands lässt sich auch energetisch verfolgen. Hierzu benötigen wir den **Reaktionsquotienten** Q . Dieser wird so formuliert wie die Gleichgewichtskonstante K , wobei aber die Konzentrationen oder Partialdrücke beliebige positive Werte haben können. Die Gleichgewichtskonstante ist also ein Spezialfall des Reaktionsquotienten: $K = Q_{\text{Gleichg.}}$. Die Einstellung des Energieminimums wird über folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$$

ΔG ist die freie Reaktionsenthalpie (Maß für die Triebkraft der Reaktion), R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Das Symbol $^\ominus$ steht für Standardbedingungen. Man sieht: wenn Q steigt, steigt auch ΔG . Nun verwenden wir Q als Maß für den Reaktionsfortschritt. Zur Erinnerung: im Gleichgewicht ist $K = Q$ und $\Delta G = 0$. Enthält das System zu viel Edukt ("links" der Gleichgewichtslage), so ist $Q < K$ und damit $\Delta G < 0$: die Reaktion läuft insgesamt vorwärts. Dies passiert solange bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, bei dem $Q = K$ und $\Delta G = 0$ (keine Triebkraft) gilt. Analog läuft bei $Q > K$ ("rechts" der Gleichgewichtslage) die Reaktion rückwärts ins Gleichgewicht.

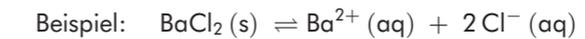
Beim Rechnen mit Gleichgewichtskonstanten helfen Vereinfachungen

Wie oben beschrieben, benötigt man für das Massenwirkungsgesetz ein sinnvolles Maß der Aktivität der beteiligten Stoffe. Für verdünnte Lösungen ist dies die Konzentration und für Gase bei niedrigen Drücken der Partialdruck. Entsprechend kann eine Gleichgewichtskonstante als Funktion der Konzentrationen K_c oder als Funktion der Partialdrücke K_p aufgestellt werden. Für komplexere Systeme sei auf die entsprechenden Lehrbücher verwiesen.

Eine besondere Rolle beim Aufstellen eines Massenwirkungsgesetzes kommt Feststoffen zu. Bei diesen hängt die Aktivität nicht von der Menge ab. Solange kinetische Aspekte keine Rolle spielen, ist auch die Größe der Oberfläche nicht relevant: der Feststoff hat eine konstante Aktivität. Es ist also gar nicht nötig, die Aktivität des Feststoffes zu kennen, da sie in die Gleichgewichtskonstante hineingerechnet werden kann. In der Praxis wird dies immer direkt in der Gleichgewichtskonstante berücksichtigt und die Aktivität des Feststoffs entsprechend gleich 1 gesetzt.

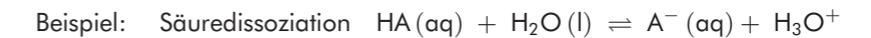


Für manche Reaktionstypen hat die Gleichgewichtskonstante dann einen anderen Namen, z.B. das Löslichkeitsprodukt K_L für Fällungs- und Lösegleichgewichte.



$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2}{[\text{BaCl}_2]} \quad \therefore \quad \underbrace{K \cdot [\text{BaCl}_2]}_{\text{konst.}} = K_L = [\text{Ba}^{2+}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

Gleichermaßen kann die Aktivität von Stoffen, die in großem Überschuss vorliegen, direkt in der Gleichgewichtskonstante berücksichtigt werden. Das häufigste Beispiel sind hier Lösungsmittel, deren Konzentration sich, auch wenn sie an der Reaktion beteiligt sind, nur unmerklich ändert.



Die Konzentration von Wasser in verdünnter wässriger Lösung beträgt ca. 55 mol/L. Der Anteil, der durch Säuredissoziation protoniert wird, ist also sehr gering. Wir können die Wasserkonzentration also als konstant ansehen und mit der Gleichgewichtskonstante zur Säurekonstante K_S verrechnen:

$$K = \frac{[\text{A}^{-}] [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad \therefore \quad \underbrace{K \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{\approx \text{konst.}} = K_S = \frac{[\text{A}^{-}] [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{HA}]}$$

Das Prinzip vom kleinsten Zwang ist nicht nur zum Auswendiglernen

Nach dem **Prinzip von Le Chatelier** (Prinzip vom kleinsten Zwang) reagiert ein Gleichgewichtssystem auf einen ausgeübten Zwang immer ausgleichend. Beispiele: Bei Zugabe von Edukten wird ein Teil dieser Edukte zu Produkten umgesetzt; Bei Druckerhöhung wird nach Möglichkeit ein Teil des Drucks abgebaut, indem diejenige Reaktion bevorzugt stattfindet, welche die Anzahl der Gasmoleküle reduziert; Bei Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht so, dass durch Bevorzugung der endothermen Reaktion ein Teil der zugeführten Wärme verbraucht wird.