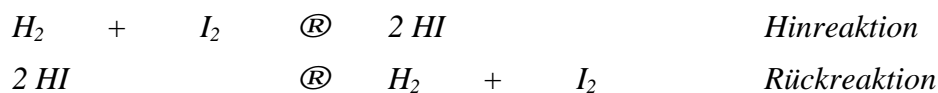


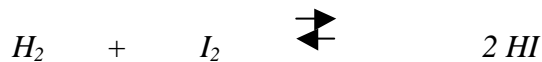
6. Tag: Chemisches Gleichgewicht und Reaktionskinetik

1. Das chemische Gleichgewicht

Eine chemische Reaktion läuft in beiden Richtungen ab. Wenn z.B. die Reaktion von Wasserstoff (H_2) mit Iod (I_2) zu Iodwasserstoff (HI) betrachtet wird, kann man feststellen, dass nicht nur die „Hinreaktion“, die Bildung von Iodwasserstoff stattfindet, sondern mit zunehmender Bildung von Iodwasserstoff auch die „Rückreaktion“, der Zerfall von Iodwasserstoff zu Wasserstoff und Iod:



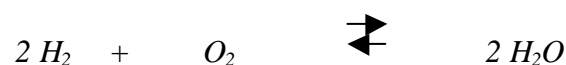
Eine Reaktion, die in beiden Richtungen abläuft, wird als reversibel bezeichnet. Um dies in einer Gleichung zum Ausdruck zu bringen, verwendet man den **Doppelpfeil**:



Nehmen wir an, wir vermischen H_2 mit I_2 in einem Behälter. Mißt man nun eine Zeitlang die Konzentration von H_2 , I_2 und HI, so nimmt die Konzentration an den Ausgangsstoffen (Edukten) ab, und die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion sinkt. Gleichzeitig nimmt die Konzentration der Endstoffe (Produkte) zu, und die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion steigt. Irgendwann ändern sich die Konzentrationen nicht mehr wesentlich, es stellt sich also ein Zustand ein, bei dem keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erfolgt. Diesen Zustand bezeichnet man als **chemisches Gleichgewicht**.

Der Gleichgewichtszustand ist kein Ruhezustand. Nur makroskopisch sind im Gleichgewichtszustand keine Veränderungen feststellbar, da die Reaktion in der einen Richtung (Hinreaktion) genauso schnell abläuft wie in der umgekehrten Richtung (Rückreaktion) und damit ebenso viele HI-Teilchen gebildet werden, wie sie zerfallen. Daher wird dieser Zustand auch als **dynamisches Gleichgewicht** bezeichnet.

Die Lage des chemischen Gleichgewichts hängt von der beobachteten Reaktion ab. Häufig sind allerdings im Gleichgewicht überwiegend die Komponenten einer Seite (entweder die Seite der Edukte oder die der Produkte) vorhanden. Man sagt dann, dass das Gleichgewicht ganz auf einer Seite liegt. Bei der Reaktion:



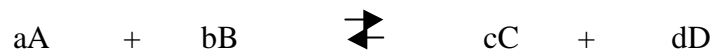
z.B. liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite, d.h. im Gleichgewichtszustand sind praktisch nur Wassermoleküle vorhanden.

2. Massenwirkungsgesetz

Mit dem **Massenwirkungsgesetz** (MWG) kann die Lage eines chemischen Gleichgewichts beschrieben werden.

Das Massenwirkungsgesetz sagt, dass das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe (Produkte) dividiert durch das Produkt der Konzentrationen (Edukte) konstant ist. Die Konstante K wird als Gleichgewichtskonstante oder Massenwirkungskonstante bezeichnet.

Für die allgemein geschriebene Reaktionsgleichung:



lautet das MWG:

$$K = \frac{[C]^c * [D]^d}{[A]^a * [B]^b}$$

[X]= Konzentration oder Partialdruck des Stoffes X

Achtung: Reine feste oder flüssige Stoffe gehen mit [X]=1 in das MWG ein!

Im MWG sind die Konzentrationen der Stoffe multiplikativ verknüpft, die stöchiometrischen Zahlen a, b, c und d treten daher als Exponenten der Konzentrationen auf. Für eine bestimmte chemische Reaktion gibt es einen festen Wert für die Gleichgewichtskonstante K .

Die Gleichgewichtskonstanten verschiedener Reaktionen können sehr unterschiedliche Werte haben. Allgemein läßt sich sagen:

- Ist $K \gg 1$, dann läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Produkte ab. Die Edukte sind im Gleichgewicht nur noch in sehr geringer Konzentration vorhanden.
- Ist $K \approx 1$, dann liegen im Gleichgewichtszustand alle Reaktionsteilnehmer in vergleichbar großen Konzentrationen vor.
- Ist $K \ll 1$, dann läuft die Reaktion praktisch nicht ab, und im Gleichgewichtszustand sind ganz überwiegend die Edukte vorhanden.

3. Prinzip des kleinsten Zwanges (von Le Chatelier)

Die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen kann durch Änderung folgender Größen beeinflusst werden:

- Änderung der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer
- Temperaturänderung

- Druckänderung (bei Reaktionen, bei denen sich die Gesamtstoffmenge der gasförmigen Reaktionspartner ändert)

Während die Gleichgewichtskonstante K nicht vom Druck und den Konzentrationen abhängig ist, ändert sie sich mit der Temperatur. Durch Temperaturänderung verschiebt sich daher auch das Gleichgewicht.

Die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von den oben genannten Faktoren wird durch das **Le Chateliersche Prinzip (Prinzip des kleinsten Zwangs)** beschrieben:

Übt man auf ein System, das im Gleichgewicht ist, durch Druckänderung, Temperaturänderung oder Konzentrationsänderung einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht, und zwar so, dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem diese Zwang vermindert ist.



- **Temperaturerhöhung:** Die Reaktion ist exotherm, und das Gleichgewicht wird nach links verschoben.
- **Druckerhöhung:** Die Druckerhöhung übt einen Zwang auf die gasförmigen Reaktanden aus. Da auf der Produktseite die Stoffmengenkonzentration der Gase geringer ist, wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben:
- **Änderung der Konzentration:** Wenn die Konzentration der Produkte im Gleichgewicht erhöht wird, stellt sich ein neues Gleichgewicht ein, das Gleichgewicht wird nach links verschoben. (Bei Edukten nach rechts)

4. Löslichkeitsprodukt

Die meisten Salze sind in Wasser zumindest geringfügig löslich. Wenn eine schwerlösliche Verbindung mit Wasser in Kontakt gebracht wird, so stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht ein, bei dem die Geschwindigkeit der Auflösung und die Geschwindigkeit der Wiederausscheidung gleich groß sind. (dynamisches Gleichgewicht) Die Lösung ist dann gesättigt. So existiert z.B. ein Gleichgewicht zwischen festem Silberchlorid und einer gesättigten Lösung von Silberchlorid, auf das wir das Massenwirkungsgesetz anwenden können:



Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$K = \frac{[\text{Ag}^+] * [\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

Da AgCl ein reiner Stoff ist, ist $[AgCl]=1$ und die Gleichung vereinfacht sich. Die so erhaltene Konstante L wird das **Löslichkeitsprodukt** genannt:

$$L = [Ag^+] * [Cl^-] = 10^{-10} \frac{mol^2}{L^2}$$

Aus dem Löslichkeitsprodukt lassen sich die Ionenkonzentrationen Ag^+ und Cl^- berechnen, die in der gesättigten Lösung bei gegebener Temperatur vorliegen.

Das Produkt der Ionenkonzentration in einer beliebigen Lösung, so wie im Ausdruck des Löslichkeitsprodukts berechnet, ist das **Ionenprodukt** einer Lösung. Für eine gesättigte Lösung ist das Ionenprodukt gleich L , es kann aber auch größer oder kleiner sein, wenn die Lösung nicht im Gleichgewicht mit ungelöster Substanz steht. Wir unterscheiden drei Fälle:

- *Das Ionenprodukt ist kleiner als L* : Die Lösung ist nicht gesättigt. Weitere Substanz kann gelöst werden, bis der Wert von L erreicht ist.
- *Das Ionenprodukt ist gleich L* : Die Lösung ist gesättigt; sie steht mit ungelöster Substanz im Gleichgewicht.
- *Das Ionenprodukt ist größer als L („Das Löslichkeitsprodukt ist überschritten“)*: Die Lösung ist übersättigt. Es herrscht kein Gleichgewicht, es kommt zur Fällung, bis der Wert von L erreicht ist.

Allgemein gilt: Je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist, desto schwerer löslich ist ein Salz.

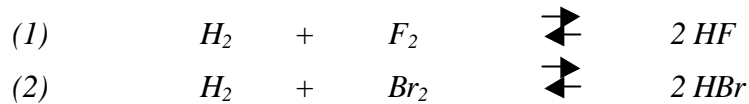
5. Die Thermodynamik und die Kinetik

Die **Thermodynamik** ist die Lehre von den Energieänderungen im Verlaufe von physikalischen und chemischen Vorgängen. Sie behandelt stets **Gleichgewichtszustände von chemischen Reaktionen** und ermöglicht damit die Voraussage, ob eine bestimmte chemische Reaktion unter gegebenen Bedingungen abläuft oder nicht. So ist beispielsweise das Massenwirkungsgesetz ein Ergebnis thermodynamischer Betrachtungsweise.

Die **Kinetik** hingegen ist die Lehre von der **Geschwindigkeit chemischer Reaktionen**. Sie erlaubt die Voraussage, wie schnell eine Reaktion abläuft. Im Gegensatz zur Thermodynamik betrachten wir bei der Kinetik also die Zeit. In diesen Bereich sind beispielsweise die Begriffe Aktivierungsenergie oder Katalysator einzuordnen.

6. Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen verlaufen mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit wird daher die Gleichgewichtslage bei verschiedenen chemischen Reaktionen in sehr unterschiedlichen Zeiten erreicht. Beispiele hierfür sind die Reaktionen:



Bei beiden Reaktionen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Bei der Reaktion (1) stellt sich das Gleichgewicht jedoch sehr schnell ein, während bei Reaktion (2) die Reaktion unter Normalbedingungen praktisch nicht abläuft. Bei der zweiten Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit somit sehr klein. Erst nach sehr langer Zeit würde sich das (thermodynamische) Gleichgewicht einstellen. Man sagt, die Reaktion (2) hat eine höhere **Aktivierungsenergie** E_A als die Reaktion (1)

Für die praktische Durchführung chemischer Reaktionen muß aber nicht nur die Lage des Gleichgewichts günstig sein, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend schnell sein.

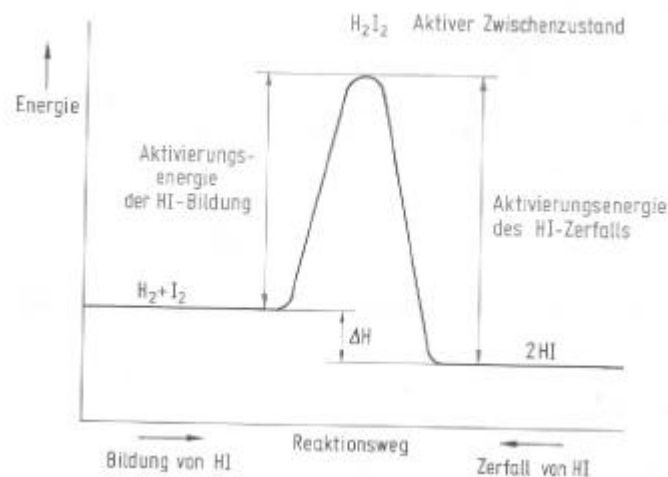


Abbildung 1: Energiediagramm der Gleichgewichtsreaktion $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$

In Abbildung 1 ist das Energiediagramm einer der Reaktion (2) ähnlichen Umsetzung graphisch dargestellt. Zwischen den Energieniveaus der Edukte und der Produkte befindet sich ein Energieberg, der von den reagierenden Teilchen überwunden werden muß, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Dieser Berg wird als **Aktivierungsenergie** E_A der Reaktion bezeichnet. Je höher der Berg, desto niedriger die Reaktionsgeschwindigkeit.

7. Wovon hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab?

Wodurch kann man die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion in gewünschter Weise beeinflussen? Die Erfahrung zeigt dass die Reaktionsgeschwindigkeit von den folgenden Faktoren abhängt:

- **Konzentration der Reaktionsteilnehmer** – (z.B. erfolgt in reinem Sauerstoff schnellere Oxidation als in Luft.)
- **Temperatur** - (Nach einer Faustregel wächst die Geschwindigkeit einer Reaktion um das 2-4 fache, wenn die Temperatur um 10 °C erhöht wird.; Wer es besonders genau machen will, beschreibt die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion durch die sog. Arrhenius-Gleichung.)
- **Katalysatoren** - (Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann auch durch die Zugabe von Katalysatoren erhöht werden.)

8. Katalysatoren

Katalysatoren sind Stoffe, die in den Reaktionsmechanismus eingreifen, aber selbst durch die Reaktion nicht verbraucht werden. Die Lage des Gleichgewichts wird durch einen Katalysator nicht beeinflusst.

Die Wirkungsweise eines Katalysators besteht darin, dass er den Mechanismus der Reaktion verändert. Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie als die nicht-katalysierte, dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

9. Literatur

- [1] E. Riedel: Anorganische Chemie. de Gruyter Verlag, Berlin, 2. Auflage (1990), 250, 275
- [2] C.E. Mortimer: Chemie – Das Basiswissen der Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage (1987), 253