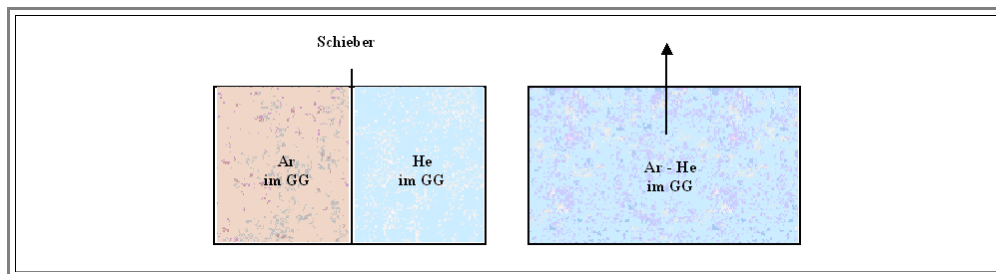


# Das Optimum ist oft ein Gleichgewicht, selten ein Extrem.

## 5.1.3 Chemisches Gleichgewicht

### Beobachtung

- Wir müssen jetzt ein System von *verschiedenen* Teilchen betrachten, mindestens 2 Sorten, die *irgendwie* in *Beziehung* zueinander stehen. Es müssen nicht Atome oder Moleküle sein - man kann auch Elektronen, Photonen oder andere Elementarteilchen betrachten, und sogar sehr abstrakte "Quasiteilchen" wie zum Beispiel *Phononen*, den "Quanten" der Gitterschwingungen, denen wir später noch begegnen werden.
- In diesem "*irgendwie*" - und das ist wichtig - steckt viel mehr als das was man normalerweise mit chemischen Reaktionen assoziiert. Es geht nicht nur darum, daß sich Moleküle bilden oder auflösen, d.h. Teilchen miteinander reagieren (die "normale" Chemie), sondern daß beliebige Teilchen in ihrem Verhalten nicht unabhängig voneinander sind. Ein "nichtchemisches" Beispiel dazu:
  - Das "**Mischen**" zweier *nicht* miteinander reagierender Gase (z.B. **He** und **Ar**), z.B indem man aus getrennten aber verbundenen Behältern, in denen sie bei identischem Druck und Temperatur in perfektem stabilem Gleichgewicht sind, einen "Schieber" herauszieht wie unten dargestellt.
  - Dabei findet *keine* chemische Reaktion statt, da **Ar** und **He** als Edelgase nicht mit anderen Stoffen reagiert.



- Falls es nur mechanisches und thermisches Gleichgewicht gäbe, müßte jetzt gar nicht passieren. Wir haben aber noch kein chemisches Gleichgewicht, obwohl gar keine chemische Reaktion stattfinden wird
- "*Chemisches*" Gleichgewicht ist aber trotzdem definiert:
  - Es ist erreicht, wenn die zwei verschiedenen Teilchen (**He** und **Ar** Atome) *komplett durchmischt* sind, d.h. sich die Teilchenzahlen pro Volumenelement - und das ist die Teilchenkonzentration - in jedem Volumenelement des Behälters (im Mittel) nicht mehr ändern.
  - Dazu müssen sich aber die am Anfang vorliegenden Teilchenzahlen oder Konzentrationen ändern - bis sie überall denselben *konstanten* Wert haben.
  - Die "Beziehung" zwischen den Teilchen besteht dabei lediglich aus den Stößen zwischen den Teilchen, durch die aber Impuls und Energie übertragen werden. Mechanisches und thermisches **GG** alleine verlangen *keine* komplette Durchmischung!
- Ein weiteres Beispiel für chemisches Gleichgewicht *ganz ohne Chemie*:
  - Das Gleichgewicht zwischen den *Elektronen* die sich in Halbleiterkristallen von ihrem Atom gelöst haben und im Kristallgitter jetzt frei beweglich sind und den "*Löchern*", den unbesetzten Plätzen, die sie zurückgelassen haben und die ebenfalls frei beweglich sind (das Atom mit dem Loch holt sich ein Elektron vom Nachbarn, der dann das Loch hat, usw.) ist die Grundlage der gesamten Halbleitertechnologie.
  - Auch diese "Teilchen" stehen in *Beziehung* zueinander: Sie entstehen gemeinsam und können sich gegenseitig vernichten. Im Gleichgewicht ändert sich die jeweilige Zahl bzw. Konzentration nicht mehr. Auch das ist ein "*chemisches*" Gleichgewicht.
- Wer also Probleme mit dem Ausdruck "*chemisches*" **GG** hat, soll sich das einfach immer mit "**Teilchenzahl - GG**" übersetzen, dann ist die Bedeutung klar. Aber jetzt zunächst ein Beispiel, das noch "echte" (physikalische) Chemie enthält.
  - Betrachten wir das vertraute Verhalten von Salz (**NaCl**) in Wasser (**H<sub>2</sub>O**). Versetzen wir uns in die Lage eines **Na<sup>+</sup>** - Ions, das auf der Oberfläche eines **NaCl** - Kriställchens sitzt und damit direkten Kontakt zu den **H<sub>2</sub>O** Molekülen hat.
  - Wir sind im mechanischen Gleichgewicht (das Kriställchen liegt am Glasboden) *und* im thermischen Gleichgewicht (die Temperatur des Kriställchens ist gleich der des Wassers). Wenn das schon das "globale" Gleichgewicht wäre, dürfte jetzt nichts mehr passieren.
  - Es passiert aber noch was: Das Salz *löst sich auf*, "wir" gehen in Lösung. Wenn wir nicht zu viele Kriställchen sind (es ist nicht zu stark gesalzen), verschwinden wir vollständig (die Salzkristalle lösen sich ganz auf); wenn viel Salz ins Wasser gestreut wurde, verschwindet nur ein Teil.
- Im allgemeinsten Fall haben wir als **Na<sup>+</sup>** Ion im Kristall also zwei Optionen:

1. Wir bleiben Teil des Kristalls.

2. Wir "gehen in Lösung", d.h. wir lösen uns aus dem Kriställchen und "verschwinden" als  $\text{Na}^+$  Ion in der Flüssigkeit.

Haben wir den letzteren Weg gewählt, d.h. sind wir jetzt im Wasser gelöst, haben wir wiederum zwei Optionen:

1. Wir bleiben im Wasser.

2. Wir scheiden uns auf der Oberfläche eines noch vorhanden Kristalls ab und werden wieder Teil eines  $\text{NaCl}$  Kristalls.

Offenbar ist das System *nicht* im chemischen Gleichgewicht, solange sich - netto, d.h. *im Mittel* - noch  $\text{NaCl}$  auflöst oder bildet. Anders herum betrachtet, liegt **GG** dann vor, wenn es "uns" egal ist, ob wir im Wasser gelöst sind oder noch zum Kristall gehören, denn dann werden *im Mittel* genausoviel  $\text{Na}^+$  Ionen in Lösung gehen wie sich wieder abscheiden - die mittlere Zahl der Teilchen, also der gelösten Ionen und der im Kristall gebunden Ionen bleibt konstant.

Wer Probleme mit dem Bildungsprozeß hat, dem Umkehrvorgang der Auflösung, soll nur kurz daran denken, was geschieht, wenn ein Glas mit Salzwasser verdunstet. Wasser verschwindet, die Konzentration an  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  im Restwasser steigt.

Sobald die zum chemischen Gleichgewicht gehörende *Gleichgewichtskonzentration* - wir nennen sie **Löslichkeit** - für Salz überschritten wird (anders ausgedrückt: Das Restwasser mit  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  **übersättigt** ist), bilden sich Salzkristalle. Es wird genau soviel  $\text{NaCl}$  *ausgeschieden*, bis wieder die **GG** Konzentration erreicht ist.

Bei Zucker im Wasser, oder Weinstein im Wein oder ....., ist das ganz genau so - *wir haben eine Methode zur Kristallzucht entdeckt*.

Chemisches Gleichgewicht liegt also vor, wenn sich bei den Teilchenzahlen pro Volumen (also der Konzentration) - *im Mittel* - nichts mehr ändert, d.h. *gar nichts mehr passiert*.

Es ist so wichtig sich klar zu machen, daß diese Bedingung auf *zwei* Arten erfüllt werden kann, dass wir das in ein Kästchen schreiben:

**1. Statisches Gleichgewicht:** Die Teilchenzahlen ändern sich nie mehr.  
**2. Dynamisches Gleichgewicht:** Die *Rate* mit der eine Teilchensorte *verschwindet* ist genau so groß wie die Rate, mit der sie *gebildet* wird - immer im Mittel, natürlich.

Das ist exakt wie beim Bankkonto: Chemisches Gleichgewicht bezüglich der Teilchenzahl (mit € als Teilchen) liegt vor, wenn sich der Kontostand nicht mehr ändert. Das kann geschehen indem sich entweder die Zahl der € auf dem Konto nie mehr ändert, oder (im zeitlichen Mittel), genauso viel eingezahlt wie abgeboben wird.

Das Beispiel mit dem Kontostand macht ganz klar, daß die beiden Fälle zwar zum selbem Kontostand führen, aber überhaupt nicht identisch sind!

Ein Glas Wasser mit einer undefinierten Menge an Zucker, die sich vollständig aufgelöst hat, ist also i.a. *nicht* im globalen chemischen **GG**; denn hätte man mehr Zucker hinzugefügt, hätte sich ja noch mehr aufgelöst - die Zuckerteilchenzahl im Wasser hat also noch nicht den **GG** - oder Löslichkeitswert.

Erst wenn sich durch Verdunsten oder Einkochen die Konzentration der Zuckermoleküle erhöht hat (weil weniger Wasser da ist), wird irgendwann der **GG** - Wert erreicht. Bei weiterer Verdunstung beginnt jetzt die Bildung eines Zuckerkristalls.

Zwischen der festen Phase und der gelösten Phase des Zuckers kann sich jetzt immer ein **GG** einstellen, die jeweiligen Konzentrationen ändern sich nicht mehr.

## Verallgemeinerung

Wir wollen diese Erkenntnisse jetzt umsetzen um ein bißchen quantitativer werden zu können. Dazu machen wir einen ungeheuer wichtigen Abstraktionsschritt und *formulieren ein Postulat*: In Analogie zum mechanischen **GG** verlangen wir:

Es muß eine *Funktion F* geben, die außer von der Temperatur, dem Druck (und evtl. noch anderen Parametern) *auch* von der Teilchenzahl abhängt, d.h.  $F = F(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots)$ , und die im *chemischen Gleichgewicht* bezüglich der Teilchenzahlen  $n_i$  ein *energetisches* Minimum hat. Damit muß *F* die Eigenschaften eines **Potentials** haben.

Zur *Gleichgewichtskonzentration* eines Teilchens gehört dann notwendigerweise folgende Eigenschaft dieser Funktion *F*:

$$\Delta F = \frac{\partial F}{\partial n_1} \cdot \Delta n_1 + \frac{\partial F}{\partial n_2} \cdot \Delta n_2 + \frac{\partial F}{\partial n_3} \cdot \Delta n_3 + \dots + \frac{\partial F}{\partial T} = 0$$

- Im "..."-Bereich steht vielleicht noch  $(\partial F / \partial p) \cdot \Delta p$  und entsprechende Glieder für andere Parameter, die das System beschreiben. Allerdings muss man ein bisschen aufpassen: Die Parameter oder **Zustandsvariablen**, die einem zur Systembeschreibung auf Anhieb so einfallen, sind nicht unbedingt immer unabhängig. Beispielsweise könnte es ja sein, dass der Druck in einem System festliegt, wenn die Temperatur und alle Teilchenkonzentrationen gegeben sind. Dann wäre der Druck nicht mehr eine **Zustandsvariable** von **F**.

▶  $\Delta F$  ist natürlich nichts anderes als das **totale Differential** der Funktion  $F(\mathbf{x}_i)$ . Das **totale Differential** von **F** im Gleichgewicht ist also **Null**. Dies bedeutet, daß es egal ist, von welcher Teilchensorte man eine infinitesimale Menge hinzufügt oder weg nimmt - man kann keine Energie gewinnen, egal welche Teilchensorte (differentiell) geändert wird.

- Der Zusammenhang zwischen **allgemeinen Potentialen** der Thermodynamik und **totalen Differentialen** der Mathematik ist fundamental, aber subtil. Hier ist das nicht so wichtig, mehr dazu findet sich in einem [speziellen Modul](#) (im [Hyperskript "Defekte"](#)).

▶ Man kann das alles postulieren und fordern, aber es nützt **noch** nichts: Leider wissen wir noch nicht, wie dieses **Potential F** beschaffen ist; wie es definiert sein muß, damit die obige Aussage immer stimmt - im Gegensatz zum mechanischen oder elektrostatischen Potential. Wir werden uns damit im nächsten Kapitel ausführlich beschäftigen.

▶ **Eine Bemerkung noch zur größeren Klarheit der Bezeichnungen:** Wir haben vermieden, die postulierte Potentialfunktion **F** **chemisches Potential** zu nennen, obwohl das eigentlich naheliegend wäre. Das hat zwei Gründe:

1. Unser postuliertes Potential **F** ist nicht **nur** für chemisches Gleichgewicht nutzbar, sondern für **alle** Gleichgewichte, und
2. Wird der Begriff "**chemisches Potential**" bereits für **andere Funktionen** verwendet (nämlich für die partiellen Ableitungen der Potentialfunktion **F** nach den Teilchenzahlen). Mehr dazu in einem [eigenen Modul](#) (im [Hyperskript "Defekte"](#)). Hier halten wir nur fest:

Die partiellen Ableitungen der Potentialfunktion  $\partial F(\mathbf{n}_i, \dots) / \partial n_i$  nach der Teilchenzahl (oder -dichte) des Teilchens Nummer **i** heißt das **chemische Potential  $\mu_i$**  des Teilchens Nummer **i**.

Die Dimension des chemischen Potentials  $\mu$  ist  $[\mu] = eV$ ,  
d.h. das chemische Potential hat die Dimension einer Energie (oder Energiedichte).

- Das chemische Potential ist eine Schlüsselgröße der Materialwissenschaft (von der Chemie ganz zu schweigen). Allerdings wird es oft unter andern Namen "gehandelt" (z.B. als "**Fermienergie**").

▶ Chemisches Gleichgewicht ist **nicht** erreicht, solange sich Teilchenzahlen noch ändern, d.h. eine chemische Reaktion (im weitesten Sinne, wie [oben](#) erläutert) stattfindet.

- Dabei gibt es ebenfalls labile, indifferente und **insbesondere** metastabile Gleichgewichte, d.h. die zum Minimum unseres Potentials **F** führende Reaktion kann nur stattfinden, wenn das System etwas gestört wird, wenn von außen etwas Energie zugeführt wird. Gottseidank braucht es oft ziemlich heftige Störungen, oder Energiezufuhren, um das System aus dem **metastabilen** chemischen Gleichgewicht zum **stabilen** zu führen. Wir kennen das und sind sehr froh darüber:

- Man denke nur an Sprengstoff oder schlicht an das (Holz)haus, das erst in der abgebrannte Form - nach der Reaktion mit dem Sauerstoff - im chemischen Gleichgewicht wäre. Auch wenn wir uns selbst betrachten, sind wir nicht im chemischen Gleichgewicht - das ist erst erreicht, wenn wir Kompost geworden sind ("Erde zu Erde").

▶ Eine weitere Fallunterscheidung für das chemische **GG** wurde ebenfalls [schon angedeutet](#): Wir können **statische** und **dynamische Gleichgewichte** unterscheiden.

- Im **statischen Fall** würde sich überhaupt nichts mehr ändern - die Teilchen in Lösung bleiben in Lösung; die Teilchen im Kristall bleiben im Kristall.
- Im **dynamischen Fall** ändern sich die Zahlen beliebig, aber die "Bildungs- und Vernichtungsraten" sind (zumindest im Mittel) genau gleichgroß. Dann bleibt die Konzentration (im Mittel) ebenfalls konstant.

▶ Das **dynamische** Gleichgewicht ist ein fundamental wichtiges Konzept!

- Wer das zu abstrakt findet, sollte nochmal an sein **Girokonto** denken. Die Teilchenzahl (= Zahl der Eurostücke auf dem Konto) bleibt konstant, wenn sich **entweder** gar nichts mehr tut (keine Überweisungen und keine Abhebungen) **oder** wenn (im Mittel) gleich viel überwiesen wie abgehoben wird.

- Der Netto Geldstrom ist dann - immer im Mittel - Null, aber dabei ist **nichts** über die beiden Teil-Geldströme gesagt. Ein Kontostand von €550.- bleibt konstant, unabhängig davon ob nun im Mittel pro Zeiteinheit €10.- oder €1.000.000.- überwiesen **und** abgehoben werden.

▶ An dieser Stelle wollen wir aber nicht weiter klären, wie nun das zum chemischen Gleichgewicht gehörende Potential **F** genau definiert ist. Wir wissen jetzt aber, daß zum "globalen", d.h. allumfassenden Gleichgewicht, das simultane Vorliegen von mechanischem (+ evtl. elektrostatischem), thermischem und chemischen Gleichgewicht gehört.

▶ Dieses allumfassende Gleichgewicht heißt:

## Thermodynamisches Gleichgewicht

- Zu diesem Totalgleichgewicht gehört analog zu obigen Betrachtungen ein entsprechendes **thermodynamisches Potential** mit folgenden Eigenschaften:
- Es umfaßt all die mechanischen, elektrostatischen, "chemischen" und sonstigen Potentiale.
  - Es berücksichtigt, daß nach aller Erfahrung auch ein Maß an *Unordnung* zum Gleichgewicht gehört.
  - Seine *Ableitungen* nach **Zustandsvariablen** wie z.B. Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Teilchenzahlen oder Konzentrationen  $n$ , usw., sind im Gleichgewicht = *Null*.
- Im folgenden werden wir uns diesem *thermodynamischen Potential* widmen; es *postulieren* (für eine komplette Herleitung fehlen uns die Grundlagen und die Zeit), und dann damit arbeiten.
- Vorher werden wir aber noch einige "Hilfsgrößen" einführen, die wir brauchen um das Ziel zu erreichen.

### Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 5.1.3