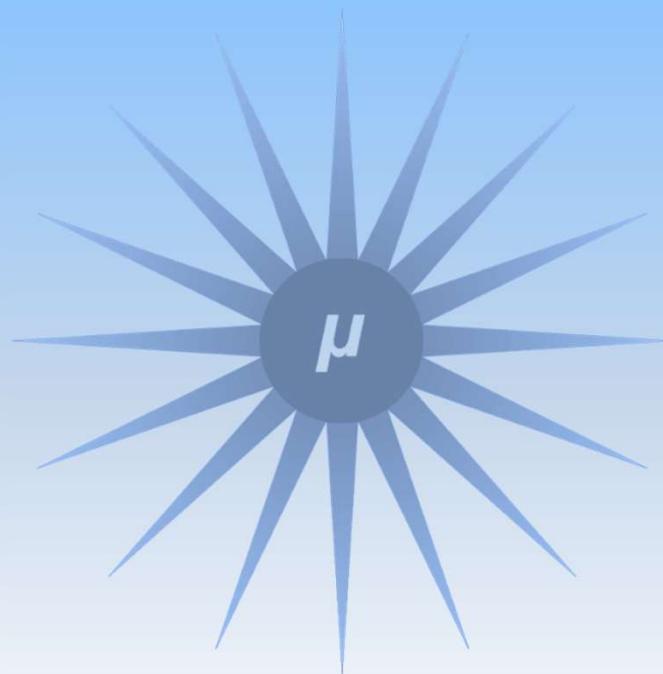


# 7. Massenwirkung – eine Frage der Konzentration



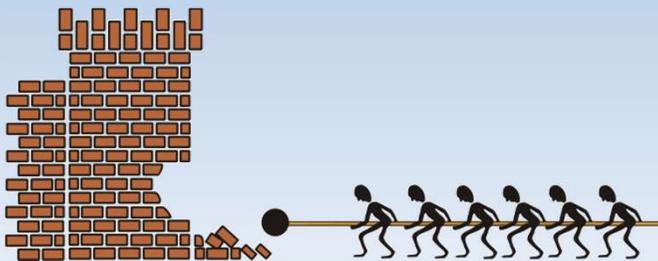
## Massenwirkung

bereits 1799 hob der französische Chemiker Claude-Louis BERTHOLLET hervor, dass eingesetzte Mengen der reagierenden Stoffe den chemischen Antrieb entscheidend mitbestimmen können, d.h. die Reaktion



muss nicht vollständig ablaufen, sondern es kann sich ein mengenabhängiges **Gleichgewicht** ausbilden

⇒ Umbildungstrieb  $\mu$  der Stoffe hängt nicht nur von ihrer *Art* ab, sondern auch von ihren *Mengen*  $n$  oder genauer gesagt von ihren *Konzentrationen*  $c$  ( $= n/V$ )



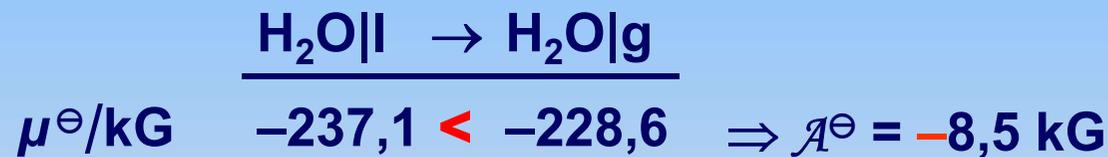
Je geballter der Einsatz, desto durchschlagender die Wirkung.

für die **Massenwirkung** ist nicht die *Masse* eines Stoffes maßgeblich, sondern seine „*Massierung*“ im Raum, nicht die *Menge*, sondern die *Konzentration*

## Massenwirkung

chemisches Potenzial und damit auch Umbildungstrieb von Stoffen steigt demnach, je stärker man sie konzentriert oder „massiert“, umgekehrt sinkt das chemische Potenzial, wenn die Konzentration eines Stoffes abnimmt

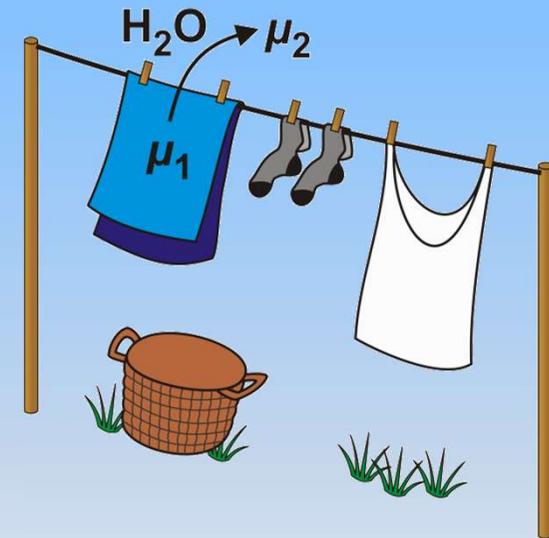
Beispiel: *Verdunstung* von Wasser



nach Lage der chemischen Potenziale muss reiner Wasserdampf unter Zimmerbedingungen kondensieren

starke Verdünnung des Wasserdampfes mit Luft senkt Wert des Potentials unter den von flüssigem Wasser [ $\mu(\text{H}_2\text{O}|g) < \mu(\text{H}_2\text{O}|l)$ ]

$\Rightarrow$  es *verdunstet*: Voraussetzung z.B. für Trocknen nasser Wäsche aber auch Ursache für (Aus)Trocknen von Holz in Zimmerluft



## Konzentrationsabhängigkeit von $\mu$

wählt man die Konzentrationsänderung  $\Delta c = c - c_0$  hinreichend klein, ist auch hier ein linearer Ansatz ausreichend:

$$\mu = \mu_0 + \gamma \cdot (c - c_0) \quad \text{für } \Delta c \ll c$$

während  $\alpha$  und  $\beta$  (bis auf Gase) noch von Art und Umfeld des Stoffes abhängen, ist der **Konzentrationskoeffizient**  $\gamma$  eine *universelle Größe*, d.h. für alle Stoffe in jedem Umfeld gleich:

$$\gamma = \frac{RT}{c} \quad \text{für kleine } c$$

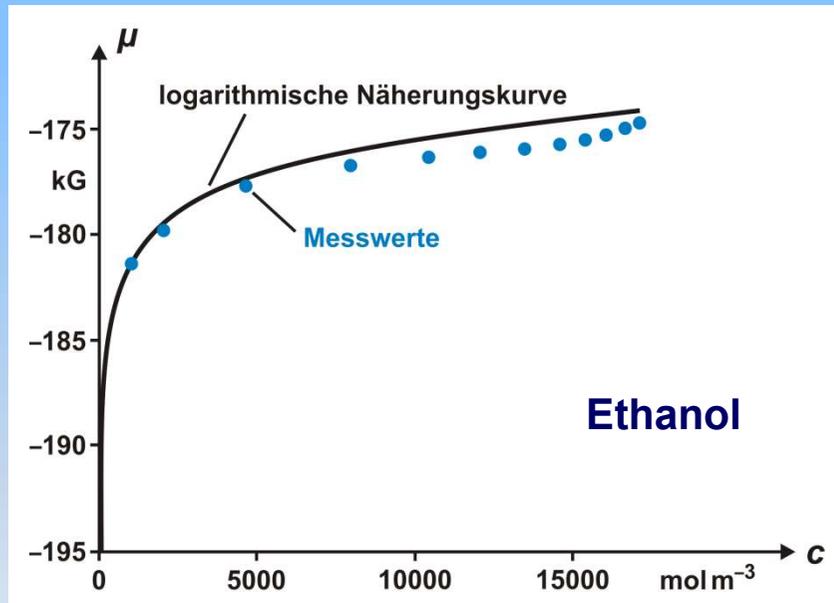
Kombination dieser beiden Beziehungen führt zu:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln(c/c_0)$$

*Massenwirkungsgleichung 1*

## Konzentrationsabhängigkeit von $\mu$

genaue Messungen zeigen, dass Massenwirkungsgleichung 1 nicht streng erfüllt ist: bei höheren Konzentrationen treten merkliche Abweichungen auf



gehen wir umgekehrt zu immer niedrigeren Konzentrationen über, dann werden Abweichungen immer geringer

⇒ sogenanntes „*Grenzgesetz*“, das erst im Grenzübergang  $c \rightarrow 0$  zu einer strengen Aussage wird

Beziehung in der Praxis jedoch noch bis zu recht hohen Konzentrationen nützliche Näherung: bei *neutralen Stoffen* Abweichung erst oberhalb von  $100 \text{ mol m}^{-3}$ , bei *Ionen* bereits oberhalb von  $1 \text{ mol m}^{-3}$

## Grundwert

doch gerade bei *Normkonzentration*  $c^\ominus = 1000 \text{ mol m}^{-3}$  ( $= 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) ist logarithmischer Zusammenhang bei keinem Stoff mehr genau erfüllt, trotzdem wählt man diese Konzentration als üblichen Ausgangswert bei Potenzialberechnungen und erhält (für  $c \ll c^\ominus$ ):

$$\mu = \overset{\circ}{\mu} + RT \ln \frac{c}{c^\ominus} = \overset{\circ}{\mu} + RT \ln c_r$$

*Massenwirkungsgleichung 1'*

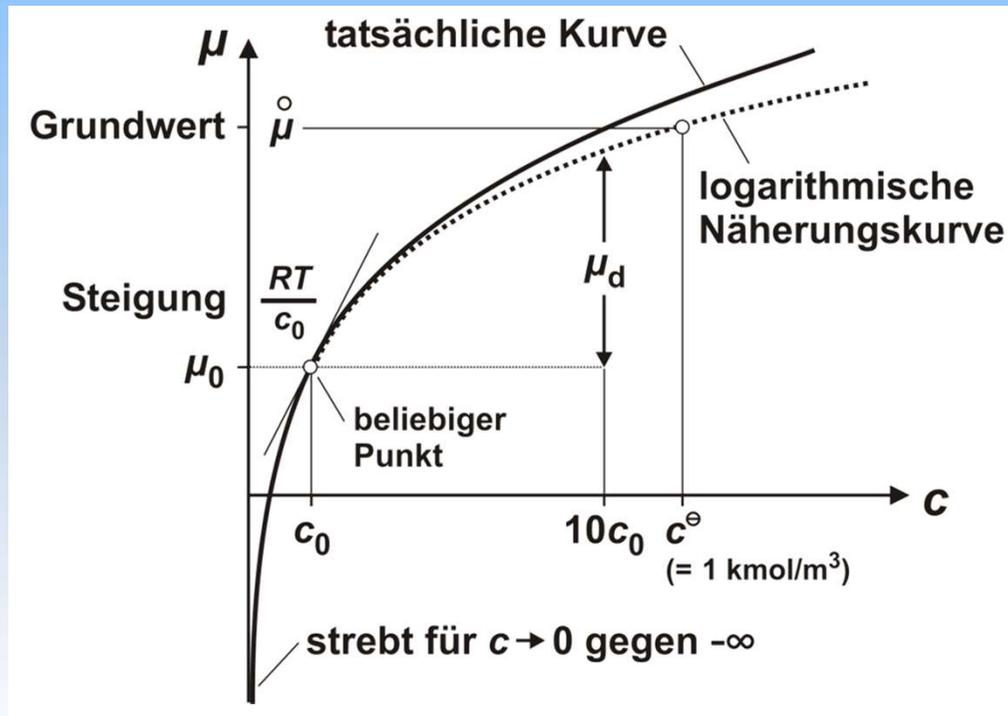
$c_r (= c/c^\ominus)$ : *relative Konzentration*

$\overset{\circ}{\mu}$ : **Grundwert**: gedachter Wert (bei festliegender Konzentration  $c^\ominus$ ), der so gewählt ist, dass Gleichung bei niedrigen Werten der Konzentrationen richtige Ergebnisse liefert; im Gegensatz zur Massenwirkungsgleichung 1 ist Anfangswert von  $\mu$  also nicht mehr real, sondern *fiktiv*;  $\mu$ -Grundwert eines gelösten Stoffes B hängt jedoch noch von dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  ab,  $\overset{\circ}{\mu}_B(p, T)$ , nicht aber von  $c_B$ , dies unterscheidet ihn vom (ebenfalls fiktiven) *Normwert*  $\equiv \mu_B^\ominus(p^\ominus, T^\ominus)$

## Konzentrationsabhängigkeit von $\mu$

Gesetz in erster oder zweiter Fassung beschreibt Erscheinung der Massenwirkung, formal ausgedrückt als Eigenschaft des chemischen Potentials, daher die Bezeichnung „*Massenwirkungsgleichung*“

Umbildungsstreben eines Stoffes nimmt danach mit seiner Konzentration zu, aber nicht einfach linear, sondern logarithmisch



Grundwert  $\bar{\mu}$  des chemischen Potentials des gelösten Stoffes liegt nicht auf der gemessenen Kurve, sondern auf der logarithmischen Näherungskurve!

## Dekapotenzial

logarithmischer Anfangsteil der  $\mu(c)$ -Kurve, der sich theoretisch bis nach  $-\infty$  erstreckt, ist für alle Stoffe in jedem Umfeld gleichartig: Steigt die Konzentration um eine *Dekade* (Faktor 10), dann wächst das chemische Potenzial um stets denselben Betrag  $\mu_d$ , das „*Dekapotenzial*“ (das allerdings noch von der Temperatur  $T$  abhängt):

$$\mu \rightarrow \mu + \mu_d \quad \text{für } c \rightarrow 10c, \quad \text{solange } c \ll c^\ominus$$

Berechnung des  $\mu_d$ -Wertes bei Zimmertemperatur:

$$\mu = \mu_0 + \underbrace{RT \ln \frac{10c_0}{c_0}}_{\mu_d}$$

$$\mu_d = RT \ln 10 = 8,314 \text{ G K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln 10 = 5,708 \text{ kG}$$

Wert  $\mu_d \approx 5,7 \text{ kG}$  oder ganz grob  $\approx 6 \text{ kG}$  nützlich, um Einfluss einer Konzentrationsänderung eines Stoffes auf die Höhe seines Potentials oder umgekehrt rasch abschätzen zu können

## Anwendungsbeispiel

**Verdunstung des Wassers:**

reiner Wasserdampf mit Luft auf  $1/100$  verdünnt, Konzentration also um zwei Zehnerpotenzen und damit sein Potenzial um  $2 \cdot 5,7 \text{ kG} = 11,4 \text{ kG}$  auf  $-228,6 - 11,4 = -240,0 \text{ kG}$  gesenkt  $\Rightarrow \mu(\text{H}_2\text{O}|\text{g})$  liegt tatsächlich unterhalb des Wertes für flüssiges Wasser ( $-237,1 \text{ kG}$ ), d.h. Wasser *verdunstet*

bei Gehalt von  $1/30$ , also rund  $1\frac{1}{2}$  Zehnerpotenzen unterhalb der Konzentration des reinen Dampfes, liegt Wasserdampfpotenzial rund  $1\frac{1}{2} \cdot 5,7 \text{ kG} = 8,6 \text{ kG}$  unterhalb des Wertes für reinen Dampf und damit mit  $-237,2 \text{ kG}$  etwa auf demselben Niveau wie beim flüssigen Wasser  $\Rightarrow$  Antrieb für Verdunstung verschwindet, Luft ist *gesättigt*

schon wenig höherer Gehalt führt dazu, dass sich das überschüssige Wasser als *Tau* niederschlägt



## Konzentrationsabhängigkeit von $\mathcal{A}$

bei einer Umsetzung zwischen gelösten Stoffen



d.h. in homogener Lösung, ergibt sich Antrieb zu

$$\mathcal{A} = [\mu_B + \mu_{B'} + \dots] - [\mu_D + \mu_{D'} + \dots]$$

alle Stoffe in kleinen Konzentrationen  $\Rightarrow$  Massenwirkungsgleichung

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & [\overset{\circ}{\mu}_B + RT \ln c_r(B) + \overset{\circ}{\mu}_{B'} + RT \ln c_r(B') + \dots] \\ & - [\overset{\circ}{\mu}_D + RT \ln c_r(D) + \overset{\circ}{\mu}_{D'} + RT \ln c_r(D') + \dots] \end{aligned}$$

Glieder noch etwas sortiert:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & [\overset{\circ}{\mu}_B + \overset{\circ}{\mu}_{B'} + \dots - \overset{\circ}{\mu}_D - \overset{\circ}{\mu}_{D'} - \dots] \\ & + RT [\ln c_r(B) + \ln c_r(B') + \dots - \ln c_r(D) - \ln c_r(D') - \dots] \end{aligned}$$



$$\mathcal{A} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{c_r(B) \cdot c_r(B') \cdot \dots}{c_r(D) \cdot c_r(D') \cdot \dots}$$



## Anwendungsbeispiel

Rohrzuckerspaltung:



Sac Abkürzung für Rohrzucker (Saccharose,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), Glc und Fru für die isomeren Monosaccharide Traubenzucker (Glucose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) und Fruchtzucker (Fructose,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ); für den Antrieb  $\mathcal{A}$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \mu(\text{Sac}) + \mu(\text{H}_2\text{O}) - \mu(\text{Glc}) - \mu(\text{Fru}) \\ &= \overset{\circ}{\mu}(\text{Sac}) + RT \ln \frac{c(\text{Sac})}{c^\ominus} + \overset{\circ}{\mu}(\text{H}_2\text{O}) \\ &\quad - \overset{\circ}{\mu}(\text{Glc}) - RT \ln \frac{c(\text{Glc})}{c^\ominus} - \overset{\circ}{\mu}(\text{Fru}) - RT \ln \frac{c(\text{Fru})}{c^\ominus} \\ &= \underbrace{\overset{\circ}{\mu}(\text{Sac}) + \overset{\circ}{\mu}(\text{H}_2\text{O}) - \overset{\circ}{\mu}(\text{Glc}) - \overset{\circ}{\mu}(\text{Fru})}_{\overset{\circ}{\mathcal{A}}} + RT \ln \frac{c(\text{Sac}) \cdot c^\ominus}{c(\text{Glc}) \cdot c(\text{Fru})} \end{aligned}$$

Lösemittel Wasser muss als reiner Stoff behandelt werden

## Konzentrationsabhängigkeit von $\mathcal{A}$

für die allgemeinere Reaktion



erhalten wir entsprechend:

$$\mathcal{A} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{c_r(B)^{|v_B|} \cdot c_r(B')^{|v_{B'}|} \cdot \dots}{c_r(D)^{v_D} \cdot c_r(D')^{v_{D'}} \cdot \dots}$$

Beispiel: Reaktion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen mit  $\text{I}^-$ -Ionen:



Einsetzen ergibt:

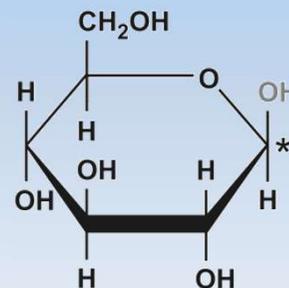
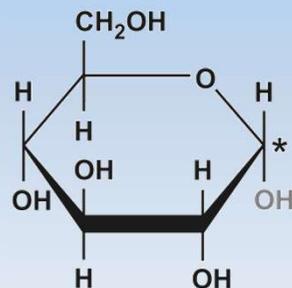
$$\mathcal{A} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{c_r(\text{Fe}^{3+})^2 \cdot c_r(\text{I}^-)^2}{c_r(\text{Fe}^{2+})^2 \cdot c_r(\text{I}_2)}$$

## Reaktionsablauf

Konzentrationen bleiben jedoch im Verlauf einer Umsetzung nicht konstant, sondern ändern sich; liegen zu Beginn nur Ausgangsstoffe vor, so sinkt ihre Konzentration zugunsten der Endstoffe stetig ab  
 einfaches Beispiel: Umwandlung eines Stoffes B in einen Stoff D



wie z. B. Umwandlung von  $\alpha$ -D-Glucose in isomere  $\beta$ -D-Glucose in wässriger Lösung



beide Substanzen optisch aktiv (Drehwinkel:  $\alpha$ -D-Glc:  $+112^\circ$ ,  $\beta$ -D-Glc:  $+18,7^\circ$ )  $\Rightarrow$  Reaktion mit Hilfe eines Polarimeters gut zu verfolgen

## Reaktionsablauf

Maß für das Fortschreiten einer Reaktion ist der *Reaktionsstand*  $\xi$ ; mit zunehmendem  $\xi$  ändern sich Mengen  $n_i$  und damit Konzentrationen  $c_i = n_i/V$  der Stoffe, beginnend vom Anfangswert  $n_{i,0}$  bzw.  $c_{i,0}$ :

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi \quad \text{bzw.} \quad c_i = c_{i,0} + \nu_i \cdot \xi/V$$

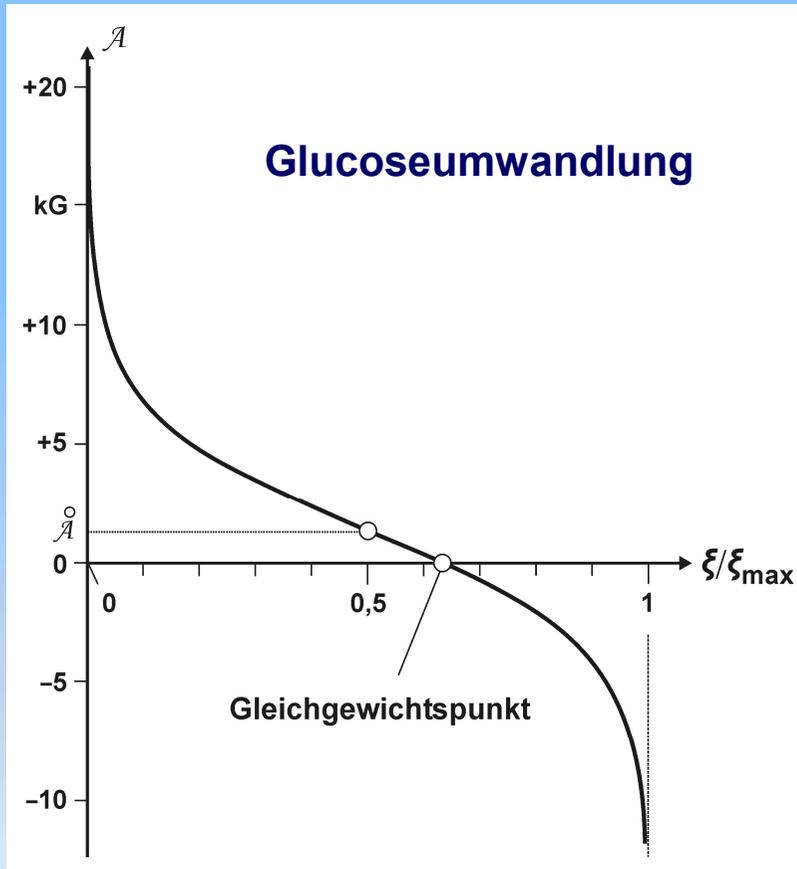
mit Konzentrationen  $c_i$  ändert sich auch Antrieb  $\mathcal{A}$  der Reaktion; liegt zu Beginn nur das Edukt B in Konzentration  $c_0$  vor, so beträgt Konzentration an Produkt D nach einer bestimmten Zeit  $\xi/V$ , diejenige an B hingegen  $c_0 - \xi/V$ , d.h. für Abhängigkeit des Antriebs von  $\xi$  folgt:

$$\mathcal{A} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{(c_0 - \xi/V)/c^\ominus}{(\xi/V)/c^\ominus} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{c_0 - \xi/V}{\xi/V}$$

Bezug auf höchsten Wert  $\xi_{\max}$  ( $\xi_{\max}$  ist erreicht, wenn Ausgangsstoff vollständig verbraucht ist, d.h. Zähler  $c_0 - \xi/V = 0 \Rightarrow c_0 = \xi_{\max}/V$ ):

$$\mathcal{A} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{1 - \xi/\xi_{\max}}{\xi/\xi_{\max}}$$

## Reaktionsablauf



- bei Reaktionsbeginn ( $\xi/\xi_{\max} = 0$ ) zeigt  $\mathcal{A}$  Wert von  $+\infty$   
 $\Rightarrow$  jede homogene Reaktion beginnt freiwillig
- $\mathcal{A}$  erreicht schließlich bei von  $\bar{\mathcal{A}}$  abhängigem  $\xi/\xi_{\max}$ -Wert Wert null  
 $\Rightarrow$  es herrscht *Gleichgewicht*
- nach vollständigem Verbrauch des Ausgangsstoffes ( $\xi/\xi_{\max} = 1$ ) hat  $\mathcal{A}$  schließlich Wert von  $-\infty$

im Gleichgewichtszustand findet *makroskopisch* gesehen keine Umsetzung mehr statt; auf *mikroskopischer* Ebene laufen Hin- und Rückreaktion weiterhin ab, jedoch mit identischen Geschwindigkeiten

## Massenwirkungsgesetz

eine sehr wichtige Anwendung ist die Herleitung des „**Massenwirkungsgesetzes**“

bei einer allgemeinen Reaktion



ist das Gleichgewicht erreicht, wenn kein Potenzialgefälle mehr besteht, also der Antrieb  $\mathcal{A}$  verschwindet

$$\mathcal{A} = \overset{\circ}{\mathcal{A}} + RT \ln \frac{c_r(B) \cdot c_r(B') \cdot \dots}{c_r(D) \cdot c_r(D') \cdot \dots} = 0$$

bzw.

$$\overset{\circ}{\mathcal{A}} = -RT \ln \frac{c_r(B) \cdot c_r(B') \cdot \dots}{c_r(D) \cdot c_r(D') \cdot \dots} = RT \ln \frac{c_r(D) \cdot c_r(D') \cdot \dots}{c_r(B) \cdot c_r(B') \cdot \dots}$$

Umformung:

$$\left( \frac{c_r(D) \cdot c_r(D') \cdot \dots}{c_r(B) \cdot c_r(B') \cdot \dots} \right)_{\text{Gl}} = \exp \frac{\overset{\circ}{\mathcal{A}}}{RT} = \overset{\circ}{\mathcal{K}}$$

**Gleichgewichtszahl**

## Massenwirkungsgesetz

für die allgemeine Reaktion zwischen lauter gelösten Stoffen



erhalten wir ganz entsprechend

$$\overset{\circ}{\mathcal{K}} = \left( \frac{c_r(D)^{v_D} \cdot c_r(D')^{v_{D'}} \cdot \dots}{c_r(B)^{|v_B|} \cdot c_r(B')^{|v_{B'}|} \cdot \dots} \right)_{\text{GI}}$$

herkömmlich relative Konzentrationen  $c_r$  durch  $c/c^\ominus$  ersetzt und feste Bezugsgröße  $c^\ominus$  mit Gleichgewichtszahl  $\overset{\circ}{\mathcal{K}}$  zu neuer *Gleichgewichts-“konstanten“*  $\overset{\circ}{K}$  zusammengefasst:

$$\overset{\circ}{K} = \overset{\circ}{K}_c = \left( \frac{c(D)^{v_D} \cdot c(D')^{v_{D'}} \cdot \dots}{c(B)^{|v_B|} \cdot c(B')^{|v_{B'}|} \cdot \dots} \right)_{\text{GI}}$$

Zusammenhang zwischen  $\overset{\circ}{\mathcal{K}}$  und  $\overset{\circ}{K}$  über „*Dimensionsfaktor*“  $\kappa$ :

$$\boxed{\overset{\circ}{K} = \kappa \overset{\circ}{\mathcal{K}}}, \quad \text{wobei} \quad \kappa = (c^\ominus)^{v_c} \quad \text{mit} \quad v_c = v_B + v_{B'} + \dots + v_D + v_{D'} + \dots$$

## Massenwirkungsgesetz

während  $\overset{\circ}{K}$  immer eine Zahl ist, hat die herkömmliche Konstante  $\overset{\circ}{K}$  die Einheit  $(\text{mol m}^{-3})^{v_c}$

Anwendungsbeispiel: *Dissoziation* der Essigsäure in Wasser



$$\mu^\ominus/\text{kG} \quad (-396,46) \quad 0 \quad (-369,31) \quad \Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = -27,15 \text{ kG}$$

Gleichgewichtszahl ergibt sich zu

$$\overset{\circ}{K} = \exp \frac{\overset{\circ}{\mathcal{A}}}{RT} = 1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{c_r(\text{H}^+) \cdot c_r(\text{Ac}^-)}{c_r(\text{HAc})}$$

herkömmliche Gleichgewichtskonstante hingegen zu

$$\overset{\circ}{K} = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ kmol m}^{-3} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

wegen  $v_c = -1 + 1 + 1 = +1$

## Lage des Gleichgewichts

Größenordnung der gemäß der Beziehung

$$\overset{\circ}{\mathcal{A}} = RT \ln \overset{\circ}{\mathcal{K}}$$

eindeutig durch  $\overset{\circ}{\mathcal{A}}$  festgelegten Gleichgewichtszahl gern benutztes Maß für Ablauf einer Reaktion

$\overset{\circ}{\mathcal{A}}$  stark positiv  $\Rightarrow \overset{\circ}{\mathcal{K}} \gg 1$ , d.h., Endprodukte dominieren in Gleichgewichtszusammensetzung; wegen logarithmischen Zusammenhanges führen bereits relativ kleine Änderungen in  $\overset{\circ}{\mathcal{A}}$  zu beträchtlichen Verschiebungen der Lage des Gleichgewichts

$\overset{\circ}{\mathcal{A}}$  stark negativ  $\Rightarrow \overset{\circ}{\mathcal{K}} \ll 1$ , d.h., Ausgangsstoffe herrschen in Gleichgewichtszusammensetzung vor

$\overset{\circ}{\mathcal{A}} \approx 0 \Rightarrow \overset{\circ}{\mathcal{K}} \approx 1$ , d.h., Ausgangsstoffe und Endprodukte liegen in vergleichbaren Mengen vor

man beachte: in allen drei Fällen gilt  $\mathcal{A} = 0$ , da stets Gleichgewicht vorliegen soll!!!

## Bestimmung des chemischen Antriebs

mittels Gleichgewichtszahl bzw. herkömmlicher Gleichgewichtskonstanten kann Gleichgewichtszusammensetzung eines Gemisches, das sich durch freiwillige Umsetzung aus bestimmten Mengen der Ausgangsstoffe bildet, aber auch quantitativ angegeben werden

Gleichung

$$\overset{\circ}{A} = RT \ln \overset{\circ}{K}$$

kann umgekehrt auch genutzt werden, um Grundantrieb einer Reaktion experimentell zu bestimmen; dazu genügt es, aus im Gleichgewicht gemessenen Konzentrationen zunächst die Gleichgewichtszahl und daraus dann den Grundantrieb  $\overset{\circ}{A}$  zu berechnen

Problem: Reaktion kann so stark gehemmt sein, dass die bestimmten Gehalte nicht den Gleichgewichtswerten entsprechen, Hindernis durch Zusatz eines *Katalysators* überwindbar

## Spezielle Fassungen der Massenwirkungsglg.

statt  $c$  können wir auch beliebige andere Zusammensetzungsmaße einführen, sofern sie der Konzentration proportional sind

wenn man den **Druck** auf ein Gas erhöht, nimmt die Konzentration der Gasteilchen proportional dazu zu, weil sie jetzt auf ein engeres Volumen zusammengedrängt sind, d.h.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{p}{p_0}$$

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

für  $p, p_0 \ll 10p^\ominus$  *Massenwirkungsgleichung 2*

Verallgemeinerung: bei Gasmischungen erzeugt jede Komponente B, C, D, ... unabhängig von ihren Mischungspartnern *Partialdruck* oder *Teildruck*; Gesamtdruck  $p$  des Gasgemisches gleich Summe der Teildrücke aller vorhandenen Komponenten (**Gesetz von DALTON**):

$$p_{\text{ges}} = p_B + p_C + p_D + \dots$$

## Spezielle Fassungen der Massenwirkungsglg.

als Anfangswert für den Druck wählt man üblicherweise den *Normdruck*  $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ , obwohl das chemische Potenzial  $\mu$  dann schon etwas vom Wert abweicht, den die Massenwirkungsgleichung liefert  $\Rightarrow$  nicht wahrer  $\mu$ -Wert beim Normdruck eingesetzt, sondern etwas davon abweichender, fiktiver Wert, sog. *Grundwert*  $\overset{\circ}{\mu}$ , benutzt

$$\mu = \overset{\circ}{\mu} + RT \ln \frac{p}{p^\ominus} = \overset{\circ}{\mu} + RT \ln p_r \quad \text{für } p \ll p^\ominus \quad \text{Massenwirkungsglg. 2'}$$

$p_r$  relativer Druck; im Gegensatz dazu sind in Massenwirkungsgleichung 2 alle  $\mu$ -Werte real

Konzentrationsverhältnis  $c/c_0$  in der Massenwirkungsgleichung kann aber auch durch das Verhältnis der *Stoffmengenanteile*  $x/x_0$  ersetzt werden:

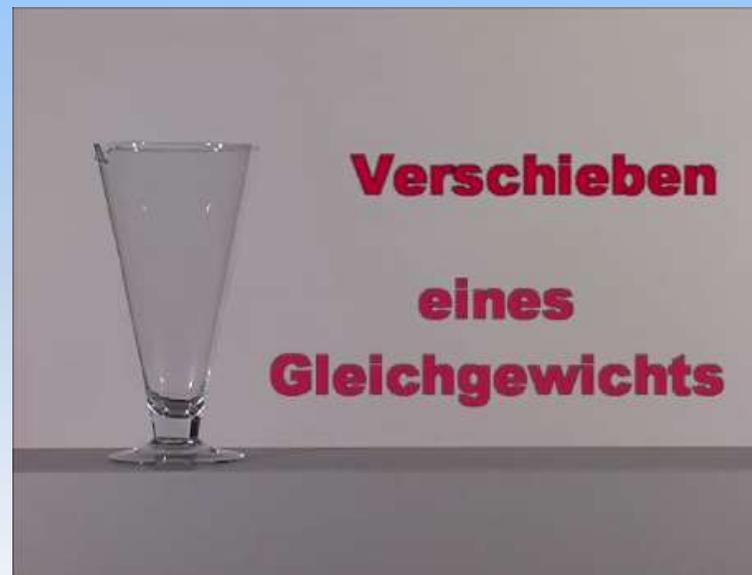
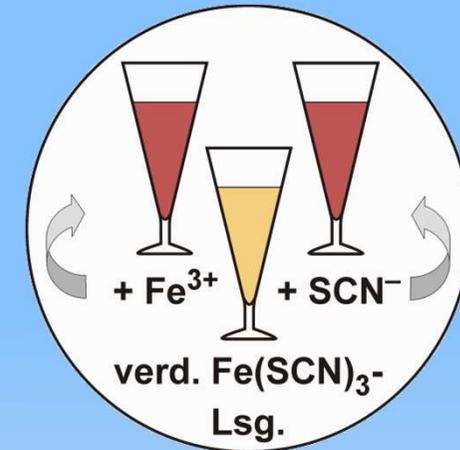
$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{x}{x_0} \quad \text{für } x, x_0 \ll 1 \quad \text{Massenwirkungsglg. 3}$$

## Fe<sup>3+</sup>-SCN<sup>-</sup>-Gleichgewicht

6.1

### Versuchsdurchführung:

Eine bernsteingelbe verdünnte Eisenthio-  
cyanat-Lösung wird alternativ mit Fe<sup>3+</sup>-  
oder SCN<sup>-</sup>-Lösung versetzt.



[https://www.job-stiftung.de/index.php?  
eiseniii-nitrat-ammoniumthiocyanat-gleichgewicht](https://www.job-stiftung.de/index.php?eiseniii-nitrat-ammoniumthiocyanat-gleichgewicht)

## Fe<sup>3+</sup>-SCN<sup>-</sup>-Gleichgewicht

6.1

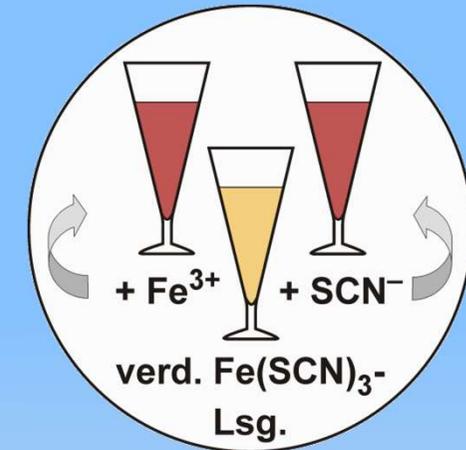


### Versuchsdurchführung:

Eine bernsteingelbe verdünnte Eisenthio-  
cyanat-Lösung wird alternativ mit Fe<sup>3+</sup>-  
oder SCN<sup>-</sup>-Lösung versetzt.

### Beobachtung:

Die Lösung färbt sich in beiden Fällen rot.



### Erklärung:

Das Gleichgewicht wird vereinfachend beschrieben durch



das MWG lautet: 
$$\overset{\circ}{K}_c = \frac{c([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3])}{c([\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}) \cdot c(\text{SCN}^-)^3}$$

Die Zugabe von Wasser zur Eisenthio-  
cyanatlösung verschiebt das  
Gleichgewicht auf die Eduktseite, von Fe<sup>3+</sup>-  
oder SCN<sup>-</sup>-Lösung zur  
verdünnten Lösung wieder auf die Produktseite.

## Homogene Gasgleichgewichte

für Gleichgewichte in einem Gasgemisch



wird zur Herleitung der Gleichgewichtszahl auf die Massenwirkungsgleichung 2' zurückgegriffen

$$\overset{\circ}{K}_p = \frac{p_r(D)^{v_D} \cdot p_r(D')^{v_{D'}} \cdot \dots}{p_r(B)^{|v_B|} \cdot p_r(B')^{|v_{B'}|} \cdot \dots}$$

zur Umrechnung in die herkömmliche Gleichgewichtskonstante muss wieder ein Dimensionsfaktor berücksichtigt werden:

$$\overset{\circ}{K}_p = \kappa \overset{\circ}{K}_p, \quad \text{wobei} \quad \kappa = (p^\ominus)^{v_p} \quad \text{mit} \quad v_p = v_B + v_{B'} + \dots + v_D + v_{D'} + \dots$$

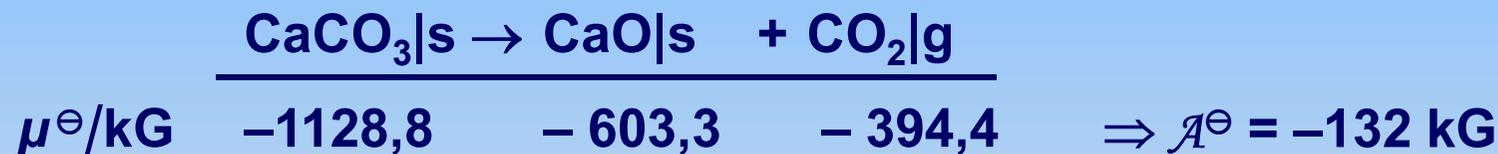
## Zersetzungsgleichgewichte

wir wollen uns nun **heterogenen Gleichgewichten** zuwenden, an denen Stoffe in unterschiedlichen Phasen beteiligt sind

zunächst heterogene Gasreaktionen unter Beteiligung fester Phasen

Beispiel: auch technisch wichtiges Kalkbrennen

bei Zersetzung von Calciumcarbonat in einem *geschlossenen* System



liegen zwei reine feste Phasen ( $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$ ) sowie eine Gasphase ( $\text{CO}_2$ ) im Gleichgewicht vor, für Gas Kohlendioxid findet Massenwirkungsgleichung 2' Anwendung

doch wie können wir reine Feststoffe (oder auch reine Flüssigkeiten) B berücksichtigen?

für diese Stoffe entfällt  $RT \ln c_r(\text{B})$ , d.h., es gilt  $\mu(\text{B}) = \overset{\circ}{\mu}(\text{B}) \Rightarrow$  reiner Feststoff erscheint nicht im Massenwirkungsgesetz

## Zersetzungsgleichgewichte

Gleichgewichtszahl für die Carbonatzersetzung ergibt sich zu

$$\overset{\circ}{K}_p = p_r(\text{CO}_2) \quad \text{mit} \quad \mathcal{K}_p^\ominus = 1,1 \cdot 10^{-23} \quad \text{bei 298 K}$$

für herkömmliche Gleichgewichtskonstante erhält man

$$\overset{\circ}{K}_p = p(\text{CO}_2) \quad \text{mit} \quad \overset{\circ}{K}_p = 1,1 \cdot 10^{-23} \cdot 100 \text{ kPa} = 1,1 \cdot 10^{-21} \text{ kPa}$$

Gleichgewichtskonstante identisch mit *Zersetzungsdruck*, d.h. CO<sub>2</sub>-Druck im Gleichgewicht; dieser also unabhängig von Stoffmengen der festen Substanzen

erhitzt man Calciumcarbonat jedoch in einem *offenen* System, z. B. im Kalkbrennofen, entweicht das Gas in Umgebung, Gleichgewicht wird nicht erreicht  
 ⇒ gesamtes Carbonat zersetzt sich

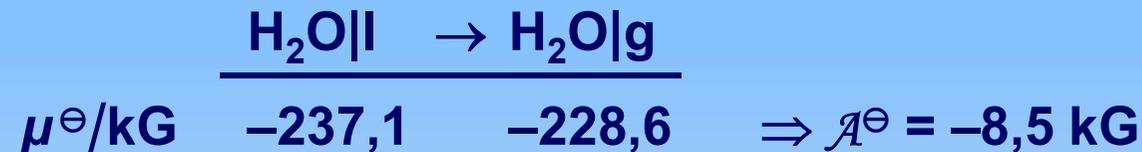


## Phasenumwandlung



Vorgehensweise auch auf Umwandlungen mit Wechsel des Aggregatzustandes anwendbar

Beispiel: Verdampfen von Wasser



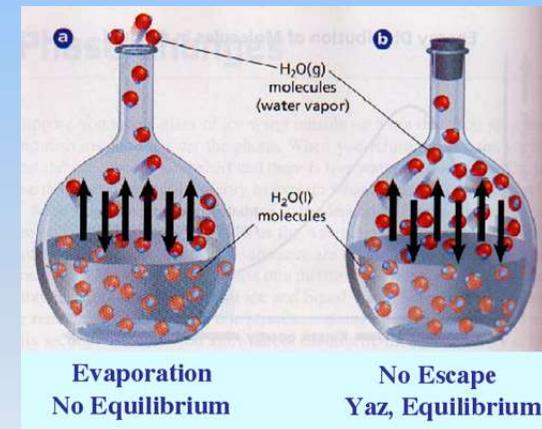
Gleichgewichtszahl für Gleichgewicht zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf in einem *geschlossenen* System:

$$\overset{\circ}{K}_p = p_r(\text{H}_2\text{O}|g) \quad \text{mit} \quad \overset{\circ}{K}_p = 3,24 \cdot 10^{-2} \quad \text{bei} \quad 298 \text{ K}$$

herkömmliche Gleichgewichtskonstante:

$$\overset{\circ}{K}_p = p(\text{H}_2\text{O}|g) = p_{lg}(\text{H}_2\text{O})$$

Gleichgewichtskonstante gibt (*Sättigungs-*)*Dampfdruck* des Wassers an, d.h. Druck des Wasserdampfes im Gleichgewicht mit Flüssigkeit bei betrachteter Temperatur (auch *gesättigter Dampf* oder *Sattdampf*)



## Löslichkeit ionischer Feststoffe

jeder Stoff beginnt sich aufzulösen, wenn er von Flüssigkeit umspült wird, da sein Potenzial  $\mu$  im reinen Lösemittel äußerst niedrig ist (für  $c \rightarrow 0$  strebt  $\mu \rightarrow -\infty$ ),  $\mu$  steigt jedoch mit zunehmender Auflösung und damit Konzentration rasch an, Vorgang kommt zum Stillstand, wenn das Potenzial in der Lösung dem des Festkörpers die Waage hält, d.h. Gleichgewicht herrscht  $\Rightarrow$  *gesättigte Lösung*



dissoziiert Stoff beim Lösen wie beispielsweise Salz im Wasser



müssen Dissoziationsprodukte gemeinsam „Umbildungstrieb“  $\mu(AB)$  des Salzes AB auffangen:

$$\mu(AB) = \mu(A^+) + \mu(B^-)$$

## Löslichkeit ionischer Feststoffe

Massenwirkungsgesetz für Lösungsvorgang, hier Übergang vom festen in gelösten Zustand,  $s \rightarrow d$ , lautet, solange ein Bodenkörper von AB vorhanden ist:

$$\overset{\circ}{K}_{sd} = c_r(A^+) \cdot c_r(B^-) \quad \text{mit}$$

$$\overset{\circ}{K}_{sd} = \exp \frac{\overset{\circ}{A}_{sd}}{RT} = \exp \frac{\overset{\circ}{\mu}(AB) - \overset{\circ}{\mu}(A^+) - \overset{\circ}{\mu}(B^-)}{RT}$$

$\Rightarrow$  unter gegebenen Bedingungen Produkt der relativen Konzentrationen der Ionen in gesättigter Lösung konstant; in der Chemie wird daher  $\overset{\circ}{K}_{sd}$  gewöhnlich als *Löslichkeitsprodukt*  $\overset{\circ}{K}_L$  bezeichnet

wird nun der Gehalt eines der Ionen erhöht, z.B.  $c(A^+)$ , dann muss der des zweiten  $c(B^-)$  entsprechend sinken, um das Gleichgewicht zu erhalten, d.h., es scheidet sich zwangsläufig der Stoff AB aus der Lösung aus

## Löslichkeitsprodukt

6.2

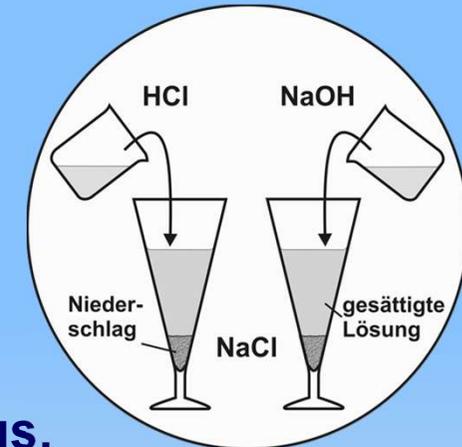


### Versuchsdurchführung:

Eine gesättigte Kochsalzlösung wird alternativ mit Salzsäure und mit Natronlauge versetzt.

### Beobachtung:

Beide Male fällt ein weißer Niederschlag aus.



### Erklärung:

Das heterogene Gleichgewicht wird beschrieben durch



Aus der Gleichgewichtszahl bei Zimmertemperatur von 37,8 ergibt sich für die Konzentration  $c_{\text{sd}}$  der gesättigten Lösung:

$$c_{\text{sd}} = c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c^\ominus \sqrt{K_{\text{sd}}^\ominus} \approx 6,1 \text{ kmol m}^{-3}$$

Sowohl bei Zugabe von  $\text{Na}^+$ -Ionen als auch von  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu der gesättigten Kochsalzlösung erfolgt eine  $\text{NaCl}$ -Fällung.

## Löslichkeit ionischer Feststoffe

Zusatz von Verbindungen, die eine gemeinsame Ionenart mit dem betrachteten Salz aufweisen, beeinflusst also dessen Löslichkeit  
 zerfällt ein Stoff nicht nur in zwei, sondern in mehrere Ionen, dann erscheinen im Massenwirkungsgesetz auf der rechter Seite entsprechend viele Faktoren

Beispiel: schwerlösliches Blei(II)-iodid



Massenwirkungsgesetz für betrachtetes Lösungsgleichgewicht lautet:

$$\overset{\circ}{K}_{\text{sd}} = c_r(\text{Pb}^{2+}) \cdot c_r(\text{I}^{-})^2$$

während im Fall von leichtlöslichen Salzen aufgrund der starken Ion-Ion-Wechselwirkung in konzentrierteren Elektrolytlösungen nur recht grobe Angaben möglich sind, insbesondere bei Beteiligung mehrwertiger Ionen, können im Fall von schwerlöslichen Verbindungen durchaus auch quantitative Abschätzungen vorgenommen werden

## Löslichkeit von Gasen

Gas B mit Flüssigkeit (oder Feststoff) in Berührung gebracht

⇒ es diffundiert so lange hinein, bis chemisches Potenzial des Gases im Innern ebenso hoch ist wie außen, Potenzial von B in der Lösung wird durch Massenwirkungsgleichung 1', das in der Gasphase hingegen durch Massenwirkungsgleichung 2' beschrieben

 Gleichgewichtszahl  $\overset{\circ}{K}_{g \rightarrow d}$  oder kurz  $\overset{\circ}{K}_{gd}$

$$\overset{\circ}{K}_{gd} = \frac{c_r(B)}{p_r(B)}$$

$\overset{\circ}{K}$  entspricht hier weder  $\overset{\circ}{K}_c$  noch  $\overset{\circ}{K}_p$ , sondern stellt eine „gemischte“ Größe  $\overset{\circ}{K}_{pc}$  dar

wie Massenwirkungsgleichungen selbst, gilt auch diese Gleichung nur, solange die Konzentration  $c$  in der Lösung und der Druck  $p$  außen gering sind

## Löslichkeit von Gasen

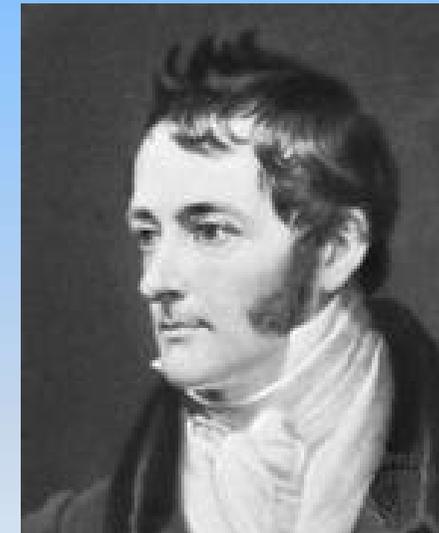
herkömmliche Schreibweise:

$$\overset{\circ}{K}_{\text{gd}} = \frac{c(\text{B})}{p(\text{B})}$$

Zusammenhang bereits 1803 von dem englischen Chemiker William HENRY empirisch gefunden:

Die Löslichkeit eines Gases bei konstanter Temperatur ist seinem Partialdruck über der Lösung proportional (*HENRYsches Gesetz*).

daher wird  $\overset{\circ}{K}_{\text{gd}}$  auch als *HENRY-Konstante*  $\overset{\circ}{K}_{\text{H}}$  bezeichnet



## Löslichkeit von Gasen

Beispiel: Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser



$$\mu^\ominus/\text{kG} \quad 0 \quad +16,4 \quad \Rightarrow \mathcal{A}^\ominus = -16,4 \text{ kG}$$

Gleichgewichtszahl bei Zimmertemperatur:

$$\mathcal{K}_{\text{gd}}^\ominus = \frac{c_r(\text{O}_2)}{p_r(\text{O}_2)} = 1,3 \cdot 10^{-3}$$

herkömmliche Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{gd}}^\ominus = \frac{c(\text{O}_2)}{p(\text{O}_2)} = \mathcal{K}_{\text{gd}}^\ominus \cdot \frac{1 \text{ kmol m}^{-3}}{100 \text{ kPa}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$$

Partialdruck von  $\text{O}_2$  in Luft beträgt etwa 20 kPa; für die  $\text{O}_2$ -Konzentration in luftgesättigtem Wasser bei 298 K erhalten wir damit

$$c(\text{O}_2) = K_{\text{gd}}^\ominus \cdot p(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \cdot 20 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 0,26 \text{ mol m}^{-3}$$

⇒ Abschätzung der für biologische Prozesse wichtigen Konzentration an  $\text{O}_2$  in Gewässern



## „Babyflaschenexperiment“

### Versuchsdurchführung:

Die Babyflasche wird mit Sprudelwasser gefüllt, mit einem Gummisauger (ohne Loch) verschlossen und geschüttelt.

### Beobachtung:

Der Gummisauger dehnt sich stark aus.



### Erklärung:

Sprudelwasser in einer ungeöffneten Flasche enthält unter Überdruck hineingepresstes Kohlendioxid. Öffnet man die Flasche, so sprudelt das Gas wieder heraus. Füllt man das Sprudelwasser jedoch in die Babyflasche und verschließt diese, so stellt sich ein neuer Gleichgewichtsdruck ein. Dieser Druck ist groß genug, um den Gummisauger „aufzublasen“.

## Verteilungsgleichgewichte

theoretisch ähnlich: System aus zwei praktisch nicht mischbaren Flüssigkeiten wie Wasser/Ether; Zusatz eines dritten Stoffes B, z.B. Iod, der in beiden flüssigen Phasen (') und ('') löslich ist  
 Substanz B verteilt sich zwischen diesen Phasen, bis ihr chemisches Potenzial in beiden gleich geworden ist

⇒ Gleichgewichtszahl  $\overset{\circ}{K}_{d \rightarrow d}$  oder kurz  $\overset{\circ}{K}_{dd}$ :

$$\overset{\circ}{K}_{dd} = \frac{c_r(\text{B})''}{c_r(\text{B})'} \quad \text{mit} \quad \overset{\circ}{K}_{dd} = \exp \frac{\overset{\circ}{A}}{RT} = \exp \frac{\overset{\circ}{\mu}(\text{B})' - \overset{\circ}{\mu}(\text{B})''}{RT}$$

herkömmliche Schreibweise:  $\overset{\circ}{K}_{dd} = \frac{c(\text{B})''}{c(\text{B})'}$

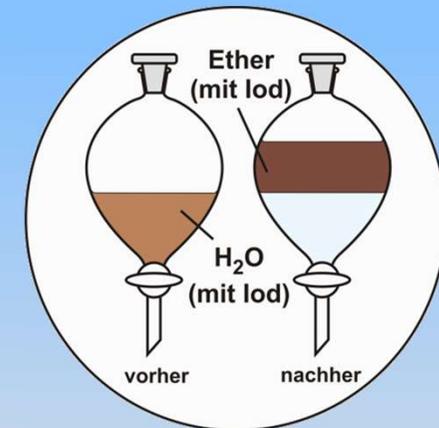
Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen des gelösten Stoffes in zwei flüssigen Phasen ist für geringe Gehalte eine (temperaturabhängige) „Konstante“ (*NERNSTscher Verteilungssatz*).

Konstante  $\overset{\circ}{K}_{dd}$  auch *NERNSTscher Verteilungskoeffizient*  $\overset{\circ}{K}_N$  genannt

## Verteilungsgleichgewichte

Verteilungsgleichgewichte spielen bei der Trennung von Stoffgemischen mittels *Extraktion* eine große Rolle, z.B. „Ausschütteln“ eines Stoffes aus seiner Lösung mit Hilfe eines weiteren Lösemittels, in dem er weitaus besser löslich ist

Beispiel: Iod kann durch mehrmaliges Extrahieren mit Ether, aber auch mit Cyclohexan usw., fast vollständig aus Wasser entfernt werden (vgl. Versuch 4.3)



## Verteilungschromatographie



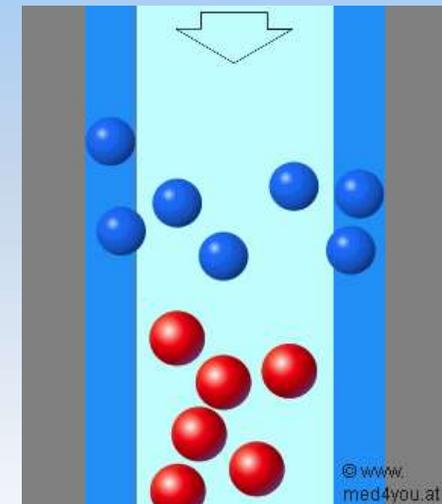
[https://www.youtube.com/watch?v=OuR2uM\\_Osos](https://www.youtube.com/watch?v=OuR2uM_Osos)

auf dem gleichem Prinzip beruht die *Verteilungschromatographie*  
**stationäre Phase:** Lösemittel in Poren eines festen Trägermaterials (z. B. Papier, feinkörniges Kieselgel usw.), an diesem fließt zweites Lösemittel mit zu trennendem Stoffgemisch als *mobile Phase* vorbei (*Lauf- oder Fließmittel*)

je besser die Substanz in der stationären Phase löslich ist, desto länger wird sie sich darin aufhalten und desto stärker wird sich ihre Bewegung entlang dieser Phase verlangsamen



**Auftrennung des Stoffgemisches**



## Einfluss der Temperatur

bisher betrachtete Gleichgewichtszahlen (und -konstanten) gelten für bestimmte Bedingungen, meist Normbedingungen (298 K und 100 kPa), zur Bestimmung des  $\overset{\circ}{K}$ -Wertes bei beliebiger Temperatur neben  $RT$ -Glieder Temperaturabhängigkeit des Antriebs  $\mathcal{A}$  zu beachten

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \alpha(T - T_0)$$



Gleichgewichtszahl bei beliebiger Temperatur  $T$ :

$$\overset{\circ}{K}(T) = \exp \frac{\overset{\circ}{\mathcal{A}} + \alpha(T - T_0)}{RT}$$

bei Temperaturerhöhung ( $\Delta T > 0$ ) kann  $\overset{\circ}{K}(T)$  verglichen mit Ausgangswert  $\overset{\circ}{K}(T_0)$  je nach reaktionstypischen Werten für  $\overset{\circ}{\mathcal{A}}$  und  $\alpha$  für manche Reaktionen zu-, für andere abnehmen; im ersten Fall verschiebt sich die Gleichgewichtszusammensetzung zugunsten der Produkte, im zweiten Fall zugunsten der Ausgangsstoffe, d.h. über Wahl der Temperatur kann Gleichgewichtskonstante beeinflusst werden