

Systemdynamik: Iodwasserstoff-Gleichgewicht

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Reaktionsgleichung, Substanzdaten	2
3	Simulation	3
3.1	Simulationsdiagramm (Reaktions Typ 3)	3
3.2	Zeitdiagramme	3
3.3	Dokumentation (Gleichungen und Parameter).....	4
3.4	Vergleich von Messung und Simulation	5
3.5	Folgerung:	6
4	Literatur	6

1 Einleitung

Schon 1767 hat Pierre Joseph Macquer festgestellt, dass einige chemische Reaktionen nicht nur in eine Richtung laufen¹. Das Iodwasserstoff-Gleichgewicht zieht sich durch die Lehrbücher der Chemie^{2,3,4,5} und die chemische Literatur^{6,7,8,9,10} seit Ende des vorletzten und Beginn des letzten Jahrhunderts – genau ausgemessen wurde 1894 es von einem Begründer der chemischen Kinetik, Max Bodenstein¹¹. Dieses Beispiel wurde wohl deshalb so früh und eingehend beschrieben, weil es mit den damaligen experimentellen Möglichkeiten gut zugänglich war. Wasserstoff (H_2) lässt sich volumetrisch erfassen, Iod (I_2) kann mit einer Redox-Reaktion titriert werden und Iodwasserstoff (HI)¹² in Wasser leicht absorbiert und kann so mit einer Säure-Titration quantitativ bestimmt werden. Auch die Drücke ändern sich bei dieser Absorption praktisch quantitativ. Selbst die Katalyse dieser Reaktion lässt sich bis in diese Zeit zurückverfolgen.

Dieses gute Beispiel einer Gleichgewichts-Einstellung hat keine praktische Anwendung gefunden. Walter Nernst hat das Iodwasserstoff-Gleichgewicht unter dem Kapitel „Chemische Statik“ beschrieben¹³, und wird den Eindruck nicht los, dass man bis heute noch nicht gemerkt hat, dass chemische Gleichgewichte dynamische Gleichgewichte sind. Noch immer werden in Chemie-Lehrbüchern Gleichgewichte behandelt, ohne auf die Reaktionsgeschwindigkeiten einzugehen. Auch der legendäre Linus Pauling verwendet das Beispiel, aber mit einer falschen Temperatur oder einer falschen Gleichgewichtskonstanten¹⁴. Aber solche Fehler werden noch immer kaum beachtet.

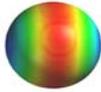
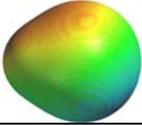
Hans-Georg Winkler schreibt im Vorwort zum Buch „Das Massenwirkungsgesetz“¹⁵: „Inzwischen hat sich (wie übrigens auch in der Mathematik) in der Schulchemie ein Wandel vollzogen, den man als Übergang von einer statischen zu einer kinetisch-funktionalen Denkweise charakterisieren könnte. Man versuchte von der sehr stark auf Stoffbeschreibungen und auf die Ableitung starrer Modelle ausgerichteten Chemie wegzukommen und die chemische Reaktion selbst in den Mittelpunkt zu stellen.“ Leider ist es bis bei diesen Versuchen geblieben.

Mit der Systemdynamik ist heute eine jedoch perfekte, wissenschaftlich korrekte Methodik vorhanden dynamische chemische Prozesse zu modellieren, simulieren und mit den Messungen zu vergleichen¹⁶ - die Lösungen der mathematischen Gleichungen werden bei der Simulation mit numerischen Verfahren gefunden. Man kann sich somit auf die chemischen und nicht auf die mathematischen Probleme konzentrieren – das machen selbst die Mathematiker mit Mathematiksoftware.

2 Reaktionsgleichung, Substanzdaten

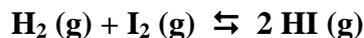
Hinreaktion: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ $\Delta H^0 = -11$ [kJ/mol], exotherme Reaktion¹⁷
 Aktivierungsenergie $\Delta G = +22$ [kJ/mol];

Tabelle 1: Thermodynamik^{18,19}

Substanz	Elektronenhülle Dichteverteilung	ΔH_f^0 [kJ/mol]	ΔS^0 [J/mol/K]	ΔG_f^0 [kJ/mol]
H ₂ (g)		0	131.21	0
I ₂ (g)		62.26	260.6	15.4
HI (g)		25.10	206.3	2
Reaktion		-12.06	20.19	-11.4

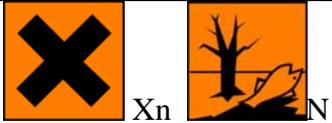
Iodwasserstoff, HI, bildet mit Wasser die sehr starke Iodwasserstoff-Säure. Es ist eine ausserordentlich starke Säure: $\text{pKs}(\text{HI}) = \text{ca. } -10$

Gleichung der Gleichgewichtsreaktion:



Die Vorwärtsreaktion und die Rückwärtsreaktion, beide sind je von 2 reagierenden Teilchen abhängig. Somit handelt es sich um Reaktionen 2. Ordnung²⁰.

Tabelle 2: Substanzdaten

Substanz	R-Sätze S-Sätze	Gefahrensymbole
Iod	R: 20/21-50 S: (2-)23-25-61	
Wasserstoff	R: 12 S: (2-)9-16-33	
Iodwasserstoff	R: 35 S: (1/2-)9-26-36/37/39-45	

Meist wird bei der Diskussion dieser Reaktion kein Experiment gezeigt, ein gutes Video zum Gleichgewicht kann diese Situation verbessern:

<http://www.cci.ethz.ch/experiments/HI/de/stat.html>

3 Simulation

Annahmen:

Das Modell geht von der einfachen Dissoziation von HI und der Reaktion von H₂ mit I₂ ohne Zwischenstufen aus (obwohl sich aus I₂ zuerst 2 I bilden).

- Mit dem Modell soll versucht werden, die vorhandenen experimentellen Daten nachzubilden.
- Die Gleichgewichtskonstante für 712 K ist aus den Literaturdaten (Tabelle 3) extrapoliert → $K=22$.
- Statt mit Mengen, wird mit Prozenten gerechnet (zum Vergleich mit dem Experiment).
- Die Geschwindigkeitskonstanten werden mit der Simulation ermittelt und dann mit Messwerten verglichen.

3.1 Simulationsdiagramm (Reaktions Typ 3²¹)

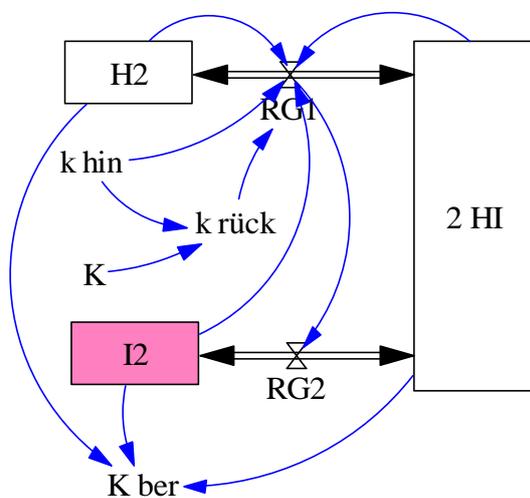
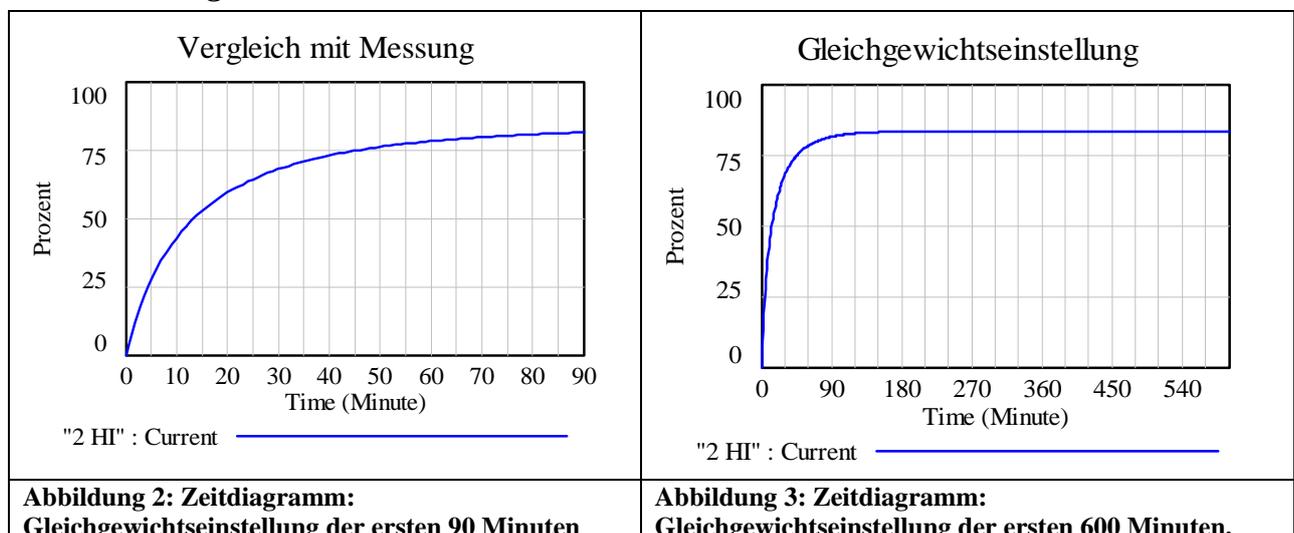


Abbildung 1: Simulationsdiagramm der Reaktion $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ (das Simulations-Modell)

Wichtig: Die Reaktionsgeschwindigkeit RG1 von Wasserstoff ist gleich gross wie RG2 von Iod.

3.2 Zeitdiagramme



Erst nach ca. 150 Minuten ist die Gleichgewichtskonstante einigermaßen konstant.

3.3 Dokumentation (Gleichungen und Parameter)

- (01) $"2 HI" = \text{INTEG} (RG1 + RG2, \quad 0)$
Units: Prozent [0,?]
- (02) $\text{FINAL TIME} = 600$
Units: Minute
The final time for the simulation.
- (03) $H2 = \text{INTEG} (-RG1, \quad 50)$
Units: Prozent [0,?]
Wasserstoffgas, bei einem Gas entsprechen die Volumenteile in Prozent auch den Anteilen in Mol
- (04) $I2 = \text{INTEG} (-RG2, \quad 50)$
Units: Prozent [0,?]
Iodgas, bei einem Gas entsprechen die Volumenteile in Prozent auch den Anteilen in Mol
- (05) $\text{INITIAL TIME} = 0$
Units: Minute
The initial time for the simulation.
- (06) $K = 25$
Units: Dmnl [0,16000]
Gleichgewichts-Konstante
- (07) $K_{\text{ber}} = 0.5 * "2 HI" * 0.5 * "2 HI" / (I2 * H2)$
Units: Dmnl [0,?]
HI entspricht $0.5 * 2 HI$
- (08) $k_{\text{hin}} = 0.0015$
Units: 1/(Minute*Prozent) [0,0.01]
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (09) $k_{\text{rück}} = k_{\text{hin}} / K$
Units: 1/(Minute*Prozent) [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (10) $RG1 = k_{\text{hin}} * H2 * I2 - k_{\text{rück}} * (0.5 * "2 HI") * (0.5 * "2 HI")$
Units: Prozent/Minute [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichzeitig wird I2 und H2 gebildet, also braucht es für ein I2 und ein H2 nur zwei HI
- (11) $RG2 = RG1$
Units: Prozent/Minute [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeit, Diese Reaktionsgeschwindigkeit entspricht genau der von Wasserstoff zu HI
- (12) $\text{SAVEPER} = 1$
Units: Minute [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (13) $\text{TIME STEP} = 0.1$
Units: Minute [0,?]
The time step for the simulation.

3.4 Vergleich von Messung und Simulation

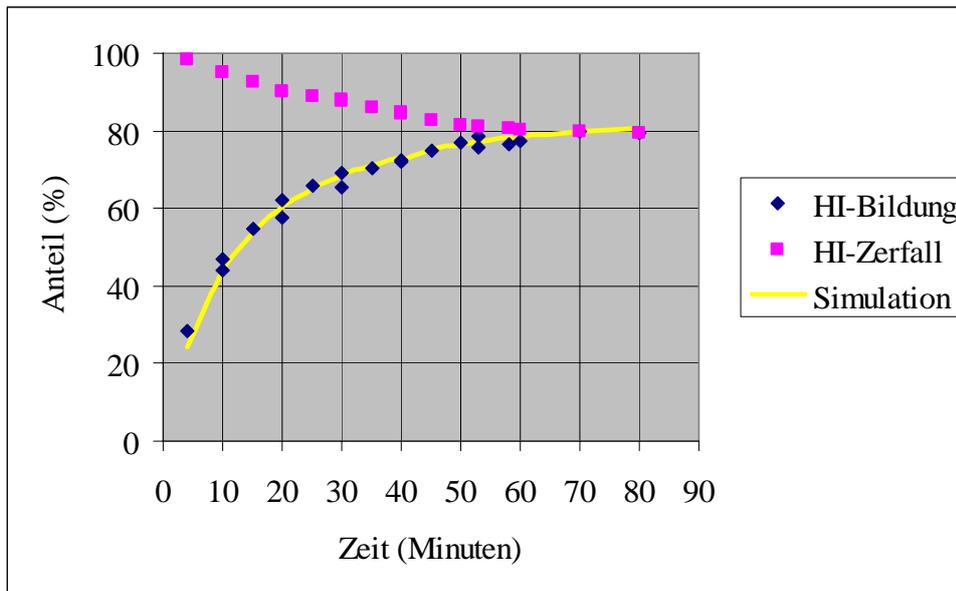


Abbildung 4: Vergleich von Messung und Simulation (Temperatur: 721 K)

Die Halbwertszeit dieser Reaktion 2. Ordnung²² kann aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden mit der Formel:

$$\text{HWZ} = \frac{1}{k_{\text{hin}} \cdot I_2(\%)} = \frac{1}{0.0015 \cdot 50} = 13.3$$

Dieser Wert stimmt mit den Messungen recht gut überein.

Tabelle 3: Vergleich mit Literaturdaten

Temperatur [°C]	Temperatur [K]	Gleichgewichtskonstante $K^{23,24}$	K (Simulation) Basis: 1.1
25	298	794	973
227	500	160	203
427	700	54	31
443	716 ²⁵	56.7	27
448	721 ²⁶	50.5	25

Temperatur 721 [K] $\rightarrow K \approx 22$

$K = e^{(-\Delta G / (R \cdot T))}$; Gleichgewichtskonstante (ΔG aus Tabelle 1); K (298 K) = 99

Hier ist noch eine recht grosse Diskrepanz zu den gemessenen K -Werten vorhanden!

Mit der Gleichung von Arrhenius ergibt sich für die Umrechnung der Gleichgewichtskonstanten für eine bestimmte Temperatur²⁷:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2.303 \cdot R} \left[\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]; \text{ die Überprüfung der Messwerte von 298 und 700 K mit dieser}$$

Formel ergab eine Übereinstimmung mit 10% Abweichung.

Tabelle 4: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der Bildung von HI²⁸

Temperatur [K]	k [M/s]
573	2.91×10^{-6}
673	8.38×10^{-4}
773	7.65×10^{-2}

Interpolation: Temperatur 721 K \rightarrow $k \approx 0.007$; Modellwert: $k_{\text{hin}} = 0.0015$;

Die Abweichung zwischen diesem Literaturwert und dem Modellwert ist mit dem Faktor 4.7 beachtlich. Bei den experimentellen Daten fehlen jedoch die wichtigen Hinweise über den Druck und die Konzentrationen resp. Mengen.

3.5 Folgerung:

Das Gleichgewicht $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ stellt sich bei über 400 °C erst nach mehr als 2 Stunden ein. Daher ist es sehr verwunderlich, dass dieser Ablauf in den Lehrbüchern, Aufgabensammlungen und Skripts der Chemie so weit verbreiteten Gleichgewichts mit der Reaktionsgeschwindigkeit kaum in Verbindung gebracht und mit guten Daten so wenig gestützt ist. Für die praktische Umsetzung von Reaktionen ist die Dynamik wichtig.

“Satisfaction of one's curiosity is one of the greatest sources of happiness in life.”
Linus Carl Pauling (1901-1994), amerikanischer Chemiker

Dynamik kann viel Motivation bringen, denn hier werden die Fragen nach der **Reaktivität** gestellt. Mit dem nicht präzise definierten 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 – in unserem Fall von H_2/I_2 und HI ist diese Reaktivität relativ klein. Der Bau der Moleküle kann hier einige gute Antworten geben.

4 Literatur

¹ Herrn Peter Joseph Macquers, Chymisches Wörterbuch oder Allgemeine Begriffe der Chymie nach alphabetischer Ordnung, Weidmannische Buchhandlung, Leipzig, 1788

² Naumann Alexander Nicolaus Franz, Lehr- und Handbuch der Thermochemie, F. Vieweg, 1882, S. 131

³ Kolbe Hermann, Winkelmann Adolph August, Landolt Hans, Michaelis August, Horstmann August Friedrich, Graham Thomas, Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie, F. Vieweg und Sohn, 1885, S. 607

⁴ Feitknecht Walter, Grundriss der Allgemeinen und Physikalischen Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, S.126

⁵ Dickerson Richard E., Geis Irving, Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, p. 329

⁶ Hautefeuille Paul, Compt. Rend., 64, 1867, p. 618, Lemoine Clément Georges, Ann. Chim. Phys., [5] 12, 1877, p. 145 zitiert in: Nernst Walter, Theoretische Chemie, Achte-Zehnte Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1921, S. 521

⁷ Hoff Jacobus Henricus, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, F. Vieweg und Sohn, 1898, S. 155

⁸ Bodenstein Max Ernst August, Einfl. D. Temperatur auf Bildg. U. Zers. Von Jodwasserstoff, Deutsche Chemische Gesellschaft, Verein Deutscher Chemiker, L. Voss, 1899:2, S.331

-
- ⁹ Höber Rudolf, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, W. Engelmann, 1902, S. 77, 278, 281
- ¹⁰ Nernst Walther, Theoretische Chemie, F. Enke, 1903, S. 278, 433
- ¹¹ Bodenstern Max Ernst August, Z. phys. Chem., 13, 1894, S. 56
- ¹² Jodwasserstoff, Meyers Konversationslexikon, Autorenkollektiv, Verlag des Bibliographischen Instituts, Leipzig und Wien, 1885-1892, Vierte Auflage, S. 226
- ¹³ Nernst Walter, Theoretische Chemie, Achte-Zehnte Auflage, Ferdinand Enke, Stuttgart, 1921, S. 521
- ¹⁴ Pauling Linus, Chemie, eine Einführung, Verlag Chemie, Weinheim, 1962, S. 361
- ¹⁵ Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, S. 7
- ¹⁶ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, verlag pestalozzianum, Zürich 2006
- ¹⁷ Flörke Wilhelm, Wolff Robert, Glaum Erwin, Kursthemen Chemie, Allgemeine und Physikalische Chemie, Bildungsverlag EINS GmbH, Troisdorf, 1985
- ¹⁸ CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 1980, 61st Edition, D-71
- ¹⁹ Aylward Gordon H., Datensammlung Chemie in SI-Einheiten, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1975, S. 90
- ²⁰ Stevens B., Chemical Kinetics, Chapman & Hall, London 1961, p.24
- ²¹ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 50ff
- ²² Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, 59ff
- ²³ Atkins Peter, Jones Loretta, Chemical Principles, W.H. Freeman and Company, New York, 1998, p. 412
- ²⁴ Mortimer Charles E., Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 414
- ²⁵ Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, S. 62
- ²⁶ Dickerson Richard E., Geis Irving, Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, p. 329
- ²⁷ Atkins Peter, Jones Loretta, Chemical Principles, W.H. Freeman and Company, New York, 1998, p. 426
- ²⁸ Purdue University, Chemistry, Activation Energy,
<http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch22/activate.html>, 2007-11-23