

Das chemische Gleichgewicht

Vortrag von Sandra Hollmach und Christoph Habel im Rahmen der "Übungen im Vortragen mit Demonstrationen in Anorganischer Chemie", WS 99/00; WS13/14; Katharina Britsch SS20

Inhalt

1	Vom chemischen Gleichgewicht zum Massenwirkungsgesetz	2
1.1	Das Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht.....	2
1.2	Modellversuch: Einstellung eines Wasserstand-Gleichgewichts	2
1.2.1	Experimentbeschreibung	2
1.2.2	Ablaufende Reaktionen.....	3
1.2.3	Auswertung des Versuchs und Interpretation der Ergebnisse	3
1.3	Das Massenwirkungsgesetz (MWG)	4
1.4	Zusammenhang zwischen K_p und K_c	5
2	Das Prinzip von Le Chatelier	6
2.1	Experimentbeschreibung.....	6
2.2	Auswertung des Versuchs und Interpretation der Ergebnisse.....	6

Einstieg: Betrachtet man eine Balkenwaage, auf deren Schalen nacheinander je zwei gleich schwere Gewichte gelegt werden, so kann man nach einiger Zeit beobachten, dass sich die Balkenwaage in Ruhe befindet und sich ein statisches Gleichgewicht eingestellt hat. Unter einem Gleichgewicht versteht man in der Mechanik einen Zustand, der durch eine Konstanz gekennzeichnet ist, obwohl Kräfte vorhanden sind, die einzeln eine Veränderung bewirken würden. Insgesamt heben sich die Wirkungen jedoch gegenseitig auf.

Der Begriff des Gleichgewichts lässt sich auf Situationen ausdehnen, in denen sich keine Kräfte, sondern anderweitige Einflüsse, welche den Zustand verändern können, in ihrer Wirkung aufheben. Eine aktuelle Trendsportart, die einige Leute nutzen, um ihr Gleichgewicht zu trainieren ist das sogenannte "Slacklinen". Hierbei versuchen die Personen über ein dünnes Band zu balancieren. Dies gelingt ihnen durch Ausgleichen der jeweiligen Bewegungen des Bandes nach links und rechts. Schaffen es diese Leute die Bewegungen des Bandes nach links und nach rechts identisch zu gestalten, so entsteht ein dynamisches Gleichgewicht.

Auch in der Chemie gibt es ein Gleichgewicht, das chemische Gleichgewicht. Ob dieses Gleichgewicht dynamischer oder statischer Natur ist wird im Folgenden erörtert. Darüber hinaus werden die Folgen und Möglichkeiten des chemischen Gleichgewichts erläutert.

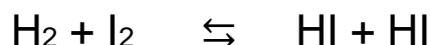


Abb. 1: Dynamisches Gleichgewicht bei der Trendsportart "Slacklinien" [8]

1 Vom chemischen Gleichgewicht zum Massenwirkungsgesetz

1.1 Das Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht

Anhand des Iod-Wasserstoff-Gleichgewichts kann das chemische Gleichgewicht und seine Beziehungen erklärt werden. 1879 nahm Bodenstein eine experimentelle Überprüfung des Iod-Wasserstoff-Gleichgewichtes vor.



Dabei bringt man in einen Kolben von 1 Liter Inhalt die Ausgangsstoffe je 1 mol Iod und Wasserstoff ein, verschließt und erhitzt auf etwa 490° C. Nach einiger Zeit sind im Reaktionsraum 0,228 mol/L Iod, 0,228 mol/L Wasserstoff und 1,544 mol/L Iodwasserstoff in einem konstanten Konzentrationsverhältnis zueinander nachweisbar, die nicht miteinander weiter reagieren.

Hierbei stellt sich folgende Frage: Wie kommt es zur Einstellung dieses Zustandes?

1.2 Modellversuch: Einstellung eines Wasserstand-Gleichgewichts

Zum besseren Verständnis wird der Ablauf einer chemischen Gleichgewichtsreaktion am Beispiel des Iod-Wasserstoff-Gleichgewichts anhand eines Modellversuchs im Folgenden veranschaulicht.

1.2.1 Experimentbeschreibung

[Hier geht es zu detaillierten Informationen zum Versuch](#)

Erläuterung der verwendeten Variablen (hier für Glasrohr 1, analog für Glasrohr 2):

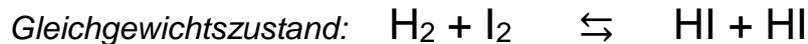
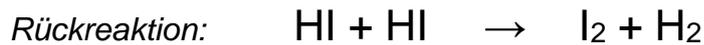
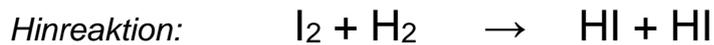
h_1 = Höhe der Wassersäule von Glasrohr 1

F_1 = Fläche des Glasrohr 1

V_1 = Transportiertes Volumen, das in diesem Modell die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion, also v_1 darstellt

V_1 ergibt sich aus dem Produkt der Höhe h_1 mit der Fläche des Glasrohr 1 F_1 .

1.2.2 Ablaufende Reaktionen



In diesen Gleichgewichtszustand gilt folgende Beziehung zwischen den Größen:

Die transportierten Volumen V_1 und V_2 verhalten sich analog zu den Reaktionsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 im Massenwirkungsgesetz. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte, da F_1 größer F_2 .

1.2.3 Auswertung des Versuchs und Interpretation der Ergebnisse

$$\begin{aligned} V_1 &= V_2 \\ h_1 F_1 &= h_2 F_2 \\ \Rightarrow \frac{h_2}{h_1} &= \frac{F_1}{F_2} = K \end{aligned}$$

Dieser Versuch stellt ein Modell für den Ablauf einer chemischen Reaktion dar. Nicht alle chemischen Reaktionen, jedoch bei den meisten, bestehen aus einer Hin- und Rückreaktion. Im Modell ist die Hinreaktion der Wassertransport vom Edukt-Messzylinder zum Produktmesszylinder mit dem Glasrohr 1 und die Rückreaktion stellt den Wassertransport vom Produktmesszylinder zum Edukt-Messzylinder mit dem Glasrohr 2 dar.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion ist im Modell durch den unterschiedlichen Durchmesser (Hinreaktion: Glasrohr 1; Rückreaktion: Glasrohr 2) der Glasrohre und den damit verbundenen Wassermengentransport gegeben. Bei der Hinreaktion wird durch das Glasrohr 1 ein größeres Volumen (= Konzentration des Stoffes) wegen der größeren Fläche vom Standzylinder 1 in den Standzylinder 2 transportiert als umgekehrt mit dem Glasrohr 2. Diese transportierten Konzentrationen stellen die Reaktionsgeschwindigkeiten v der Hin- bzw. Rückreaktion dar. In der Hinreaktion kann dadurch eine höhere Konzentration von Edukten ($\text{H}_2 + \text{I}_2$) miteinander zum Produkt (2 HI) reagieren, wodurch die Konzentration der Produkte schneller zunimmt.

Bei der Rückreaktion zerfällt eine niedrigere Konzentration an Iodwasserstoff in die Elemente Wasserstoff und Iod, wodurch die Konzentration der Edukte langsamer zunimmt als die Konzentration der Produkte. Im Allgemeinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion v_1 größer als die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion v_2 .

Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt auf der rechten Seite, d.h. dass im Standzylinder der Produkte eine größere Wassermenge vorhanden ist als im Standzylinder der Edukte. Dies rührt daher, dass mit dem Glasrohr 1 ein größeres Volumen transportiert wird als mit dem Glasrohr 2, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion ist größer als die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion. Es wird deutlich schneller Iodwasserstoff aus den Elementen Wasserstoff und Iod gebildet, als das Iodwasserstoff wieder zerfällt.

Im Gleichgewichtszustand sind die transportierten Wassermengen, sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleichgroß. Dies ist erkennbar an der konstanten Wassermenge in den Standzylindern trotz des weiteren Ablaufs der Hin- und Rückreaktion im Modellversuch.

1.3 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

Allgemein lässt sich nun folgendes beim Ablauf einer chemischen Gleichgewichtsreaktion auf der Teilchenebene festhalten:

Die Geschwindigkeit der Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen ist proportional der molaren Konzentration von Iod und Wasserstoff bei konstanter Temperatur. Je mehr Moleküle miteinander reagieren, desto größer ist die Zahl der Zusammenstöße, die zu einer Reaktion führen. Ausreichend heftige Zusammenstöße von Wasserstoff- und Iod-Molekülen können zur Bildung von Iodwasserstoff-Molekülen führen. Dabei verringert sich die Anzahl der Wasserstoff- und Iod-Moleküle und somit auch die Zahl ihrer Zusammenstöße in der Zeiteinheit. Die Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit, die zu einer Reaktion führen, kann man als Geschwindigkeit der Hinreaktion v (hin) bzw. v_1 ausdrücken. Das bedeutet, dass im Verlauf des Versuchs v (hin) bzw. die Bildung von Iodwasserstoff-Molekülen fortwährend abnimmt. Für die Bildung von Iodwasserstoff in der Hinreaktion gilt folgende Beziehung:

$$v_1 = k_1 c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante und c = molare Konzentration der Stoffe.

Gleichzeitig steigt die molare Konzentration an gebildeten Iodwasserstoff-Molekülen. Beim Zusammenstoß genügend schneller Iodwasserstoff-Moleküle finden Bindungstrennungen statt, wobei Wasserstoff- und Iod-Moleküle zurückgebildet werden und Iodwasserstoff zerfällt. Mit steigender Konzentration der Iodwasserstoff-Moleküle steigt auch die Zahl der zur Reaktion führenden Zusammenstöße. Das heißt, dass die Geschwindigkeit der Rückreaktion v (rück) bzw. v_2 zur Bildung von Wasserstoff- und Iod-Molekülen aus Iodwasserstoff-Molekülen ebenfalls zunimmt. Für die Geschwindigkeit der Rückreaktion gilt daher folgendes:

$$v_2 = k_2 c(\text{HI}) c(\text{HI})$$

Die Reaktion kommt nach außen hin zum Stillstand, wenn die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion ist, das heißt, dass pro Zeiteinheit genau gleich viele Moleküle Iodwasserstoff zerfallen, wie neue entstehen. Zu diesem Zeitpunkt hat sich das chemische Gleichgewicht eingestellt. Im Gleichgewicht gilt:

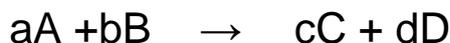
$$v_1 = v_2$$

$$k_1 c(\text{H}_2) c(\text{I}_2) = k_2 c(\text{HI}) c(\text{HI})$$

$$\Rightarrow \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) c(\text{I}_2)} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

Der Quotient aus den Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_2 ergibt eine neue Gleichgewichtskonstante bzw. Massenwirkungskonstante K_c . Dieses mathematisch dargestellte Verhältnis des Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht stellt letztendlich das Massenwirkungsgesetz dar, nachdem sämtliche chemische Reaktionen ihr Gleichgewicht einstellen.

Allgemein gilt für jede Reaktion im Gleichgewicht:



wobei die stöchiometrischen Koeffizienten des betreffenden Stoffes im Massenwirkungsgesetz als Exponenten auftreten und K_c die Gleichgewichtskonstante oder Massenwirkungskonstante ist.

$$\frac{c^c(C) c^d(D)}{c^a(A) c^b(B)} = K_c$$

Mit dem MWG wird die Lage eines chemischen Gleichgewichts beschrieben. $c(C)$, $c(D)$, $c(A)$ und $c(B)$ sind die molaren Stoffmengenkonzentrationen von A, B, C und D im Gleichgewichtszustand. Diese Gleichung gibt das Verhältnis der molaren Konzentrationen (oder Aktivitäten in mäßig verdünnten Lösungen) bzw. bei Gasen der Partialdrucke im Gleichgewichtszustand wieder.

Aussage des MWG:

Im Gleichgewicht ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangstoffe konstant. Die Konstanz hängt allerdings in vielen Fällen noch von der Temperatur und vom Druck innerhalb des Systems ab.

Das MWG in der hier verwendeten Form ist in seiner kinetischen Ableitung nicht exakt. Es gilt nur für genügend verdünnte Lösungen. Schon bei mäßig konzentrierten Lösungen müssen für die Berechnungen die Aktivitäten a der Reaktionsteilnehmer statt der molaren Konzentrationen c bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten verwendet werden (es gilt: $a = c$ im MWG).

1.4 Zusammenhang zwischen K_p und K_c

Statt mit den molaren Konzentrationen c kann man bei Gasreaktionen ebenso mit den Partialdrücken p der einzelnen Reaktionsteilnehmer argumentieren, da die molare Konzentration c (= die Anzahl Mole pro Volumeneinheit) und der Druck eines gasförmigen Stoffes bei gegebener Temperatur zueinander proportional sind.

Das MWG für Gasreaktionen lautet wie folgt:

$$\frac{p^c(C) p^d(D)}{p^a(A) p^b(B)} = K_p$$

wobei $p(A)$, $p(B)$, $p(C)$ und $p(D)$ die Partialdrücke von A, B, C und D im Gleichgewichtszustand sind.

Der Zusammenhang von K_p und K_c lässt sich vom idealen Gasgesetz ableiten

$$p V = n R T$$

$$\Rightarrow p = \frac{V}{n} R T$$

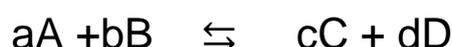
$$\text{mit } c = \frac{V}{n} \text{ gilt: } p = c R T \text{ und } c = \frac{p}{R T}$$

Daraus ergibt sich folgende Beziehung:

$$K_p = K_c R T^n$$

Wobei n die Abnahme ($n < 0$) bzw. die Zunahme ($n > 0$) der Molzahl n bei einer chemischen Reaktion ist.

Für das allgemein formulierte Gleichgewicht gilt analog:



$$K_p = K_c R T^{(c+d-a-b)}$$

Die Gleichgewichtskonstanten verschiedener chemischer Reaktionen können unterschiedliche Werte haben und können Auskunft darüber geben, ob und in welchem Ausmaß eine Reaktion möglich ist. Für...

- $K > 1$ läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab.
- $K \sim 1$ liegen im Gleichgewichtszustand alle Reaktionsteilnehmer in vergleichbar großen Konzentrationen vor.
- $K < 1$ läuft die Reaktion praktisch nicht ab und es sind überwiegend Ausgangsstoffe vorhanden.

2 Das Prinzip von Le Chatelier

Anhand des Eisen(III)-Nitrat-Ammoniumthiocyanat-Gleichgewichts wird die Funktionsweise des Prinzips von Le Chatelier erläutert. Zur Veranschaulichung wird hierfür folgendes Experiment eingesetzt.

2.1 Experimentbeschreibung

[Hier geht es zu detaillierten Informationen zum Versuch](#)

2.2 Auswertung des Versuchs und Interpretation der Ergebnisse

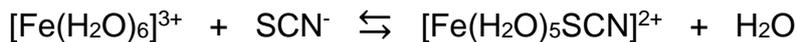
Bei genügend starker Verdünnung des Eisenthiocyanat-Komplexes mit destilliertem Wasser verschwindet die blutrote Färbung, da der Eisenthiocyanat-Komplex in die Eisenhexaqua-Komplex-Kationen und in Thiocyanat-Anionen zerfällt. Die nun braun-gelbe Färbung der Lösung kommt vom Eisenhexaqua-Komplex. Dies stellt die Rückreaktion dieser Reaktion dar. Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt nun auf der Seite der Edukte.

Bei der Zugabe von zusätzlichen Eisen(III)-Ionen durch Eisen(III)-Nitratlösung läuft die Reaktion wieder an und es kann sich erneut Eisenthiocyanat bilden. Die Lösung nimmt erneut die blutrote Farbe an. Die Zugabe von Eisen(III)-Ionen stellt eine Störung des vorliegenden chemischen Gleichgewichts dar. Durch die Erhöhung der Eisen(III)-Ionen Konzentration muss sich ein neues Gleichgewicht einstellen, d.h. die Stoffe reagieren unter Veränderung auch der übrigen Stoffkonzentrationen in der Weise, dass die Gleichgewichtskonstante K_c ihren Wert beibehält. Es reagieren also die zusätzlichen Eisenhexaqua-Komplexionen mit den bereits vorhandenen Thiocyanat-Anionen unter erneuter Bildung von Eisenthiocyanat.

Nach demselben Prinzip verläuft auch die Reaktion im dritten Reagenzglas. Durch die Zugabe von Thiocyanat-Ionen durch Ammoniumthiocyanat läuft die Reaktion erneut an und es wird Eisenthiocyanat gebildet. Diese Zugabe stellt ebenfalls eine Störung des Systems dar und durch die Erhöhung der Konzentration der Thiocyanat-Ionen findet eine Reaktion der Thiocyanat-Ionen mit den noch vorhandenen Eisenhexaqua-Komplex-Ionen statt, wobei sich ebenfalls ein neues Gleichgewicht einstellt

Wird die Intensität der Rotfärbung des ersten und dritten Reagenzglases verglichen, so kann festgestellt werden, dass die Rotfärbung im ersten Reagenzglas intensiver ist als im dritten. Der Grund hierfür liegt darin, dass bei der Bildung von Eisenthiocyanat weniger Eisenhexaqua-Komplex-Ionen verbraucht werden.

Die Reaktion läuft wie folgt ab:

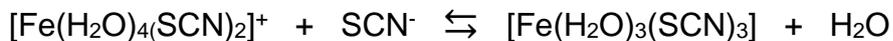


braun-gelb

rot



rot



blutrot (kann ausfallen)

Führt man z.B. wie im obigen Experiment einem System, das sich im Gleichgewicht befindet, zusätzlich eine bestimmte Menge eines Ausgangsstoffes zu, so wird dadurch dessen Konzentration erhöht. Um die Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen (K_c bleibt bei unveränderter Temperatur konstant) muss ein Teil des zugesetzten Stoffes mit einer gewissen Menge der (oder des) anderen Ausgangsstoffe(s) zu Produkten umgesetzt werden. Dadurch sind im späteren Gleichgewicht die Konzentrationen der Endstoffe größer als zuvor.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Erhöhung oder Erniedrigung der Konzentration von Reaktionsteilnehmern in einem chemischen Gleichgewicht eine Störung des Gleichgewichts darstellen. Als Folge dieser Störung läuft der Vorgang ab, der dieser Störung entgegenwirkt bzw. diesem äußeren Zwang ausweicht, bis sich ein neues Gleichgewicht einstellt.

Die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen kann durch

- eine Änderung der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer
- eine Temperaturänderung
- bei Reaktionen, bei denen sich die Gesamtstoffmenge der gasförmigen Reaktionspartner ändert, durch die Änderung des Gesamtdrucks

beeinflusst werden.

Die Konzentrations-, Temperatur,- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage wird qualitativ durch das Prinzip von Le Chatelier beschrieben.

Prinzip von Le Chatelier

"Übt man auf ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, durch Druck- bzw. Temperaturänderung einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht in dem Maße, dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang vermindert ist."

Zusammenfassung: Das MWG ermöglicht die Berechnung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht der vorliegenden Reaktion. Es kann sowohl auf homogene Gleichgewichte als auch auf heterogene Gleichgewichte angewendet werden. Ein bekanntes Beispiel für die Anwendung des MWG auf heterogene Gleichgewichte ist die des Löslichkeitsprodukts. Anhand des MWG kann das Löslichkeitsprodukt als Konstante sowie die Löslichkeit eines Salzes berechnet werden.

Abschluss: *Das Chemische Gleichgewicht verhält sich wie das Gleichgewicht beim Slacklines. Die Hin- und Rückreaktion in der Chemie entspricht dem Wackeln des Seils nach links und rechts. Insgesamt betrachtet, ist das Seil im Gleichgewicht, doch der Vorgang des Seils von links nach rechts ist dauerhaft gegeben. Ebenso ist es bei einer chemischen Reaktion. Nach außen hin betrachtet ändert sich bei dem vorliegenden System im Gleichgewicht nichts, jedoch verlaufen hier ebenfalls dauerhaft, sowohl Hin-, als auch Rückreaktionen. Demnach ist das chemische Gleichgewicht ein dynamisches Gleichgewicht.*

Quellen:

1. Jander, Gerhardt/ Blasius, Ewald: Lehrbuch der analytischen und anorganischen Chemie, Hirzel-Verlag, Stuttgart 1989
2. Christen, Hans R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main 1988
3. Holleman, Arnold F./ Wiberg, Egon G. M. und Nils: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Walter de Gruyter-Verlag, Berlin 1985
4. Beck, Wolfgang/ Killian, Ludwig/ Mölle, Peter/ Wichmann, Klaus: Chemie 3, Oldenbourg Verlag, München, 1996
5. Grunwald, Bernd/ Scharf, Karl-Heinz: Elemente der Chemie, Klett Verlag, Stuttgart 1994
6. Riedel, Erwin: Allgemeine und Anorganische Chemie, 10. Auflage, Walter de Gruyter, New York 2010
7. Atkins, Peter W./ de Paula, Julio: Physikalische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2006
8. <http://www.sport-thieme.de/> , 17.11.2014