

Kurzer Vorschlag für einen möglichen Unterrichtsgang zur Einführung des „chemischen Gleichgewichts“ in der Sekundarstufe II nach dem Konzept „Chemie fürs Leben“

Vorbemerkung

Bei den Schülerinnen und Schülern sind vor dem Unterricht zum Thema „chemisches Gleichgewicht“ einige Fehlvorstellungen zu konstatieren, die es auf jeden Fall im Blick zu haben und auch zu thematisieren gilt.

- Aufgrund von Alltagserfahrungen wird ein „Gleichgewicht“ meistens mit einem „ausgeglichenen Zustand“ verknüpft, also in der Mitte gesehen. Das ist bei einem chemischen Gleichgewicht äußerst selten der Fall.
- Etwa die Hälfte der Schülerinnen und Schüler nimmt zudem an, dass der Gleichgewichtszustand statisch ist, das heißt, wie bei einer Waage, wenn man den Gleichgewichtszustand erreicht hat, bewegt sich nichts mehr.
- In Bezug auf ein chemisches Gleichgewicht bedeutet das, dass dann auch keine Reaktion mehr stattfindet [1, 2].

Wenn tatsächlich angenommen wird, dass auch im Gleichgewichtszustand Hin- und Rückreaktion ablaufen, dann nicht gleichzeitig. Bevor die Rückreaktion einsetzt, ist die Hinreaktion komplett abgelaufen [3], Hin- und Rückreaktion werden häufig auch räumlich getrennt voneinander betrachtet.

Wenn es anschließend um Möglichkeiten zur Beeinflussung eines Gleichgewichts geht, also letztlich um das Prinzip von Le Chatelier, trifft man häufiger auf die Vorstellung, dass die Konzentrationserhöhung eines Reaktionsteilnehmers das Gleichgewicht zugunsten des zugefügten Stoffs verschiebt. Es wird dabei nur der Zustand nach der Störung und nicht der nach der Neueinstellung des Gleichgewichts betrachtet.

In die Vorstellung der „Mitte“ eines Gleichgewichts passt auch die, dass die Zugabe gleicher Mengen an Edukten und Produkten keine Auswirkungen auf den Gleichgewichtszustand hat.

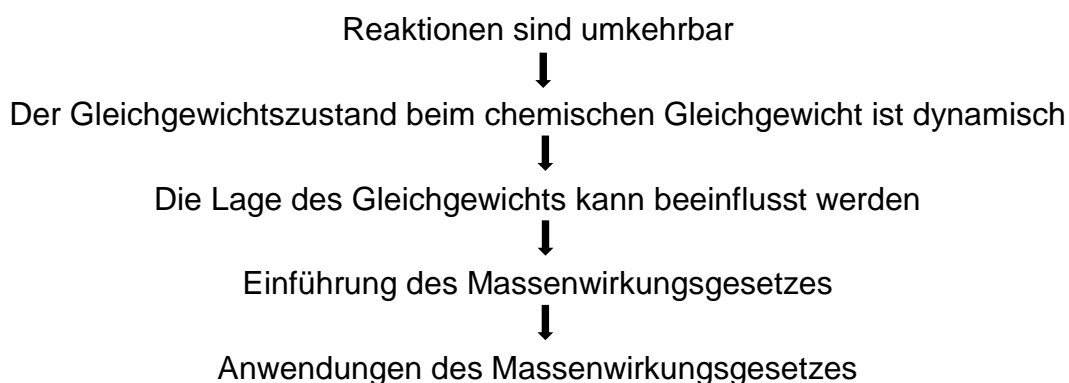
Wird das Gleichgewicht durch Konzentrationsänderungen, durch Druck- oder Volumenänderungen beeinflusst, neigen nicht nur Schülerinnen und Schüler schnell zu der Annahme, dass sich dann auch die Gleichgewichtskonstante ändert.

Beim Einfluss der Temperatur wird mit einer Erhöhung der Temperatur häufig eine Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten assoziiert.

Diese Fehlvorstellungen sind für den Chemieunterricht auch insofern relevant, weil alle Lehrpläne der Bundesrepublik Deutschland in der Sekundarstufe II fordern, das Massenwirkungsgesetz und die Gleichgewichtskonstante zu behandeln, über 90% davon auch das Prinzip von Le Chatelier und Braun. 86% der Lehrpläne sehen die Merkmale eines chemischen Gleichgewichts, 81% Puffersysteme und in immerhin 62% noch einmal explizit die Konzentrationen im Gleichgewichtszustand als verpflichtende Inhalte vor.

Vorgeschlagener Unterrichtsgang

Wir schlagen die folgende Abfolge der Inhalte bei der Behandlung des chemischen Gleichgewichts vor:



Entsprechend kann man damit beginnen, die umkehrbaren Reaktionen an sich in den Fokus zu nehmen, um damit die Einführung von chemischen Gleichgewichten vorzubereiten. Wir knüpfen unserem Konzept entsprechend an Alltagserfahrungen an und betrachten zum Beispiel eine Brille mit selbsttönenden Gläsern.

Versuch: Photochromie mit Brillengläsern

Ein weiteres Experiment, das den Schülerinnen und Schülern nach unserem Konzept bereits bekannt ist, ist die Synthese eines Backpulvers aus ganz absonderlichen Zutaten, nämlich einer zerkleinerten Fensterbank, einem Entkalker, aus Lötstein und „Rohrfrei“. Gemeint ist die Synthese von Hirschhornsalz, also von Ammoniumhydrogencarbonat, die aus diesen Zutaten tatsächlich gelingt.

Das Hirschhornsalz kann nun zunächst einmal auf seine Wirkung als Backpulver hin untersucht werden („der Kuchen geht auf“). Den zweiten Teil des Versuchs kann man dann einleiten mit der Anmerkung „Wir wollen einmal sehen, was passiert, wenn man beim Kuchenbacken die Backofentür zu früh aufmacht“.

Versuch: Backpulver und das Prinzip von LeChatelier: Auswirkung einer Temperaturänderung auf ein chemisches Gleichgewicht

Es ist zu sehen, dass sich das Volumen beim Erhitzen deutlich vergrößert und beim Abkühlen wieder deutlich und schnell verkleinert, es bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Hin- und die Rückreaktion lassen sich also durch Temperaturänderung beeinflussen.

Es kann nun gezeigt werden, dass man die Rückreaktion auch noch anders „erzwingen“ kann.

Versuch: Backpulver und das Prinzip von LeChatelier: Auswirkung einer Druckänderung auf ein chemisches Gleichgewicht

Die Schülerinnen und Schüler können also erkennen, dass es nicht nur Reaktionen gibt, die in beiden Richtungen ablaufen, sondern dass sich die Richtung auch beeinflussen lässt, zum Beispiel durch Energie wie Licht, Druck oder Wärme.

Mit einem weiteren Versuch kann man noch einmal den Einfluss von Druck auf eine Reaktion zeigen, so wie die Schülerinnen und Schüler es vielleicht nicht vermutet hätten.

Versuch: Kalk und Zitronensäure in einem geschlossenen System

Hier wird man durch Druck kaum erreichen, dass sich aus Calciumcitrat, Wasser und Kohlenstoffdioxid wieder Zitronensäure und Kalk bilden, aber die zu Beginn deutlich sichtbare Entwicklung von Kohlenstoffdioxid lässt sich durch Druck praktisch vollständig stoppen.

Mit diesem Versuch soll gleichzeitig das Augenmerk auf das System CO_2 / Wasser gelenkt und dazu der folgende, sicher altbekannte Versuch gezeigt werden.

Versuch: Auswirkung von Druck auf ein chemisches Gleichgewicht

Dieser Versuch ist an dieser Stelle auch deshalb besonders wertvoll, weil sich ohne Beeinflussung gut sichtbar ein Zustand einstellt, der sich zwischen den beiden „Extremen“ befindet. Aus diesem „Gleichgewichtszustand“ lässt sich das System durch äußere Beeinflussung sowohl in die eine als auch in die andere Richtung bewegen / verschieben. In diesem „Gleichgewichtszustand“ sind also sowohl Edukte als auch Produkte vorhanden. Wird Druck angewendet, wird die Lösung letztlich saurer, wird Unterdruck erzeugt, wird die Lösung neutraler. Der Gedanke eines Gleichgewichts im Sinne eines konstanten Zustandes „dazwischen“ tritt hier also viel deutlicher hervor, als bei den vorherigen Versuchen.

Dieser Gleichgewichtsgedanke soll nun auf die anderen Versuche übertragen werden. Bei den Brillengläsern wird klar, dass sie sich in Abhängigkeit von der Lichteinstrahlung tönen, sich also auch ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Extremen eintritt. Beim Hirschhornsalz gibt es eine von der Temperatur abhängige Entwicklung der gasförmigen Stoffe, es ist aber auch immer noch Feststoff vorhanden.

Bei der Reaktion von Säure mit Kalk lässt sich diese durch Druck auch bei einem Gleichgewichtszustand aufhalten. Alle diese Gleichgewichtszustände liegen offensichtlich nicht in der Mitte, so dass wir hier der diesbezüglichen Fehlvorstellung entgegenwirken möchten.

Zum zweiten Lernschritt: Der Gleichgewichtszustand beim chemischen Gleichgewicht ist dynamisch

Um Zugang dazu zu bekommen, ist es notwendig, sich diesen Gleichgewichtszustand auf submikroskopischer Ebene vorzustellen, da ein dynamisches Gleichgewicht, in dem Hin- und Rückreaktion gleichzeitig ablaufen, einer Beobachtung leider nicht zugänglich ist. Deshalb wird in der Regel auf Modellvorstellungen zurückgegriffen. Wohl

eine der bekanntesten dazu ist der sogenannte „Apfelkrieg“. Diese Modellvorstellung bezieht sich im Grunde genommen nur auf den einfachsten Fall, nämlich dass ein Stoff A zu einem Stoff B reagiert.

Ein häufig vorgeschlagenes Modellexperiment zur Dynamik des chemischen Gleichgewichts ist der sogenannte „Stechheber-Versuch“. Wenn man diesen Versuch einsetzen möchte, dann sollte man sich vorher einige Dinge überlegen.

- Wie vermeide ich, dass der Gleichgewichtszustand in der Mitte liegt?
- Wie erkläre ich die Verwendung unterschiedlich dicker Glasrohre?
- Fange ich in einem Becherglas nur mit den Edukten oder mit zwei Bechergläsern an?
- Welcher Reaktion ordne ich das dickere Glasrohr zu?

Die Antworten zu diesen Fragen und die daraus resultierenden Konsequenzen bezüglich der Interpretation aus Schülersicht sind nicht gerade trivial.

Es besteht auch die Möglichkeit, auch auf Simulationen zurückzugreifen, gerade wenn es um die Veranschaulichung von Zusammenhängen im submikroskopischen Bereich geht. Davon gibt es inzwischen eine ganze Reihe.

Zum dritten Lernschritt: Die Lage des Gleichgewichts kann beeinflusst werden

Kennengelernt haben die Schülerinnen und Schüler unter anderem am Beispiel des Hirschhornsalzes schon den Druck und die Temperatur, mit denen man ein Gleichgewicht beeinflussen kann. Zum Einfluss der Temperatur hier noch ein weiteres, sehr anschauliches Beispiel.

Versuch: Thermochromie mit Lötstein

Außer durch Druck und Temperatur lassen sich chemische Gleichgewichte auch noch durch Einwirkung von Energie in anderen Formen beeinflussen, zum Beispiel durch Licht oder elektrische Energie. Zum Licht haben wir uns schon die photochromen Brillengläser angesehen, zum Strom gibt es einige sehr schöne Experimente zu elektrochromen Fenstern von zum Beispiel Nashan, Freienberg [4], Ducci, Wagner und Oetken [5, 6].

Auf der Suche nach weiteren Möglichkeiten zur Beeinflussung eines Gleichgewichts kann sich noch einmal das Kohlenstoffdioxid-Wasser-Gleichgewicht betrachtet werden. Hieran kann erarbeitet werden, dass die Konzentrationsänderung eines oder einiger Reaktionspartner ein weiterer Parameter sein kann. Dazu wird zu kohlenensäurehaltigem Wasser Bullrich Salz® (Natriumhydrogencarbonat) gegeben.

Versuch: Reaktion von kohlenensäurehaltigem Mineralwasser mit Natriumhydrogencarbonat

Anhand all dieser Versuchen soll schließlich das Prinzip von Le Chatelier und Braun herausgearbeitet werden, nachdem der Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion einer Störung immer auf dem Weg des geringsten Widerstandes ausweicht.

Zum vierten Lernschritt: Die Einführung des Massenwirkungsgesetzes.

Dieses lässt sich auf unterschiedliche Weise im Unterricht einführen. Eine Möglichkeit ist die thermodynamische Herleitung über die freie Enthalpie und die Gibbs-Helmholtz-Gleichung. Dieser Weg setzt umfassende Kenntnisse über die Energetik von Reaktionen und zugrundeliegende mathematische Formulierungen und Operationen voraus. Deswegen halten wir diesen Weg nicht für besonders gut geeignet.

Die zweite Möglichkeit ist ein empirisch-mathematischer Weg. Im Prinzip geht es darum, dass zu einer Gleichgewichtsreaktion verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen vorgegeben werden und die Schüler dann die Aufgabe erhalten, aus den Zahlenwerten ein konstantes Zahlenverhältnis zu ermitteln. Inwieweit hier nur eine scheinbare Problemorientierung vorliegt, um das Massenwirkungsgesetz nicht einfach vorzugeben, obliegt der individuellen Beurteilung.

Die dritte und durchaus häufig genutzte Möglichkeit ist die Herleitung über die Kinetik. Unter der Voraussetzung, dass die Lernenden wissen, dass im Gleichgewichtszustand die Geschwindigkeiten der Hin- und der Rückreaktion gleich sind, werden die beiden Geschwindigkeits-Konzentrationsgesetze gleichgesetzt. Aus dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich dann die Gleichgewichtskonstante. Eine solche Herleitung ist allerdings nur dann auch fachlich haltbar, wenn die betrachteten Reaktionen eine eindeutige Reaktionsordnung haben. Voraussetzungen für diesen Weg sind bei den Lernenden vorhandene Kenntnisse im Bereich Reaktionskinetik und Reaktionsordnungen. Eine Anbindung an den von uns bis hierher vorgeschlagenen Unterrichtsgang ist so auch nicht möglich, da die betrachteten Reaktionen zur kinetischen Herleitung nicht genutzt werden können.

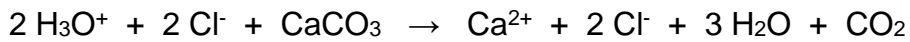
Darum möchten wir einen vierten Weg vorschlagen, der sich zumindest thematisch an die bisherigen Experimente anschließt. Dieser Weg sieht folgendermaßen aus:

Es wird zunächst auf die Reaktionen von Säuren mit Kalk und ihre Anwendungen im Haushalt eingegangen, zum Beispiel beim Entkalken. Bei genauerer Betrachtung der Reiniger, die für solche Zwecke im Supermarkt angeboten werden, kann festgestellt werden, dass in ihnen durchaus unterschiedliche Säuren enthalten sind, beispielsweise Essig- und auch Salzsäure. Um die Wirksamkeit der beiden Säuren vergleichen zu können, werden zu gleichen Mengen Säure mit gleicher Konzentration die gleichen Mengen Kalk gegeben, wie es zum Beispiel auch Wlotzka vorgeschlagen hat [7].

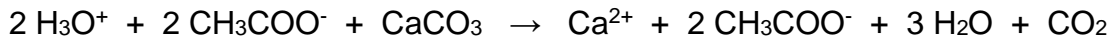
Versuch: Reaktion von Salzsäure und Essigsäure mit Kalk

Dabei können die Schülerinnen und Schüler unschwer erkennen, dass die Salzsäure deutlich heftiger mit dem Kalk reagiert. Um Herauszufinden, ob das etwa doch an einem Konzentrationsunterschied liegt, werden beide Säuren titriert und es wird bei beiden der pH-Wert gemessen.

Kurz gefasst ergibt sich daraus, dass die beiden Säuren sich bei gleicher Konzentration (zum Beispiel 0,1 mol/L) im pH-Wert um fast zwei Stufen unterscheiden. Nun werden die Reaktionsgleichungen für die Reaktion der reinen Säure mit dem Wasser aufgeschrieben:



bzw.



Anhand der sehr unterschiedlichen pH-Werte bei gleicher Konzentration lässt sich erkennen, dass von der Essigsäure offensichtlich nur sehr wenig mit dem Wasser zu Oxidanium-Ionen reagiert, von der Salzsäure dagegen fast alles. Essigsäure ist also eine schwache Säure, Salzsäure eine starke.

Wie stark eine Säure ist, lässt sich kann man aus dem Verhältnis zwischen erhaltenen Produkten (Oxidanium- und Säurerest-Ionen) und eingesetzten Edukten (Säure und Wasser) erkennen und damit ein erstes Massenwirkungsgesetz formulieren. Über die Frage, ob die Essigsäure nur bei der betrachteten Konzentration eine schwache Säure ist, werden die pH-Werte der Essigsäure bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Dabei können die Schülerinnen und Schüler erkennen, dass das Verhältnis des Produkts der Konzentrationen der Produkte zum Produkt der Konzentrationen der Edukte tatsächlich konstant ist. Die Konstante wird „Gleichgewichtskonstante“ genannt. Diese Erkenntnis kann dann auf die anderen bisher betrachteten Reaktionen übertragen und das Massenwirkungsgesetz verallgemeinert werden.

Zum fünften Lernschritt: Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes.

Auf bekannte Weise lässt sich aus dem Massenwirkungsgesetz durch Multiplikation mit der Konzentration des Wassers die Säurekonstante K_s ableiten. Ebenfalls lässt sich das Löslichkeitsprodukt aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten, wenn Aktivitäten eingesetzt werden, da die Aktivität eines Feststoffes in einer Lösung 1 ist. Über den Einfluss von Katalysatoren und über großtechnische Prozesse wie den Hochofen-Prozesse und das Boudouard-Gleichgewicht, die Ammoniak-Synthese oder die Chlor-Alkali-Elektrolyse haben zahlreiche Autoren schon viel berichtet.

Ergänzend zu den Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes an dieser Stelle eine Anregung, wie sich damit Puffersysteme einführen lassen. Motiviert werden kann der folgende Versuch mit der Frage, wieviel „Kohlensäure“ ungefähr denn wohl in „stillem“, „medium“ und „classic“ Mineralwasser enthalten ist.

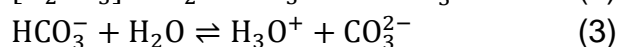
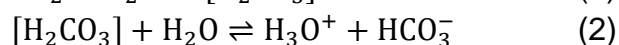
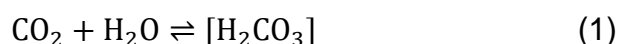
Versuch: Mineralwasser-Puffer phänomenologisch [8]

Hier erkennen die Lernenden nicht nur, dass für einen Farbumschlag zu Blau umso mehr Natronlauge zugegeben werden muss, je höher der Gehalt an Kohlenstoffdioxid (Kohlensäure) in der Lösung ist. Sie erkennen auch, dass insbesondere bei dem

classic-Mineralwasser nach Zugabe eines Milliliters Lauge ein verzögerter Farbumschlag zunächst in den etwas alkalischeren Bereich und dann wieder zurück in den saureren Bereich zu beobachten ist. Um den verzögerten Farbumschlag einmal genauer zu untersuchen und die dafür ursächlichen Zusammenhänge deutlicher herauszuarbeiten, wird der folgende Versuch durchgeführt.

Versuch: Versetzen von kohlensäurehaltigem Mineralwasser mit Natronlauge [8]

Durch die zunächst zu beobachtende Grün- bis Blaufärbung und die verzögerte Rückfärbung ins Gelb-Orange können die Schülerinnen und Schüler sehr anschaulich nachvollziehen, wie das bzw. die Gleichgewichte



auf die Störung durch die Zugabe der Hydroxid-Ionen und damit die Entfernung von Oxidanium-Ionen reagieren. So lässt sich beispielsweise das Prinzip von Le Chatelier und Braun einführen oder zumindest sehr gut nachvollziehbar demonstrieren. Schließlich können dann auch die bei den Lehrerhandreichungen unter „Deutung“ angeführten Auswertungen vorgenommen werden.

Weiterhin ist dieser Versuch nach unserer Auffassung noch besser dazu geeignet, in Pufferreaktionen einzuführen, als der Essigsäure-Acetat-Puffer, da bei letzterem „nur“ beobachtet werden kann, dass sich der pH-Wert praktisch nicht ändert. Bei diesem Experiment dagegen wird durch die verzögerte Bildung der Oxidanium-Ionen die Wirkungsweise eines Puffers deutlich.

Literatur:

- [1] Garnett, P., Garnett, P., W. Hackling, M., Students' Alternative Conceptions in Chemistry: A Review of Research and Implications for Teaching and Learning, 25 (1995), S. 81
- [2] García, R., L Calatayud, M, Hernández, J, A Brief Review on the Contributions to the Knowledge of the Difficulties and Misconceptions in Understanding the Chemical Equilibrium, 02 (2014), S. 461
- [3] Özmen, H., Determination of students' alternative conceptions about chemical equilibrium: A review of research and the case of Turkey, 9 (2008), S. 227
- [4] M. Nashan, J. Freienberg, D. Wittstock, Chemkon 2007, 14, 189 - 191.
- [5] https://www.gdch.de/fileadmin/downloads/Publikationen/Nachrichten_aus_der_Chemie/PDFs/Downloads/berliner_blau.pdf (Zugriff am 26.08.2022)
- [6] https://www.spektrum.de/fm/976/smart%20windows_Spektrum%20online%20Erga%CC%88nzung.pdf (Zugriff am 26.08.2022)
- [7] Wlotzka, P., Urinsteinlöser oder Essigreiniger, NiU – Chemie, 4/18 (2018), S.20 ff.
- [8] Hoyer, T., Flint, A., Chemisches Gleichgewicht und Pufferwirkung am Beispiel Mineralwasser, CHEMKON 2020, 27, S.337ff.