

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/331821232>

# Stickstoffoxide - ein Gleichgewicht

**Method** · March 2019

CITATIONS

0

READS

4,304

3 authors, including:



Peter Bützer

193 PUBLICATIONS 32 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Systemdynamic Simulations [View project](#)



Natural Radioactivity [View project](#)

# $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ , ein einfaches Gleichgewicht

Peter Bützer

## Inhalt

1	Einführung .....	1
2	Grundlagen zur Reaktion .....	1
3	Simulation (Typ 3), Systemdynamik .....	4
3.1	Das einfache Gleichgewicht .....	4
3.2	Das Prinzip von LeChâtelier .....	6
3.2.1	Der Temperatureinfluss .....	6
3.2.2	Druckänderungen .....	8
3.2.3	Zu- und abführen von Edukten und Produkten .....	10
3.2.4	Folgerung .....	12
4	Ein spannender, historischer Rückblick .....	12
5	Literatur .....	14

## 1 Einführung

Der Umgang mit chemischen Gleichgewichten ist mit einigen Experimenten eine interessante, aber doch immer sehr punktuelle und meist statische Erfahrung. Wenn man sich bewusst wird, dass die chemischen Gleichgewichte dynamische Gleichgewichte sind, dann ruft dieses Gebiet förmlich nach Aktion. Im Folgenden wird das altbekannte Beispiel des Stickoxid-Gleichgewichts<sup>1</sup> mit Simulationen beschrieben, die es erlauben, aktiv durch Verändern der wichtigen Parameter des Prinzips von LeChâtelier Gleichgewichts-Änderungen zu verfolgen - auch „alte Hasen“ der Chemie erleben dabei noch Überraschungen.

**„Wenn du keine Fehler machst, versuchst du es nicht wirklich.“**

Coleman „Hawk“ Hawkins (1904-1969) amerikanischer Jazzmusiker

## 2 Grundlagen zur Reaktion

Die Stickstoffoxide werden auch Stickoxide genannt. Sie spielen bei Verbrennungsprozessen als Schadstoffe eine bedeutende Rolle. Für das Gemisch aus **Stickstoffmonoxid (NO)** und **Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>)** verwendet man die Trivialbezeichnung nitrose Gase.

Nitrose Gase haben einen charakteristischen stechenden Geruch und können mit Verzögerung von mehr als 24 Stunden nach dem Einatmen noch zu einem Lungenödem führen. Unter dem Einfluss von UV-Strahlung führen nitrose Gase zu Ozonbildung.



Abbildung 1. NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Gemisch.

Links kalt,

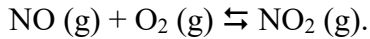
rechts: warm

**Distickstofftetroxid (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)** ist eine im reinen Zustand farblose, ätzende und stark oxidierend wirkende Flüssigkeit und wird bei Raketenantrieben als Oxidationsmittel verwendet.

Das in Abbildung 1 abgebildete NO<sub>x</sub> wurde durch Reaktion von Salpetersäure mit Kupfer gewonnen:

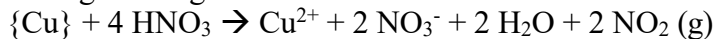


Mit dem Luftsauerstoff läuft die Reaktion weiter zu:



Halbwertszeit von 2–3 s in biologischen Systemen und von etwa 400 s (bei einer Konzentration von 1 µM) in reinem Wasser

Die Summengleichung ist dann:

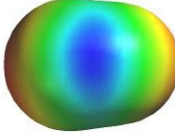


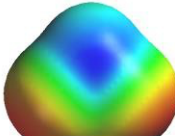

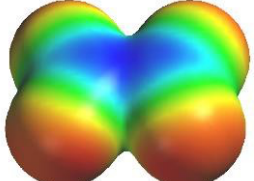



Dann stellt sich ein neues Gleichgewicht ein:  $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ . Weber beschreibt das

Experiment vortrefflich<sup>3</sup>: „Einige Kupferspäne in einem Probierglase mit Salpetersäure übergossen, lösen sich auf, wobei rote Dämpfe ausgestossen werden, während sich die Flüssigkeit blau färbt.“

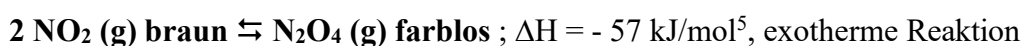
Bildung von Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) durch Reaktion von Stickstoffdioxid mit Wasser erfolgt nach der Gleichung:  $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$  (saurer Regen).

**Tabelle 1: Gefahrenhinweise für die verwendeten Substanzen.**

Substanz	Molekülmodelle Elektronendichten	R-Sätze S-Sätze	Gefahrenkennzeichnung Unten: GHS-Klassierung
NO  Ein Radikal!		R: 8-26-34 S: 9-17-26-28-36/37/39-45  H-Sätze: H270, H280, H314, H330.  P-Sätze: P280, P305 + P351 + P338, P310, P403	   (schleimhautreizend, carcinogen)
NO <sub>2</sub>  Ein Radikal!		R: 26-34 S: (1/2-)9-26-28-36/37/39-45	 T+ (carcinogen)
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		R: 26-34 S: (1/2-)9-26-28-36/37/39-45	 T+

Folgerung aus der Gefährlichkeit<sup>2</sup>: Mit geschlossenen Ampullen arbeiten!

Im Folgenden wird nur das Gleichgewicht<sup>4</sup> betrachtet:



Dieses Gleichgewicht der Assoziation und Dissoziation stellt sich sehr rasch, in Mikrosekunden, ein<sup>6,7</sup> ( $<10 \mu\text{s}$ )<sup>8</sup>.

**Tabelle 2: Thermodynamische Daten von Edukt und Produkt (25 °C)<sup>9,10</sup>**

Verbindung	$\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	$S^0$ [J/mol/K]	$\Delta G^0$ [kJ/mol]
NO <sub>2</sub> , <b>Radikal!</b>	33.18	240.06	51
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9.16	304.29	98

$\Delta G = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S^0$ ; Gibbs- Helmholtz- Gleichung

$\Delta G^0$  : Freie Reaktionsenthalpie [kJ]

$\Delta H^0$  : Reaktionsenthalpie [kJ]

$S^0$  : Entropie [J/K] !!

T : Thermodynamische Temperatur [K]

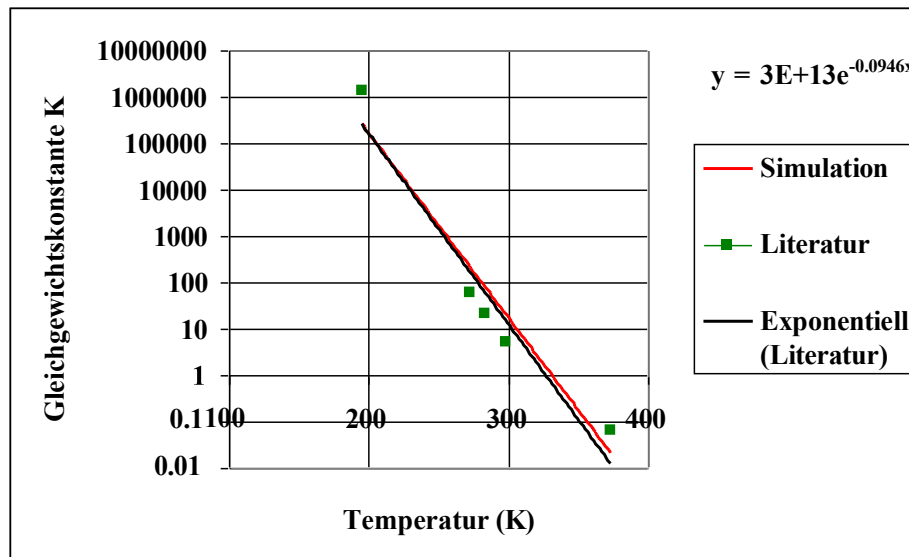
$K = e^{(-\Delta G/(R \cdot T))}$  ; K: Gleichgewichtskonstante, R: allg. Gaskonstante

R = 8,314472 [J/mol/K]

**Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten der Reaktion**

Temperatur (°C)	Temperatur (K)	Gleichgewichtskonstante K	$\Delta G$ (kJ/mol)	K berechnet mit RGT, Basis 2.5
-78	195	1.30E+06	-22.9	6.7E+04
0	273	58	-9.2	53
10 <sup>11</sup>	283	21 ( $\pm 5$ )	-7.4	21
25	298	5	-4	5.3
100	373	0.066 <sup>12</sup>	8.4	0.0055

Folgerung: Die RGT-Regel ist nur über einen begrenzten Temperaturbereich anwendbar.



**Abbildung 2: Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Literatur (Tabelle 3) mit denen der Simulation mit der RGT-Regel.**

Die systematischen Abweichungen rühren daher, dass die Aktivierungsenergien von beiden Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten temperaturabhängig sind.

Die Messung der Absorption ist einfach, weil das Gas NO<sub>2</sub> braun ist.

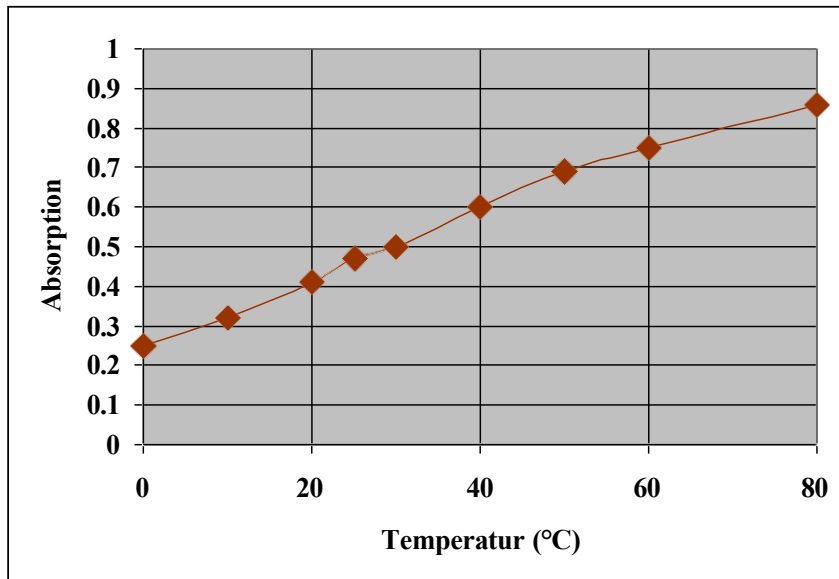


Abbildung 3: Lichtabsorption des braunen NO<sub>2</sub> in Funktion der Temperatur<sup>13</sup>.

### 3 Simulation (Typ 3)<sup>14</sup>, Systemdynamik

#### 3.1 Das einfache Gleichgewicht

Die Reaktion ist vorwärts von 2 Partnern (NO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub>) abhängig, ist also eine Reaktion 2. Ordnung. Die Rückreaktion, Dissoziation, von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist nur durch ein Teilchen bestimmt und somit 1. Ordnung.

Annahmen

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_f = 0.7$  (1/Mikrosekunden); Annahme HWZ = 1 Mikrosekunde.
- $k_b = k_f/21$  (Gleichgewicht bei 10 °C)
- Anfangsbedingungen: Menge Edukt = Menge Produkt = 0.1

**Achtung:**

Man verwende für die Simulation Mikrosekunden, nicht Sekunden, weil sonst mit sehr kleinen Zahlen gerechnet werden muss – ein Problem für die Numerik!

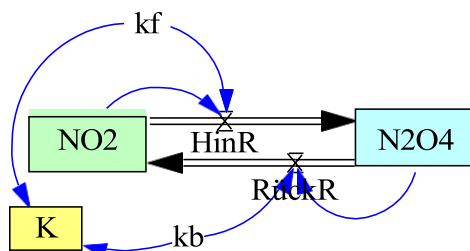
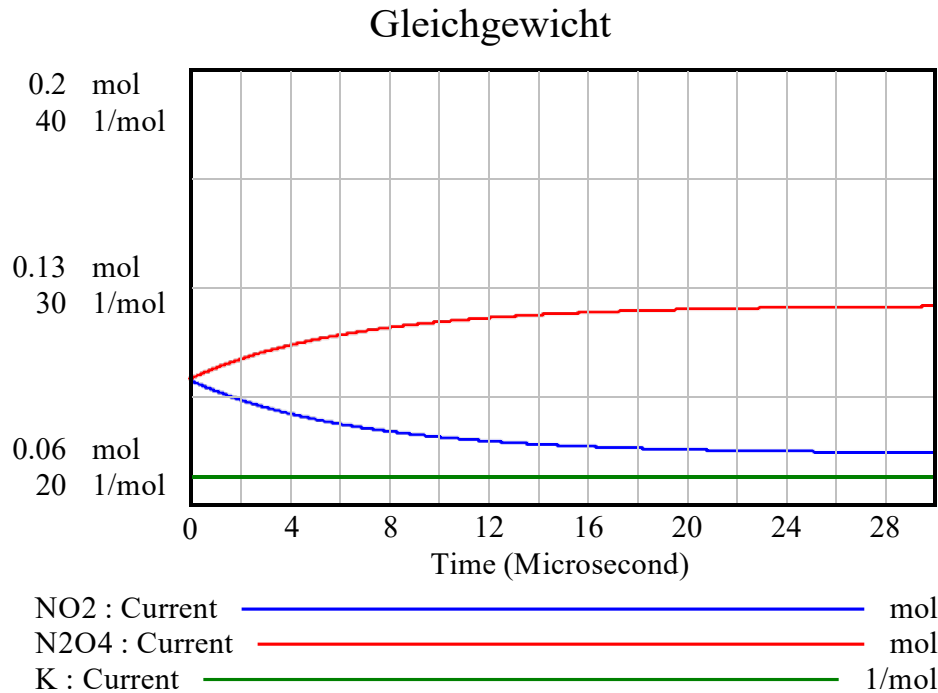


Abbildung 4: Simulationsdiagramm eines einfachen Gleichgewichts mit zwei Substanzen (mit Vensim ® PLE)<sup>15</sup>. HinR und RückR sind rates im Sinne von IUPAC<sup>16</sup>.



**Abbildung 5: Zeitdiagramm mit dem Verlauf der Mengen von Edukt, Produkt und dem Wert der Gleichgewichtskonstanten.**

### Dokumentation (Gleichungen und Parameter)

- (01) FINAL TIME = 30  
Units: Microsecond  
The final time for the simulation.
- (02) HinR=  $k_f \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2$   
Units: mol/Microsecond [0,?]  
**Reaktionsgeschwindigkeit**
- (03) INITIAL TIME = 0  
Units: Microsecond  
The initial time for the simulation.
- (04) K=  $k_f/k_b$   
Units: 1/mol [0,?]  
**Gleichgewichtskonstante**
- (05) kb= 0.033  
Units: 1/Microsecond [0,?]  
**Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante**, Annahme:  $k_b = k_f/21$   
aus  $K = k_f/k_b$  und  $K = 21$  als Referenzwert bei 10°C
- (06) kf= 7  
Units: 1/Microsecond/mol [0,?]  
**Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante**, Halbwertszeit ca. 0.1 Microsecond (Nernst: S.525)
- (07) N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>= INTEG ( HinR-RückR, 0.1)  
Units: mol [0,?]
- (08) NO<sub>2</sub>= INTEG (+RückR-HinR, 0.1)  
Units: mol [0,?]
- (09) RückR=  $k_b \cdot \text{N}_2\text{O}_4$   
Units: mol/Microsecond [0,?]  
**Reaktionsgeschwindigkeit**
- (10) SAVEPER = TIME STEP  
Units: Microsecond [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (11) TIME STEP = 0.01  
Units: Microsecond [0,?]  
The time step for the simulation.

## 3.2 Das Prinzip von LeChâtelier

Prinzip des kleinsten Zwanges: Wird auf ein System im Gleichgewicht eine Störung ausgeübt, dann reagiert das System so, dass die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist. Dieses Prinzip wurde zwischen vom französischen Chemiker Henry Louis Le Châtelier (1850-1936) 1885 formuliert<sup>17</sup>. Eine moderne und korrekte Beschreibung dieses Prinzips lautet:

**„Wird ein chemisches Gleichgewicht gestört, dann läuft diejenige Reaktion beschleunigt ab, die diese Störung wieder rückgängig macht“<sup>a,18</sup>.**

### 3.2.1 Der Temperatureinfluss

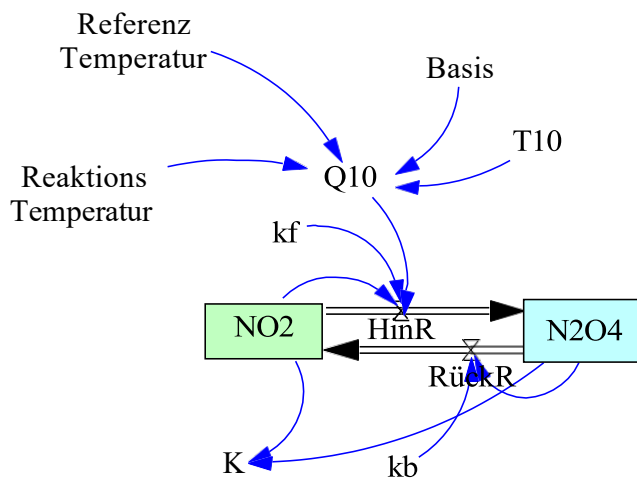


Abbildung 6: Simulationsdiagramm mit dem Temperatureinfluss (RGT-Regel).

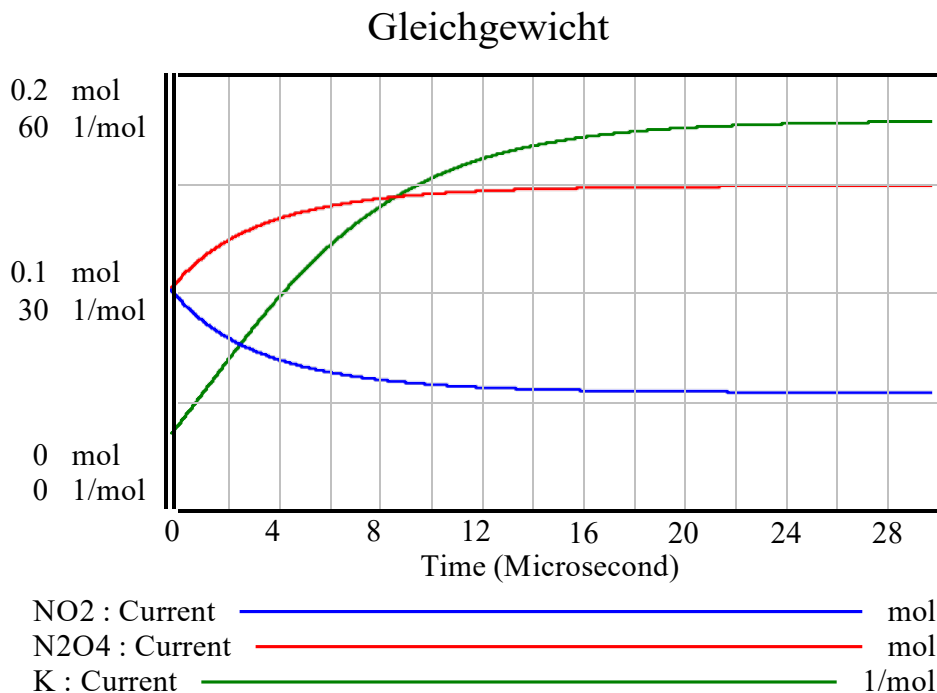


Abbildung 7: Zeitdiagramm der Gleichgewichtseinstellung.

<sup>a</sup> Das ist die treffendste Definition des Prinzips von Le Châtelier, weil hier deutlich wird, dass die Änderung bei der Reaktionsgeschwindigkeit wirkt.

**Dokumentation (Gleichungen und Parameter)**

- (01) Basis= 2.5  
Units: Dmnl [1.5,3]  
Basis der RGT-Regel, Faktor, um den die Geschwindigkeit bei einer Erhöhung um 10 K erhöht werden muss.
- (02) FINAL TIME = 30  
Units: Microsecond  
The final time for the simulation.
- (03) HinR=  $k_f \cdot Q_{10} \cdot NO_2 \cdot NO_2$   
Units: mol/Microsecond [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeit, Der abgeschätzte Faktor für die Temperaturänderungen hat einen direkten Einfluss auf die Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante
- (04) INITIAL TIME = 0  
Units: Microsecond  
The initial time for the simulation.
- (05) K=  $N_2O_4 / (NO_2 \cdot NO_2)$   
Units: 1/mol [0,?]  
Gleichgewichtskonstante
- (06) kb= 0.7/21  
Units: 1/Microsecond [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (07) kf= 7  
Units: 1/Microsecond/mol [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante, HWZ der Reaktion ca. 0.1 Mikrosekunde
- (08) N2O4= INTEG (HinR-RückR, 0.1)  
Units: mol [0,?]
- (09) NO2= INTEG (+RückR-HinR, 0.1)  
Units: mol [0,?]
- (10) Q10=  $1 \cdot Basis^{((Referenz\ Temperatur - Reaktions\ Temperatur) / T_{10})}$   
Units: Dmnl [0,?]  
RGT-Regel, bei der endothermen Reaktion muss (Referenz Temperatur-Reaktions Temperatur) gerechnet werden, also der negative Wert von einer exothermen Reaktion.
- (11) Reaktions Temperatur= 298  
Units: K [263,373]  
Temperatur des Reaktionsgemisches
- (12) Referenz Temperatur= 283  
Units: K [0,?]  
Auf diese Temperatur ist die Gleichgewichtskonstante bezogen
- (13) RückR=  $k_b \cdot N_2O_4$   
Units: mol/Microsecond [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeit
- (14) SAVEPER = TIME STEP  
Units: Microsecond [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (15) T10= 10\*1  
Units: K [10,10]  
10 K, Bei einer Erhöhung der Temperatur wird der Faktor (Quotient) berechnet
- (16) TIME STEP = 0.001  
Units: Microsecond [0,?]  
The time step for the simulation.



### 3.2.2 Druckänderungen

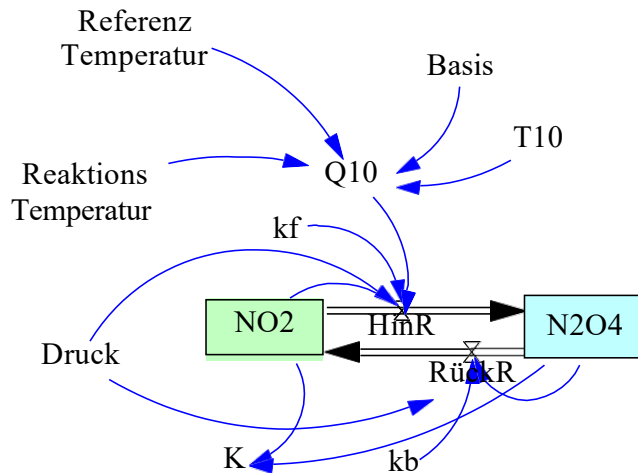


Abbildung 8: Der Einfluss der Temperatur und des Drucks auf das Gleichgewicht  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ .

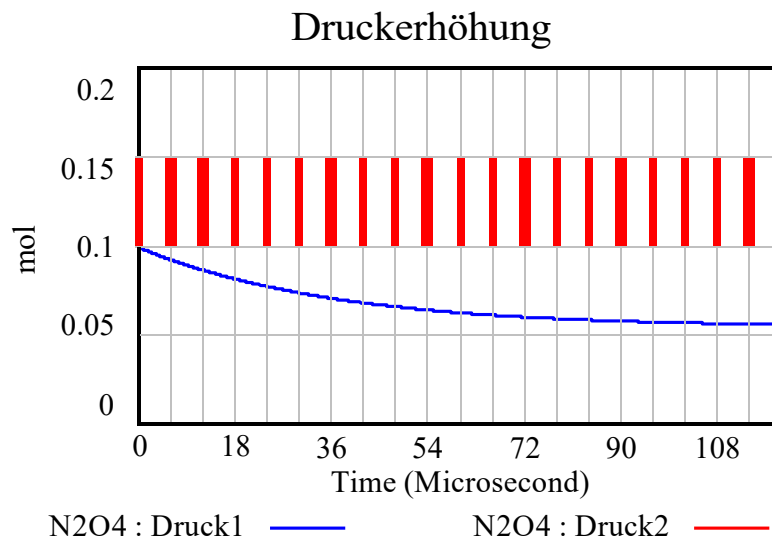


Abbildung 9: Zeitdiagramm, Einstellung der Gleichgewichtsmenge von  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; Druck1:  $p=0.5$ , Druck2:  $p=2$ ; Bei höherem Druck bleibt mehr  $\text{N}_2\text{O}_4$  im Gemisch.

#### Dokumentation (Gleichungen und Parameter)

- (01) Basis= 2.5  
Units: Dmnl [1.5,3]  
Basis der RGT-Regel, Faktor, um den die Geschwindigkeit bei einer Erhöhung um 10 K erhöht werden muss.
- (02) Druck= 0.5  
Units: Dmnl [0.5,2]  
Der Druck wird bei den Mengen als Faktor gerechnet. Begründung: Die Konzentration pro Volumen steigt mit dem Druck. Da das Modell von einem konstanten Volumen ausgeht, müssen die Mengen erhöht werden, um eine höhere Konzentration zu simulieren:  $c=n/V$
- (03) FINAL TIME = 120  
Units: Microsecond  
The final time for the simulation.
- (04) HinR=  $k_f \cdot Q_{10} \cdot \text{Druck} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Druck} \cdot \text{NO}_2$   
Units: mol/Microsecond [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeit

- (05) INITIAL TIME = 0  
Units: Microsecond  
The initial time for the simulation.
- (06)  $K = \frac{N_2O_4}{(NO_2 * NO_2)}$   
Units: 1/mol [0,?]  
Gleichgewichtskonstante
- (07)  $k_b = 0.7/21$   
Units: 1/Microsecond [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (08)  $k_f = 7$   
Units: 1/Microsecond/mol [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante, HWZ der Reaktion ca. 0.1 Mikrosekunde
- (09)  $N_2O_4 = \text{INTEG} ( \text{HinR} - \text{RückR}, \quad 0.1 )$   
Units: mol [0,?]
- (10)  $NO_2 = \text{INTEG} ( +\text{RückR} - \text{HinR}, \quad 0.1 )$   
Units: mol [0,?]
- (11)  $Q_{10} = 1 * \text{Basis}^{((\text{Referenz Temperatur} - \text{Reaktions Temperatur})/T_{10})}$   
Units: Dmnl [0,?]  
**RGT-Regel**, bei der endothermen Reaktion muss (Referenz Temperatur-Reaktions Temperatur) gerechnet werden, also der negative Wert von einer exothermen Reaktion.
- (12) Reaktions Temperatur = 298  
Units: K [263,373]  
Temperatur des Reaktionsgemischs
- (13) Referenz Temperatur = 283  
Units: K [0,?]  
Auf diese Temperatur ist die Gleichgewichtskonstante bezogen
- (14)  $\text{RückR} = k_b * \text{Druck} * N_2O_4$   
Units: mol/Microsecond [0,?]  
Reaktionsgeschwindigkeit
- (15) SAVEPER = TIME STEP  
Units: Microsecond [0,?]  
The frequency with which output is stored.
- (16)  $T_{10} = 10 * 1$   
Units: K [10,10]  
10 K, Bei einer Erhöhung der Temperatur wird der Faktor (Quotient) berechnet
- (17) TIME STEP = 0.01  
Units: Microsecond [0,?]  
The time step for the simulation.

### Genauere Bestimmung von $k_f$ :

Der genaue Wert von  $k_f$  wird bestimmt, indem mit der Simulation folgende von Walter Nernst publizierte Messdaten<sup>19</sup> mit  $k_f$  angepasst werden:

„Bei einer Temperatur von 49.7°C und einem Drucke von 497.75 mm sind also unter 1000  $N_2O_4$ -Molekülen 493, d.h. rund die Hälfte dissoziiert,“ nach Römpp sind es bei 64°C etwa die Hälfte<sup>20</sup>. Da kein Druck angegeben ist, kann der letzte Wert nur als Anhaltspunkt dienen.

Reaktions-Temperatur =  $273.15 + 49.7 = 323 \text{ K}$

Druck:  $497.75/760 = 0.65$

$[N_2O_4]/[NO_2] = \frac{1}{2}$ ; von 1000 Molekülen  $N_2O_4$  sind ca. 500 zu 1000 Molekülen  $NO_2$  geworden.

Ziel: Das Verhältnis  $[N_2O_4]/[NO_2] = \frac{1}{2}$  soll durch Anpassen von  $k_f$  erreicht werden. Das ist mit  $k_f=7$  möglich.

Folgerung:

Die Halbwertszeit dieser Reaktion 2. Ordnung kann aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden mit der Formel:

$$\text{HWZ} = \frac{1}{k_{\text{hin}} \cdot \text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1}{7 \cdot 0.1} = 1.4 \text{ Mikrosekunden.}$$

### 3.2.3 Zu- und abführen von Edukten und Produkten

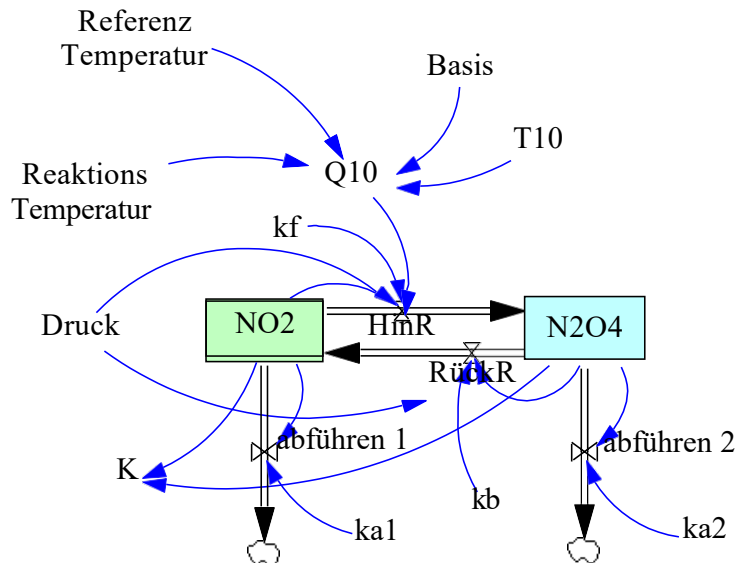


Abbildung 10: Simulationsdiagramm für das Prinzip von LeChâtelier für das Gleichgewicht  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ .

### Gleichgewicht

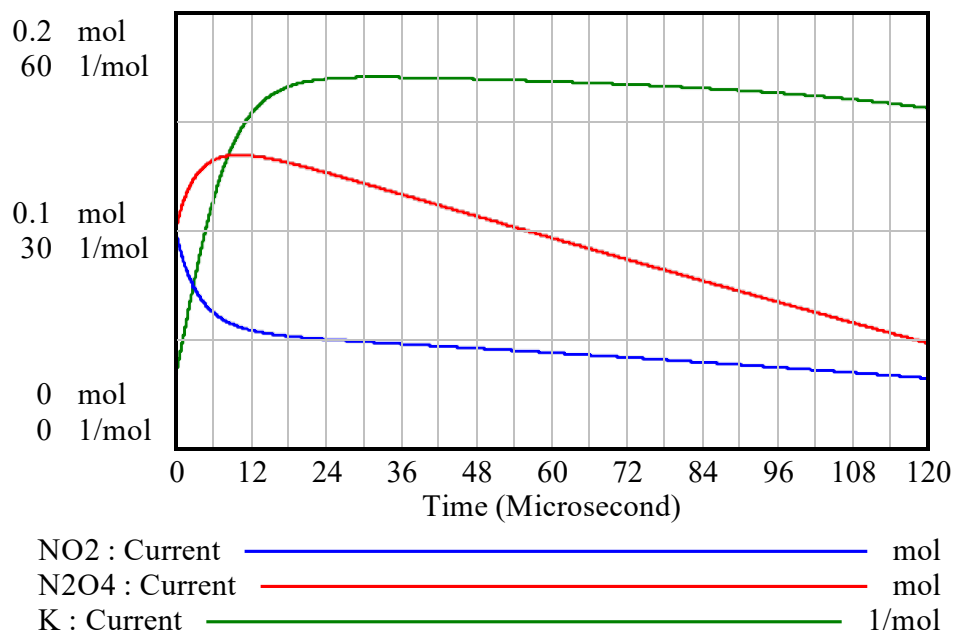


Abbildung 11: Zeitdiagramm für die Simulation des Prinzips von LeChâtelier wenn Produkte abgeführt werden ( $ka2 = 0.001$  [mol/Mikrosekunde]).

**Dokumentation (Gleichungen und Parameter)**

- (01)  $\text{abführen } 1 = \text{IF THEN ELSE}(\text{NO}_2 \leq 0.01, 0, k_{a1})$   
 Units: mol/Microsecond [0,0.01]  
 konstante Geschwindigkeit, mit der NO<sub>2</sub> zu- oder abgeführt wird
- (02)  $\text{abführen } 2 = \text{IF THEN ELSE}(\text{N}_2\text{O}_4 \leq 0.01, 0, k_{a2})$   
 Units: mol/Microsecond [0.01,0.01]  
 konstante Geschwindigkeit, mit der N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu- oder abgeführt wird
- (03)  $\text{Basis} = 2.5$   
 Units: Dmnl [1.5,3]  
 Basis der RGT-Regel, Faktor, um den die Geschwindigkeit bei einer Erhöhung um 10 K erhöht werden muss.
- (04)  $\text{Druck} = 1$   
 Units: Dmnl [1,5]  
 Der Druck wird bei den Mengen als Faktor gerechnet. Begründung: Die Konzentration pro Volumen steigt mit dem Druck. Da das Modell von einem konstanten Volumen ausgeht, müssen die Mengen erhöht werden, um eine höhere Konzentration zu simulieren:  $c=n/V$
- (05)  $\text{FINAL TIME} = 120$   
 Units: Microsecond  
 The final time for the simulation.
- (06)  $\text{HinR} = k_f \cdot Q_{10} \cdot \text{Druck} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Druck} \cdot \text{NO}_2$   
 Units: mol/Microsecond [0,?]  
 Reaktionsgeschwindigkeit
- (07)  $\text{INITIAL TIME} = 0$   
 Units: Microsecond  
 The initial time for the simulation.
- (08)  $K = \text{N}_2\text{O}_4 / (\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2)$   
 Units: 1/mol [0,?]
- (09)  $k_{a1} = 0$   
 Units: mol/Microsecond [-0.01,0.01]  
 Geschwindigkeits-Konstante, mit der NO<sub>2</sub> zu- oder abgeführt wird.
- (10)  $k_{a2} = 0.001$   
 Units: mol/Microsecond [-0.01,0.01]  
 Geschwindigkeits-Konstante, mit der N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu- oder abgeführt wird
- (11)  $k_b = 0.7/21$   
 Units: 1/Microsecond [0,?]  
 Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (12)  $k_f = 7$   
 Units: 1/Microsecond/mol [0,?]  
 Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante, HWZ der Reaktion ca. 0.1 Mikrosekunde
- (13)  $\text{N}_2\text{O}_4 = \text{INTEG}(\text{HinR} - \text{abführen } 2 - \text{RückR}, 0.1)$   
 Units: mol [0,?]
- (14)  $\text{NO}_2 = \text{INTEG}(\text{RückR} - \text{abführen } 1 - \text{HinR}, 0.1)$   
 Units: mol [0,?]
- (15)  $Q_{10} = 1 \cdot \text{Basis}^{((\text{Referenz Temperatur} - \text{Reaktions Temperatur})/T_{10})}$   
 Units: Dmnl [0,?]  
 RGT-Regel, bei der endothermen Reaktion muss (Referenz Temperatur-Reaktions Temperatur) gerechnet werden, also der negative Wert von einer exothermen Reaktion.
- (16)  $\text{Reaktions Temperatur} = 298$   
 Units: K [263,373]  
 Temperatur der Reaktionsmischung
- (17)  $\text{Referenz Temperatur} = 283$   
 Units: K [0,?]  
 Auf diese Temperatur ist die Gleichgewichtskonstante bezogen
- (18)  $\text{RückR} = k_b \cdot \text{Druck} \cdot \text{N}_2\text{O}_4$   
 Units: mol/Microsecond [0,?]  
 Reaktionsgeschwindigkeit
- (19)  $\text{SAVEPER} = \text{TIME STEP}$   
 Units: Microsecond [0,?]  
 The frequency with which output is stored.
- (20)  $T_{10} = 10 \cdot 1$

- Units: K [10,10]  
 10 K, Bei einer Erhöhung der Temperatur wird der Faktor (Quotient) berechnet  
 (21) TIME STEP = 0.01  
 Units: Microsecond [0,?]  
 The time step for the simulation.

### 3.2.4 Folgerung

Die Simulationen eignen sich sehr gut, um den Einfluss von Temperatur, Druck und Zu- oder Abfuhr von Edukten oder Produkten direkt zu verfolgen. Dazu ist es nicht notwendig, dass die einzelnen Simulationen selbst aufgebaut werden müssen. Im Vergleich zu anderen interaktiven Simulationen hat die Systemdynamik den grossen Vorteil, dass man das Modell immer durchschauen kann.

Die Dynamik ist spannend. Mit dem Begriff Reaktivität bezeichnet man in der Chemie die Eigenschaft von Atomen und Molekülen, eine chemische Reaktion einzugehen. Substanzen, die für die Reaktion nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigen, werden als sehr reaktiv bezeichnet, solche mit einer hohen Aktivierungsenergie als inert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist ein Mass für die Reaktivität.  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  sind sehr reaktiv, denn sie reagieren in Mikrosekunden. Warum das so ist, dazu kann der Molekülbau einige Antworten geben.

Immer wieder wird der Versuch gezeigt, bei welchem in einem Kolbenprober das Gas rasch zusammengedrückt wird. Das Gasgemisch wird dabei angeblich kurz dunkler und hellt sich wieder auf. Das ist eine Wunschbeobachtung, denn wie aus der Reaktionsgeschwindigkeiten erkennbar ist, stellt sich das Gleichgewicht in Mikrosekunden ein.

Die Reaktionslaufzahl  $\xi$  ist ein Mass für den Ablauf einer chemischen Reaktion. Sie gibt an, wie weit die in der Reaktionsgleichung beschriebene Reaktion fortgeschritten ist. Sie wird in theoretischen Abhandlungen von allgemeinem Charakter oft verwendet. Meist ist das eine Hilfsgrösse, damit keine konkreten Zeiten angegeben werden müssen. Diese wenig konkrete Grösse lässt nicht zu, Erfahrungen mit der Geschwindigkeit einer Reaktion zu erhalten – sie ist für die Dynamik eher kontraproduktiv.

Das vorliegende Beispiel der Stickoxide ist mit Absicht sehr konkret auf ein Experiment abgestützt, damit das Modell mit der Simulation die realen, gemessenen Werte nachbilden konnte.

## 4 Ein spannender, historischer Rückblick

1777 schrieb der deutsche Staatschemiker Carl Friedrich Wenzel<sup>21</sup>: „Die Stärke der chemischen Verwandtschaft ist der Masse der wirkenden proportional.“ Das tönt schon nach Massen-Wirkungs-Gesetz (MWG).

1801 hat der französische Chemiker und Arzt Claude Louis Berthollet (1748-1822) diese Theorie als eine physikalische, newtonsche Kraft interpretiert, weshalb er die Masse der beteiligten Stoffe als entscheidende Grösse einführte<sup>22</sup>.

Aber erst 1863 publizierten die Norweger Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) und Peter Waage (1833-1900) eine Arbeit über die Richtung spontaner chemischer Reaktionen. Sie

fanden eine frühere Vermutung von Claude Louis Berthollet (ca. 1810) bestätigt, wonach die Richtung von der Masse der einzelnen Reaktanden abhängt. Guldberg und Waage haben damals von einem Massen-Wirkungs-Gesetz gesprochen (Guldberg-Waage-Gesetz). Die Arbeit war in norwegischer Sprache abgefasst und blieb ziemlich unbeachtet, bis sie 1879 ins Deutsche übersetzt wurde<sup>23</sup>.

Heute wird fast in vielen Lehrbüchern darauf hingewiesen, dass die Masse eigentlich nicht richtig sei, und dass die Konzentration eingesetzt werden müsse. Das ist ein Irrtum, wie diese Simulationen zeigen. Die Verwendung der Konzentrationen setzt nämlich ein *konstantes Volumen* voraus – die Dynamik macht die Masse – selbstverständlich als Mole. Das Prinzip von Le Châtelier wurde 23 Jahre nach dem Massenwirkungsgesetz, erst 1884, formuliert.

**Viel von der Chemie würde besser verständlich und interessanter, wenn man das Gleichgewicht, das Massenwirkungsgesetz und das Prinzip von Le Châtelier mit deren Reaktionsgeschwindigkeiten erklären würde.**

## 5 Literatur

- <sup>1</sup> Natanson E., Natanson L, Wied. Ann., 24, 1885, 454 und 27, 1886, 606 ; zitiert in Nernst Walter, Theoretische Chemie, Achte-Zehnte Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1921, S.525
- <sup>2</sup> Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, S.65ff
- <sup>3</sup> Weber C., Leitfaden für den Unterricht in der landwirtschaftlichen Chemie, Verlag von Eugen Ulmer, Stuttgart, 1896, S. 22
- <sup>4</sup> Nernst Walter, Theoretische Chemie, Achte-Zehnte Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1921, S. 734
- <sup>5</sup> Jansen Walter, Ralle Bernd, Peper Renate, Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht, Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln 1984, S.259
- <sup>6</sup> Kiess, C. C., Karrer, S., Kiess, H. K., Oxides of Nitrogen in the Martian Atmosphere, Publications of the Astronomical Society of the Pacific, Vol. 75, No. 442, p.51
- <sup>7</sup> Video zu dieser Reaktion: [http://chemed.chem.purdue.edu/demos/main\\_pages/21.1.html](http://chemed.chem.purdue.edu/demos/main_pages/21.1.html)
- <sup>8</sup> Leenson I.A., Approaching Equilibrium in the  $\text{N}_2\text{O}_4\text{-NO}_2$  System, A Common Mistake in Textbooks, Journal of Chemical Education, Vol.77, No.12, December 2000, p.1652
- <sup>9</sup> CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 1980, 61<sup>st</sup> Edition, D-73
- <sup>10</sup> Aylward Gordon H., Datensammlung Chemie in SI-Einheiten, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1975, S.103
- <sup>11</sup> Tuchler Matthew F., Schmidt Kierstin L., Morgan Mackenzie, A CRDS approach to gas phase equilibrium constants: the case of  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  at 283 K, Chemical Physics Letters, Vol. 401, No. 4-6, p. 393-399
- <sup>12</sup> Schwarzenbach Gerold, Allgemeine und anorganische Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1950, S.134 (K bei 100°C ist  $5 \cdot 10^{-4}$ )
- <sup>13</sup> Jansen Walter, Ralle Bernd, Peper Renate, Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht, Aulis Verlag Deubner & Co KG, Köln 1984, S.260
- <sup>14</sup> Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 50ff
- <sup>15</sup> Vensim ® PLE, Ventana Systems Inc., <http://www.vensim.com/download.html>, 2007-12-12
- <sup>16</sup> rate: Derived quantity in which time is a denominator quantity. Rate of x is  $dx/dt$ . IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/R05136.html>, 2007-12-17
- <sup>17</sup> Lockemann Georg, Geschichte der Chemie, Sammlung Göschen, Band 265/265a, Walter de Gruyter und Co., Berlin, 1955, S.93
- <sup>18</sup> Wikipedia, Chemisches Gleichgewicht, Störung des Gleichgewichtes - Prinzip von Le Chatelier, 2007-12-10
- <sup>19</sup> Nernst Walter, Theoretische Chemie, Achte-Zehnte Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1921, S.525
- <sup>20</sup> Stickstoffoxide, Römpp Online, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2007
- <sup>21</sup> Wenzel K. F., Lehr von der Verwandtschaft der Körper, Dresden, 1777, 3.Ausgabe, herausg. V. D. H. Gründel, (Dresden 1800) zitiert in: Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, S.83
- <sup>22</sup> Böhm Walter, Die Naturwissenschaftler und ihre Philosophie, Herder & Co. Wien, 1961, S. 221
- <sup>23</sup> Asimov Isaac, Kleine Geschichte der Chemie, Wilhelm Goldman Verlag, München, 1965, S.131