

Systemdynamik der Katalyse $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeCl}_3$

Inhalt

1	Dynamik in der Chemie	1
2	Schritte der Systemdynamik.....	2
3	Ein Katalysator.....	2
4	Das Experiment.....	3
4.1	Durchführung	3
4.2	Beobachtung.....	3
4.3	Messungen.....	5
4.4	Reaktionsgleichung.....	5
5	Simulation	5
5.1	Prinzip der Rückkopplung (Typ 2).....	5
5.2	Die Rückkopplung und der Verbrauch von Edukten (Typ 10).....	7
5.3	Die Rückkopplung mit der Temperatur mit der RGT-Regel	8
5.4	Abschätzung des Temperaturverlaufs mit der Abkühlung.....	10
5.5	Vergleich von Messung und Simulation	12
5.6	Interpretation	12
6	Temperaturverlauf mit der Gleichung von Arrhenius.....	12
6.1	Interpretation	15
7	Bezug zum Alltag.....	15
8	Weitere Möglichkeiten.....	16
9	Folgerung	17
10	Literatur.....	17

1 Dynamik in der Chemie

Dynamik in der Chemie? Die ist nicht neu. Der sächsische Staatschemiker Wenzel hat die Reaktionsgeschwindigkeit 1777 beim Auflösen von Kupfer- und Zink-Münzen beschrieben¹. Wir sprechen leider selten darüber, oft nur gerade bei Show-Experimenten – und die müssen nicht so genau verstanden werden wie der Trick eines Zauberkünstlers. In den Chemielehrbüchern der Allgemeinen Chemie nehmen Reaktionsgeschwindigkeiten höchstens 5% der Seiten ein, selbst beim chemischen Gleichgewicht wird das Kunststück zustande gebracht, nicht über Geschwindigkeiten sprechen zu müssen. Wenn aber sogar beim Autokatalysator nur Edukte und Produkte erwähnt werden und die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht einmal andeutungsweise abgeschätzt wird, dann scheint hier ein grosses Gebiet brach da zu liegen.

Dieses Defizit ist nicht zuletzt durch den Umstand erklärbar, dass die mathematischen Ansprüche um dynamische Modelle zu beschreiben, ausser bei den einfachsten Fällen, mehr als den Mittelschulstoff verlangten. Das hat sich mit dem Einsatz der Computer mit numerischer Mathematik nun grundlegend geändert. Meist kommt man in den chemischen Anwendungen der Systemdynamik mit den vier Grundoperationen und den Potenzen aus. Diese Simulationen sind wertvoll, zeigen sie doch die Modelle und zudem ermöglichen sie, aktiv Erfahrungen mit einzelnen Parametern zu erhalten.

**"Wer immer nur das tut, was er schon kann,
bleibt immer nur das, was er schon ist."**

Henry Ford (1863-1947) amerikanischer Automobilhersteller

2 Schritte der Systemdynamik

Ein System ist ein geordnetes Zusammenwirken von Elementen. Viele Teile der Welt kann man sich aus Systemen aufgebaut vorstellen, wer diese beschreiben kann, versteht die Welt besser.

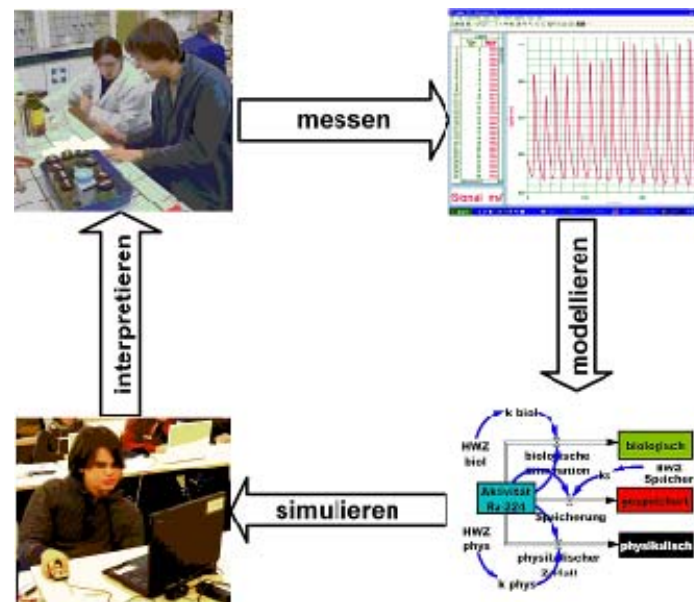


Abbildung 1: Problemlösen mit dem systemdynamischen Ansatz

Simulieren bedeutet nachahmen. Eine Simulation ist eine vereinfachte Darstellung realer Vorgänge. Die Simulation baut dabei auf ein Modell einer realen Situation auf.

3 Ein Katalysator

Ausserordentlich ist, dass Andreas Libavius bereits 1597 in seinem Buch „Alchymia“ den Begriff „Katalyse“ verwendet². 1835 hat der schwedische Chemiker Jöns Berzelius den Begriff Katalysator mit folgenden Worten in der Funktion umschrieben¹: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu wecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich zu solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.“

Heute ist der Katalysator definiert²: „Stoffe, die die Aktivierungsenergie zum Ablauf einer bestimmten Reaktion herabsetzen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, ohne bei der Reaktion verbraucht zu werden; er geht unverändert aus der Reaktion hervor.“

Katalyse ist wie ein Mysterium:

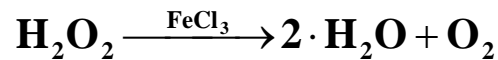
- Sie ermöglicht etwas, das vorher nahezu unerreichbar schien, und lässt damit ein Hindernis überwinden.
- Sie ist verknüpft mit dem Wunder des Verbrauchs und der Erneuerung.

¹ Zitiert nach Ostwald Wilhelm, Leitlinien der Chemie, Leipzig, 1906

² Katalysator, Thieme Römpp Online, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2007-12-08

4 Das Experiment

Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Eisenchlorid als Katalysator^{3,4}.



Das Experiment zeichnet sich dadurch aus, dass:

- es sehr einfach durchzuführen ist,
- einen kleinen experimentellen Aufwand erfordert,
- sehr anschaulich die Wirkungsweise eines Katalysators zeigt,
- einfach mit Messungen verfolgt werden kann,
- billige Ausgangsstoffe verwendet,
- eine einfache Entsorgung erlaubt.

Tabelle 1: Übersicht über die Experimente

Verwendete Substanzen	Messung 1	Messung 2	Messung 3
Eisen(III)-chlorid-Lösung (0.1 mol/l) Keine Gefahrenklassierung	0.8 ml	0.6 ml	0.4 ml
Wasserstoffperoxid (30%) Ätzend (C) R-Sätze: 22-41 S-Sätze: 17-26-28.1- 36/37/39-45	5 ml	5 ml	5 ml
dest. Wasser	0.2 ml	0.4 ml	0.6 ml
Total Volumen	6 ml	6 ml	6 ml



3 Grosse Reagenzgläser mit je einem Temperatursensor (z.B. Vernier⁵, Stainless Steel, PASCO⁶, Stainless Steel Temperature Probe).

4.1 Durchführung

In ein grosses Reagenzglas werden folgende Substanzen vorgelegt:

0.8 ml FeCl₃ 0.1 mol/l und 0.2 ml Wasser (Varianten: 0.6 ml FeCl₃ und 0.4 ml Wasser, 0.4 ml FeCl₃ und 0.6 ml Wasser)

Dann werden rasch 5 ml 30% H₂O₂ zugegeben.

Der Temperaturverlauf wird mit einer Messfrequenz von mindestens 1 Messung pro Sekunde verfolgt.

4.2 Beobachtung

Beim Mischen vom gelben Eisenchlorid mit dem farblosen Wasserstoffperoxid, färbt sich die Reaktionsmischung dunkelbraun, was ein Hinweis ist, dass der **Katalysator** eine chemische Bindung mit dem H₂O₂ eingegangen ist.

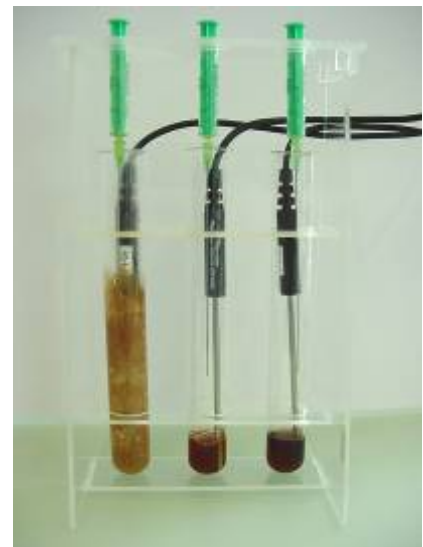


Abbildung 2: Experimentelle Anordnung; das Gemisch im Reagenzglas links siedet.



Abbildung 3: Reaktionskomplex des Katalysators, wenn er an der "Arbeit" ist. Katalysatorlösung 0.1 mol/l FeCl_3 , links: reine Lösung, Mitte: zusammen mit H_2O_2 beim reagieren, rechts: nach der Reaktion.

Die Farbveränderung bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid zur Eisenchlorid-Lösung weist darauf hin, dass eine chemische Reaktion stattgefunden hat.

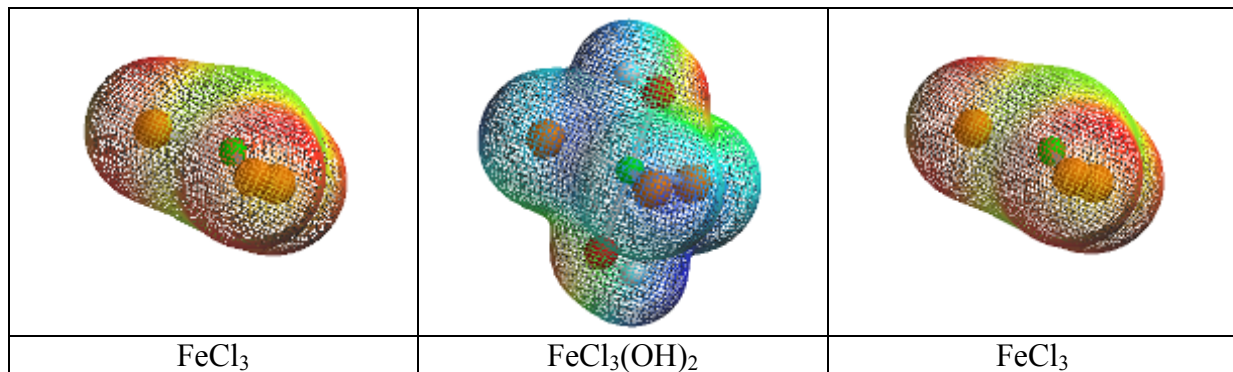


Abbildung 4: Katalysator entsprechend Abbildung 2 (nicht als Aquakomplexe dargestellt)

Die Temperatur erhöht sich, bis die Reaktionsmischung zum Sieden kommt. Nach Abschluss der Reaktion wird die Farbe der Lösung wieder hellgelb, wie sie am Anfang war.

Die Reaktion produziert Wärme. Damit wird die Reaktionsmischung erwärmt, die Temperatur steigt. Nach der RGT-Regel, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit pro 10°C um einen Faktor 2 – 3 zu. Somit wird die Reaktion rascher, die Temperatur steigt wieder usw. Das ist ein Beispiel einer **positiv rückgekoppelten Reaktion**.

Die Reaktionslösung nimmt nach der Reaktion wieder die ursprüngliche Farbe an. Wird erneut Wasserstoffperoxid zugegeben, dann verfärbt sich die Lösung erneut zu Braun und die Reaktion läuft am. Der Katalysator wurde bei der Reaktion somit nicht aufgebraucht.

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 Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante ist ein Mass für die Reaktivität. Da das FeCl_3 den Zerfall von H_2O_2 stark beschleunigt, ist die Aktivierungsenergie mit diesem Katalysator kleiner oder die Reaktivität von H_2O_2 grösser.

4.3 Messungen

Mit 3 Temperatursonden werden die 3 Ansätze simultan verfolgt.

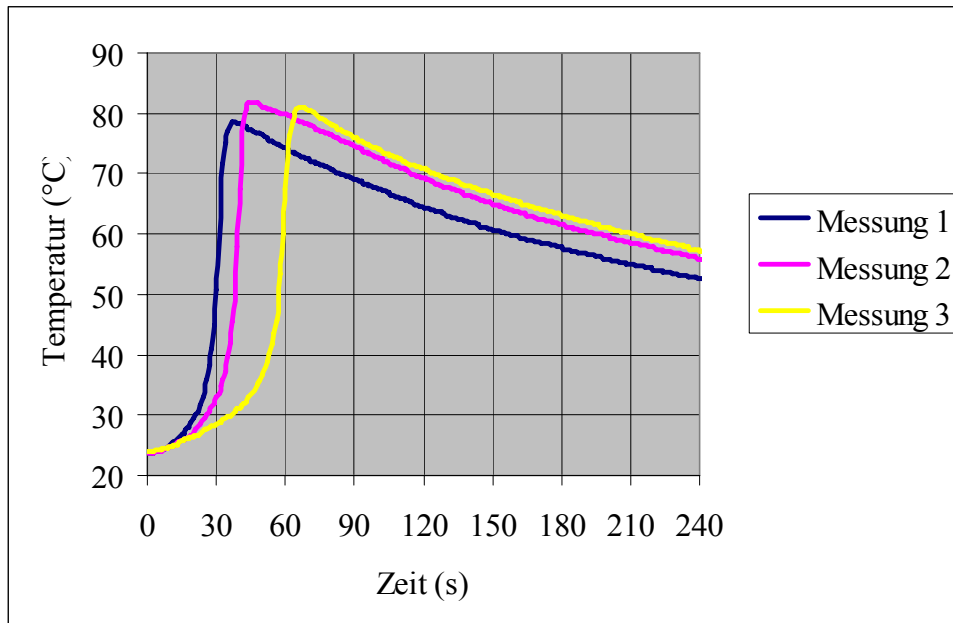
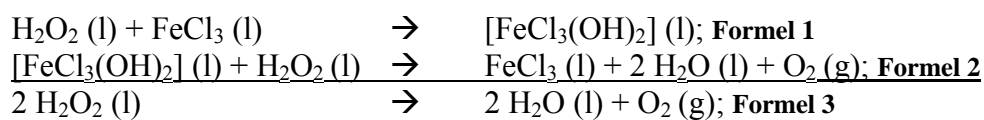


Abbildung 5: Zeitliche Verläufe der Temperaturmessungen von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit 3 unterschiedlichen Eisen(III)-chlorid-Lösungen (FeCl_3) als Katalysator.

Die Auswertung der Messdaten zeigt: Die Anstiegs-Geschwindigkeiten der Temperaturen sind proportional der Menge des eingesetzten Katalysators.

4.4 Reaktionsgleichung

Reaktion mit dem Katalysator⁷:



Gesamtreaktion $\Delta H = -98.02 \text{ kJ/mol}$;

5 Simulation

5.1 Prinzip der Rückkopplung (Typ 2)⁸

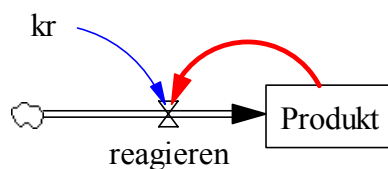


Abbildung 6: Einfachstes Simulationsdiagramm für eine rückgekoppelte Reaktion (Reaktion 1. Ordnung) (Simulation mit Vensim ® PLE)⁹.

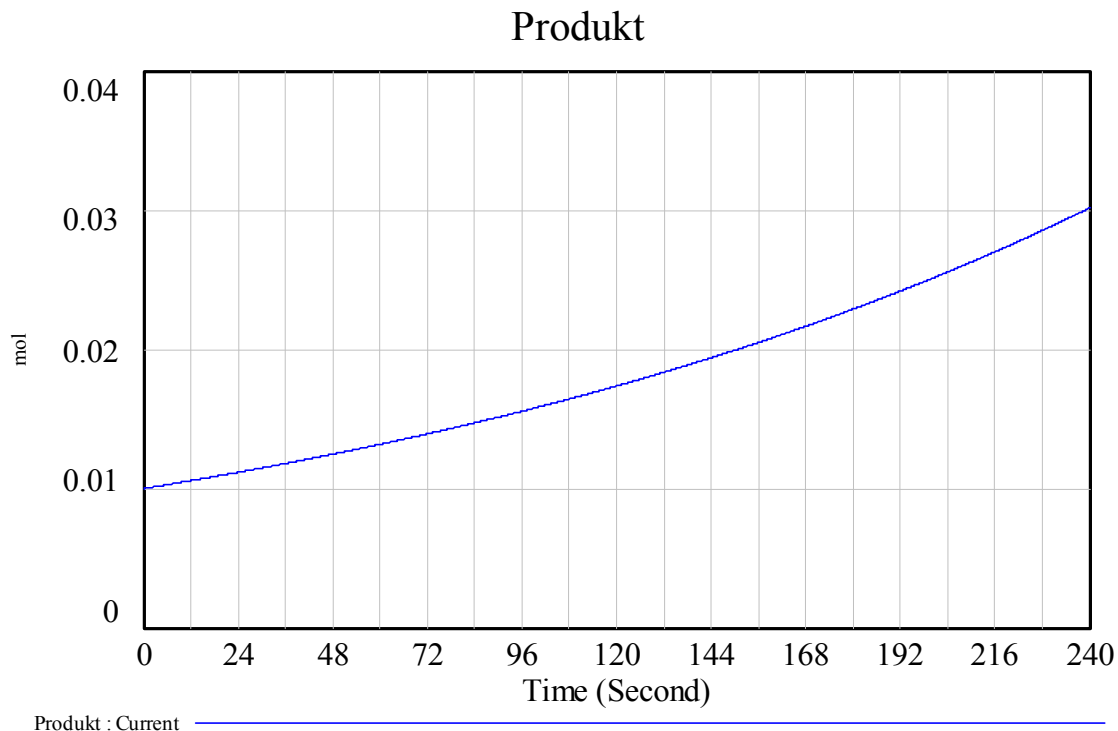


Abbildung 7: Zeitdiagramm für die bei der Bildung des Produkts freigesetzte Energie.

Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (1) Edukt= INTEG (-reagieren, 4.32)
Units: kJ [0,?]
Verfügbare Energie des Edukts, 5 ml 30% H₂O₂ --> 300 g/l,
MG = 34 g/mol, 5 ml --> 4.32 kJ
- (2) FINAL TIME = 240
Units: Second
The final time for the simulation.
- (3) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (4) kr= 0.05
Units: 1/Second [0,0.1]
Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
- (5) Produkt= INTEG (reagieren, 0.001)
Units: kJ [0,?]
Der Anfangswert darf nicht Null sein, weil sonst keine
Rückkopplung auftreten kann (Multiplikation mit 0!)
- (6) reagieren= kr*Produkt **(entspricht dem üblichen Ansatz: $dc/dt = k \cdot c$)**
Units: kJ/Second [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeit rückgekoppelt
- (7) SAVEPER = 1
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (8) TIME STEP = 0.1
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.

5.2 Die Rückkopplung und der Verbrauch von Edukten (Typ 10)¹⁰

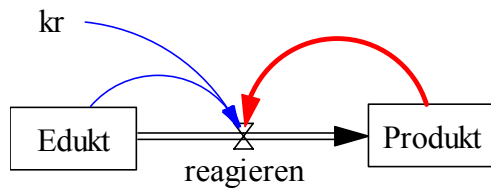


Abbildung 8: Simulationsdiagramm einer positiv rückgekoppelten Reaktion mit Edukt und Produkt (Reaktion 2. Ordnung).

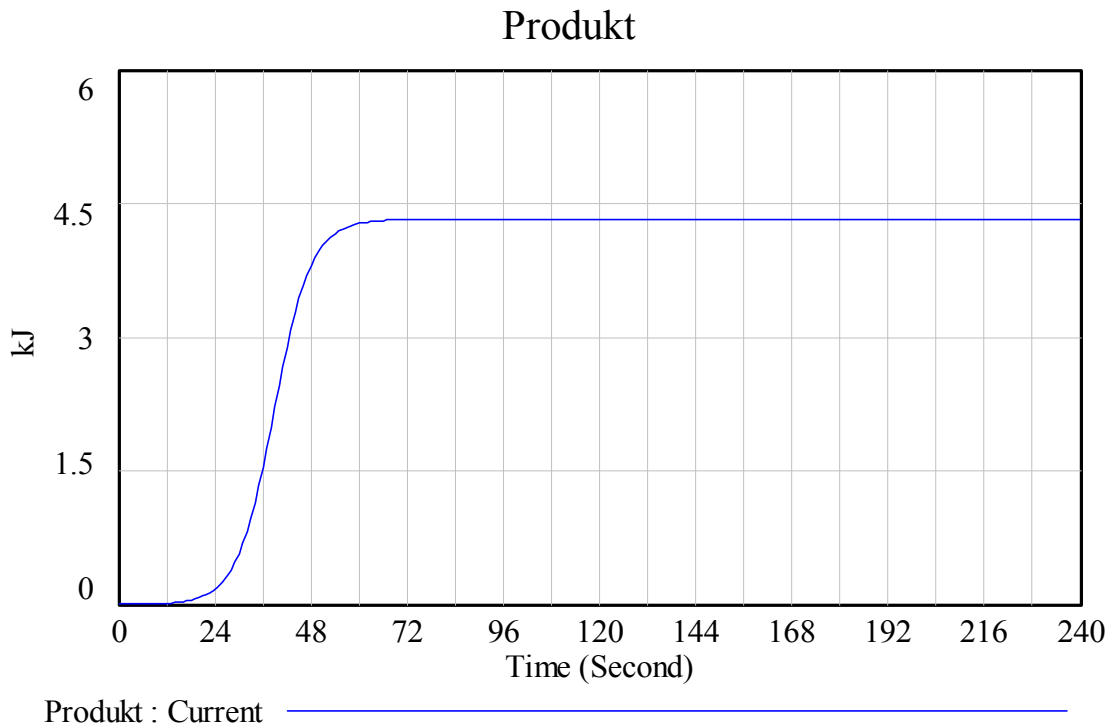


Abbildung 9: Zeitdiagramm für die bei der Bildung des Produkts freigesetzte Energie. Je mehr Energie freigesetzt wird, desto rascher die Reaktion, je weniger Edukt vorhanden ist, desto langsamer die Reaktion. Ist alles Edukt aufgebraucht, kommt die Reaktion zum Stillstand.

Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (1) Edukt= INTEG (-reagieren, 4.32)
Units: kJ [0,?]
Verfügbare Energie des Edukts, 5 ml 30% H₂O₂ --> 300 g/l,
MG = 34 g/mol, 5 ml --> 4.32 kJ
- (2) FINAL TIME = 240
Units: Second
The final time for the simulation.
- (3) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (4) kr= 0.05
Units: 1/(Second*kJ) [0,0.1]
Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante $k = \ln(2)/HWZ$
- (5) Produkt= INTEG (reagieren, 0.001)
Units: kJ [0,?]
Total freigesetzte Energie = Summe aller bei der Reaktion freigesetzten Energien, Der Anfangswert darf nicht 0 sein!
- (6) reagieren= kr*Edukt*Produkt
Units: kJ/Second [0,?]
Das ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion

- (7) SAVEPER = 1
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (8) TIME STEP = 0.01
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.

5.3 Die Rückkopplung mit der Temperatur mit der RGT-Regel

Die RGT-Regel

Die Messungen von van't Hoff¹¹ haben ihn zum Schluss geführt¹²:

„Bei der grössten Zahl der bis jetzt in dieser Richtung untersuchten Fälle, welche sich auf das Temperaturintervall 0° - 184° beziehen, ist nun sehr auffallend das Geschwindigkeitsverhältnis für 10 Grad Temperaturerhöhung etwa 2 bis 3 bei gewöhnlicher Temperatur, mit anderen Worten: eine Temperaturerhöhung um 10 Grad verdoppelt resp. verdreifacht die Reaktionsgeschwindigkeit.“ (Diese Aussagen sind mit 16 ganz unterschiedlichen Reaktionen belegt, wobei die meisten Faktoren über 2,5 liegen).

RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur Regel):

Eine Temperaturerhöhung um 10 Grad verdoppelt bis vervierfacht die Reaktionsgeschwindigkeit (van't Hoff) (Basis = 1.5 – 4);

Diese Basis kann den angegebenen Bereich z.T. weit übersteigen¹³.

$$f = \text{Basis}^{\frac{\text{Temperaturerhöhung}}{10}}$$

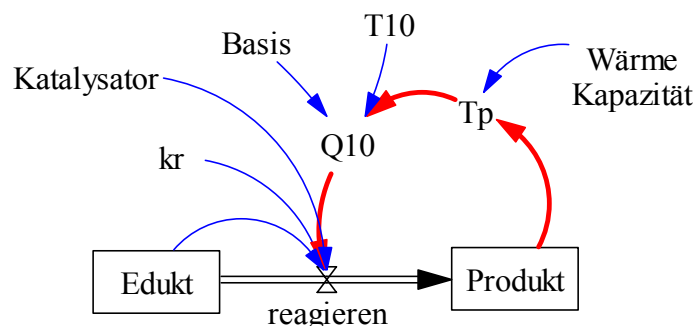
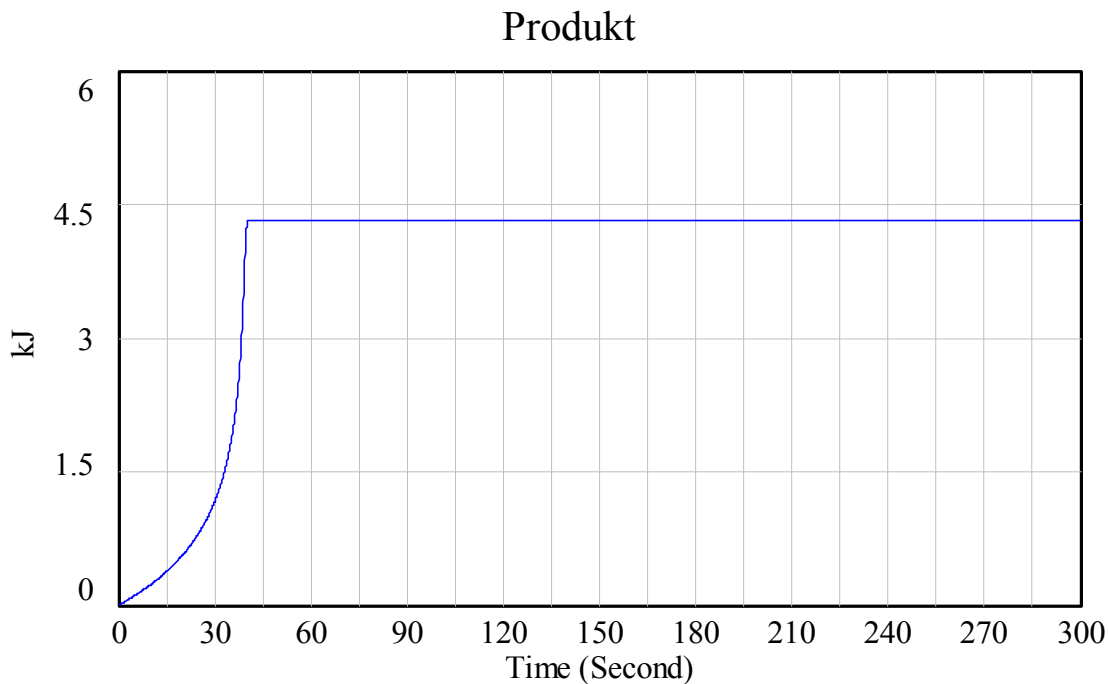


Abbildung 10: Simulationsdiagramm einer mit dem Edukt (Reaktion 1. Ordnung) und der Temperatur der Reaktionsmischung rückgekoppelten Reaktion (RGT-Regel).

Temperatur = Energie/Wärmekapazität; Formel 4

Faktor: $f = \text{Basis}^{\frac{\text{Temperaturdifferenz}/Q10}{10}}$; Q10=10 K; Formel 5



Produkt : Current

Abbildung 11: Zeitdiagramm

Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) Basis= 3
Units: Dmnl [1,3]
Die RG nimmt um einen Faktor 1-3 zu bei einer Erhöhung der Temperatur um 10 K. Das ist diese Basis 1-3.
- (02) Edukt= INTEG (-reagieren, 4.32)
Units: kJ [0,?]
Verfügbare Energie des Edukts, 5 ml 30% H2O2 --> 300 g/l, MG = 34 g/mol, 5 ml --> 4.32 kJ
- (03) FINAL TIME = 300
Units: Second
The final time for the simulation.
- (04) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (05) Katalysator= 0.042
Units: Dmnl [0.021,0.063,0.021]
- (06) kr= 0.11
Units: 1/Second [0.001,0.01]
Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante $k = \ln(2)/\text{HWZ}$, Wert aus dem Anstieg bei den Messungen, daraus leitet sich der Wert für den Katalysator ab.
- (07) Produkt= INTEG (reagieren, 0.001)
Units: kJ [0,?]
Total freigesetzte Energie = Summe aller bei der Reaktion freigesetzten Energien;
- (08) Q10= Basis^(Tp/T10)
Units: Dmnl [0,?]
RGT-Regel: Faktor um den die Geschwindigkeit bei einer Temperaturzunahme um 10 K steigt.
- (09) reagieren= $kr \cdot Q10 \cdot \text{Edukt} \cdot \text{Katalysator}$
Units: kJ/Second [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeit
- (10) SAVEPER = TIME STEP
Units: Second [0,?]

- (11) The frequency with which output is stored.
 $T_{10} = 10 * 1$
 Units: K [0,?]
 Pro 10 K verdoppelt sich die RG
- (12) $TIME\ STEP = 0.1$
 Units: Second [0,?]
 The time step for the simulation.
- (13) $T_p = \text{Produkt/Wärme Kapazität}$
 Units: K [0,?]
- (14) $\text{Wärme Kapazität} = 0.07$
 Units: kJ/K [0.01,0.1]
 Wärmekapazität des Reaktionsgemisches mit dem Gefäß

5.4 Abschätzung des Temperaturverlaufs mit der Abkühlung

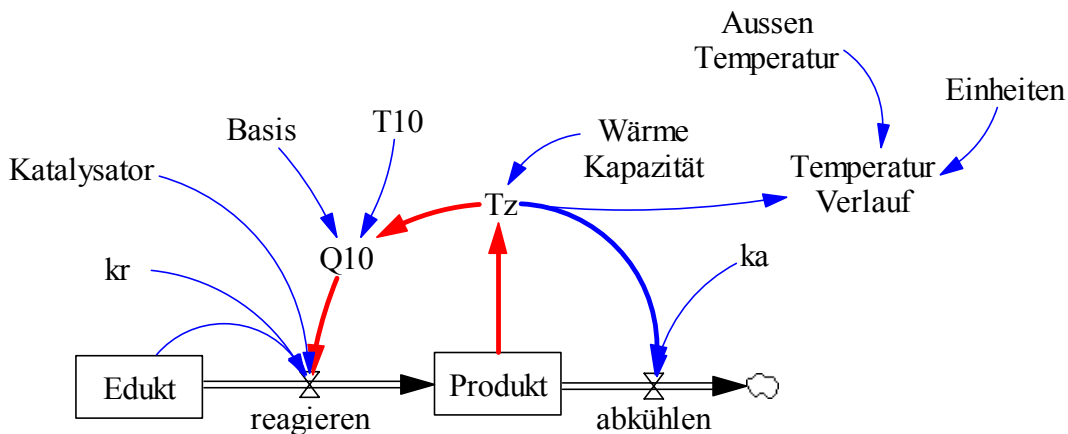
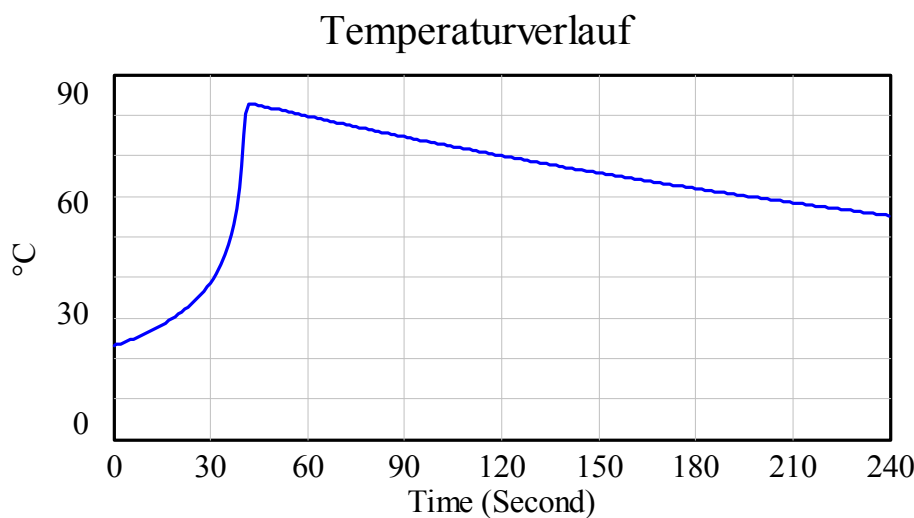


Abbildung 12: Simulationsdiagramm der über das Edukt (Reaktion 1. Ordnung), die Temperatur und die Abkühlung rückgekoppelten Reaktion.

Abkühlung: Die Abkühlrate „abkühlen“ ist proportional der Temperaturdifferenz von Reaktionsgemisch und Aussentemperatur. **Formel 6**
 Die Abkühlkonstante ist abhängig von: Gefäßmaterial, Gefäßform, Gefäßoberfläche, Kühlung (Luft, Tischplatte, Wasser..), sie muss experimentell ermittelt werden.



Temperatur Verlauf: Current —————

Abbildung 13: Zeitdiagramm

Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) $abk\u00fchlen = ka \cdot Tz$
Units: kJ/Second [0,?]
Das ist die Abk\u00fchlgeschwindigkeit der Reaktion
- (02) $Aussen\ Temperatur = 23$
Units: °C [10,30]
Anfangswert der Messung
- (03) $Basis = 3$
Units: Dmnl [1,3]
Die RG nimmt um einen Faktor 1-3 zu bei einer Erh\u00f6hung der Temperatur um 10 K.
- (04) $Edukt = INTEG(-reagieren, 4.32)$
Units: kJ [0,?]
Verf\u00fcgbare Energie des Edukts, 5 ml 30% H₂O₂ --> 300 g/l, MG = 34 g/mol, 5 ml --> 4.32 kJ
- (05) $Einheiten = 1 \cdot 1$
Units: °C/K
Die Temperaturzunahme in K entspricht der Temperaturzunahme in K
- (06) $FINAL\ TIME = 240$
Units: Second
The final time for the simulation.
- (07) $INITIAL\ TIME = 0$
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (08) $ka = 0.00022$
Units: kJ/Second/K [0.0001,0.001]
Abk\u00fchlkonstante, wie rasch k\u00fchlt sich das Reaktionsgemisch (mit Gef\u00e4ss) ab. ka h\u00e4ngt von der Gr\u00f6sse, der Form und vom Material des Reaktionsgef\u00e4sses ab, ebenso vom Material auf dem das Gef\u00e4ss steht.
- (09) $Katalysator = 0.042$
Units: Dmnl [0.021,0.063,0.021]
Katalysator
- (10) $kr = 0.11$
Units: 1/Second [0.001,0.01]
Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante $k = \ln(2)/HWZ$, Wert aus dem Anstieg bei den Messungen $kr=0.11$, daraus leitet sich der Wert f\u00fcr den Katalysator ab.
- (11) $Produkt = INTEG(reagieren-abk\u00fchlen, 0.001)$
Units: kJ [0,?]
Total freigesetzte Energie = Summe aller bei der Reaktion freigesetzten Energien
- (12) $Q10 = Basis^{(Tz/T10)}$
Units: Dmnl [0,?]
RGT-Regel: Faktor um den die Geschwindigkeit bei einer Temperaturzunahme um 10 K steigt.
- (13) $reagieren = kr \cdot Q10 \cdot Edukt \cdot Katalysator$
Units: kJ/Second [0,?]
Das ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion
- (14) $SAVEPER = 1$
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (15) $T10 = 10 \cdot 1$
Units: K [0,?]
Pro 10 K verdoppelt sich die RG
- (16) $Temperatur\ Verlauf = Tz \cdot Einheiten + Aussen\ Temperatur$
Units: °C [0,?]
- (17) $TIME\ STEP = 0.1$
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.
- (18) $Tz = Produkt / W\u00e4rme\ Kapazit\u00e4t$
Units: K [0,?]
Temperaturzunahme der Reaktionsmischung
- (19) $W\u00e4rme\ Kapazit\u00e4t = 0.07$
Units: kJ/K [0.01,0.1]
W\u00e4rmekapazit\u00e4t des Reaktionsgemisches mit Gef\u00e4ss

5.5 Vergleich von Messung und Simulation

„Eine Aussage ist genau dann wahr, wenn sie mit den Tatsachen übereinstimmt.“
Karl R. Popper (1902-1994) britischer Erkenntnisphilosoph

Nimmt man diese Aussage ernst, dann ist es wichtig, seine Modelle an experimentellen Daten zu überprüfen.

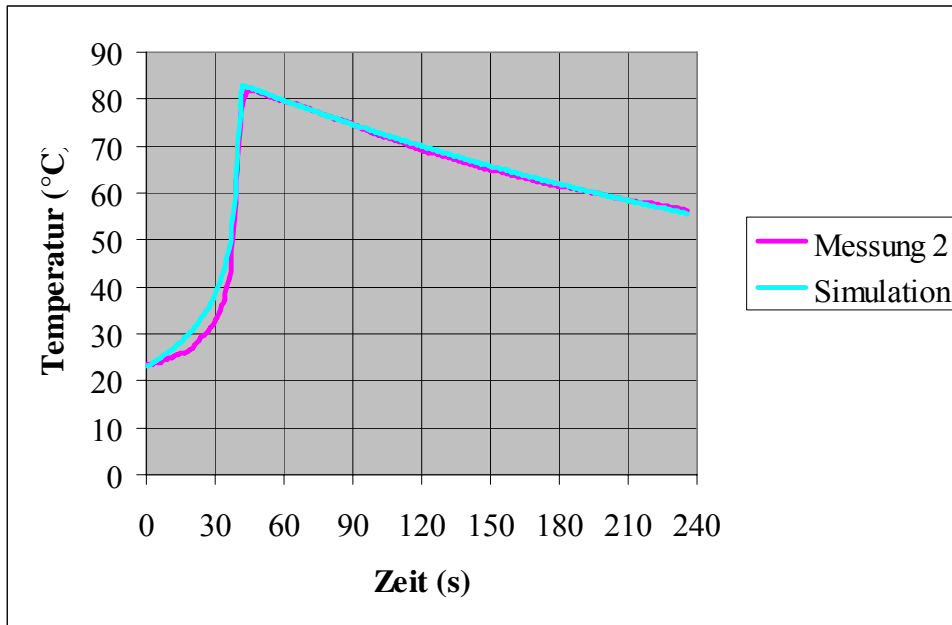


Abbildung 14: Zeitdiagramm für den Vergleich von Messung und Simulation

5.6 Interpretation

Nur mit der Basis 3 bei der RGT-Regel lassen sich die Messdaten einigermaßen korrekt nachsimulieren.

Am Anfang zeigen Experiment und Simulation eine systematische Abweichung. Das weist darauf hin, dass das Modell noch verbessert werden kann, um die Realität besser zu beschreiben. Das ist möglich, denn bei unserem Modell ist die Katalyse als Gleichgewichtsreaktion von Edukt und Katalysator zum Edukt-Katalysator-Komplex (Formeln 1 und 2) nicht berücksichtigt worden. Dieser Schritt hat jedoch eine Verlangsamung der Anfangsreaktion zur Folge, also genau das, was noch verbessert werden muss. Der Einfluss der Katalysatormenge wird durch die Simulation korrekt wiedergegeben.

6 Temperaturverlauf mit der Gleichung von Arrhenius

Die von Arrhenius 1889 aufgestellte, quantitative Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Temperatur bei chemischen Reaktionen¹⁴ lautet (Arrhenius Gleichung siehe Atkins-Jones¹⁵):

$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a / (R \cdot T))}$$

- k: Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,
- A: präexponentieller Faktor oder Frequenzfaktor,
- E_a: Arrhenius'sche Aktivierungsenergie,
- R: allg. Gaskonstante [8.3144 J · K⁻¹ · mol⁻¹]
- T: absolute Temperatur [Kelvin]

Aktivierungsenergie G_a und Frequenzfaktor A sind Experimenten mit 3 Temperaturen: 24.7, 34.7, 46.3 °C ermittelt. (k ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante)

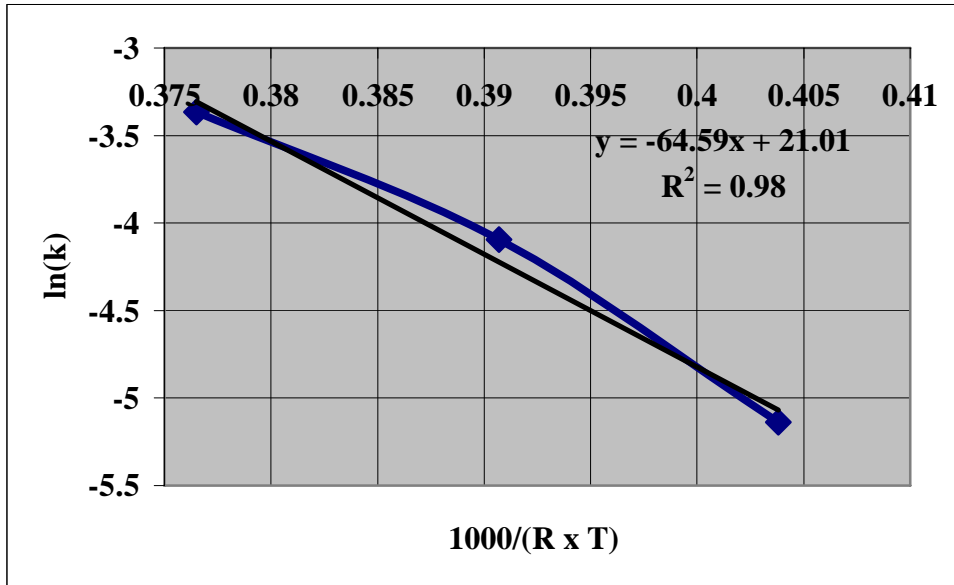


Abbildung 15: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors mit einem modifizierten Arrhenius-Plot

Aktivierungsenergie G_a: Steigung entspricht 64.59 kJ/mol → 64590 J/mol
 Frequenzfaktor A: y-Achsenabschnitt entspricht ln(A) → A=e^{21.01} = 1.33*10⁹

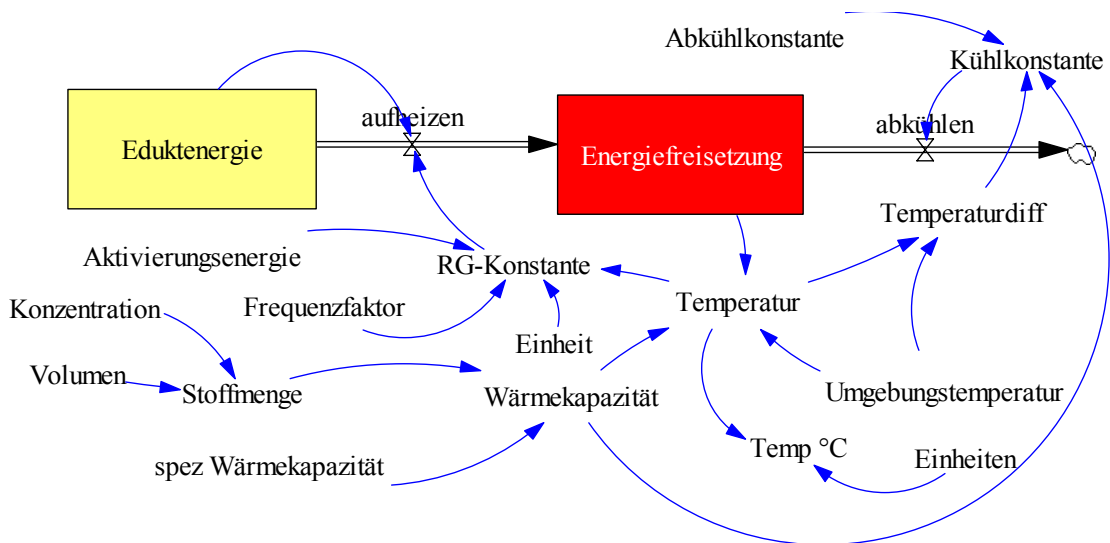


Abbildung 16: Simulationsdiagramm mit der Arrhenius-Gleichung

Dokumentation (Gleichungen, Parameter)

- (01) abkühlen= Kühlkonstante
Units: J/Second [0,?]
- (02) Abkühlkonstante= 0.003
Units: 1/Second [0,0.01]
- (03) Aktivierungsenergie= 63800
Units: J [60000,70000]
- (04) aufheizen= "RG-Konstante"*Eduktenergie
Units: J/Second [0,?]
- (05) Eduktenergie= INTEG (-aufheizen, 20000)
Units: J [0,?]
- (06) Einheit= 1*1
Units: K/J [1,1]
- (07) Einheiten= 1*1
Units: °C/K [1,?]
- (08) Energiefreisetzung= INTEG (+aufheizen-abkühlen, 0)
Units: J [0,?]
- (09) FINAL TIME = 240
Units: Second
The final time for the simulation.
- (10) Frequenzfaktor= 1.33e+009
Units: 1/Second [0,?]
- (11) INITIAL TIME = 0
Units: Second
The initial time for the simulation.
- (12) Konzentration= 17400
Units: mol/m3 [0,?]
mol/m3
- (13) Kühlkonstante= Abkühlkonstante*Temperaturdiff*Wärmekapazität
Units: J/Second [0,?]
- (14) "RG-Konstante"=Frequenzfaktor*EXP(-Aktivierungsenergie/(8.314*Temperatur)*Einheit)
Units: 1/Second [0,?]
- (15) SAVEPER = 1
Units: Second [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (16) spez Wärmekapazität= 4200
Units: J/mol/K [0,?]
- (17) Stoffmenge= Konzentration*Volumen
Units: mol/m3*m3
 $n = c \cdot V$
- (18) Temp °C= (Temperatur-273)*Einheiten
Units: °C [0,?]
- (19) Temperatur= Umgebungstemperatur+Energiefreisetzung/Wärmekapazität
Units: K [0,?]
- (20) Temperaturdiff= Temperatur-Umgebungstemperatur
Units: K
- (21) TIME STEP = 0.1
Units: Second [0,?]
The time step for the simulation.
- (22) Umgebungstemperatur= 298
Units: K
- (23) Volumen= 5e-006
Units: m3 [0,5e-005]
m3
- (24) Wärmekapazität= spez Wärmekapazität*Stoffmenge
Units: J/K

Die Abkühlkonstante kann aus dem Experiment direkt bestimmt werden (exponentieller Abfall der Temperatur nach beenden der Reaktion).

Der einzige freie Parameter ist die effektive spezifische Verdampfungswärme (c_p), die bei dem kleinen Wasservolumen und dem grossen Anteil an Gefässmasse nicht aus Tabellen erhalten werden kann.

6.1 Interpretation

Die Simulation berücksichtigt viele reale Parameter nicht. So z.B. die Verdampfung gegen Schluss der Reaktion, das Aufheizen des Reagenzglases, das keinen Beitrag zur Beschleunigung der Reaktion liefert.

Die Katalysatormenge ist in der Aktivierungsenergie enthalten, es fehlt das vorgelagerte Gleichgewicht.

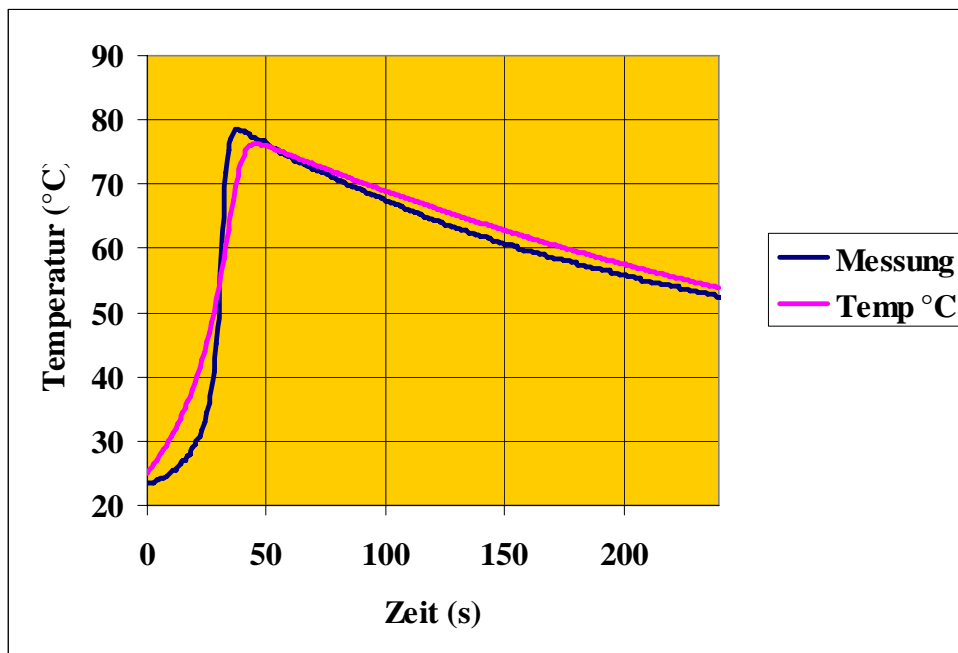


Abbildung 17: Vergleich von Messung und Simulation (mit Arrhenius-Gleichung)

Der Vergleich von Messung und Simulation ist deshalb nicht besonders gut, weil viele realen Parameter nicht berücksichtigt sind so z.B. das Verdampfen der Flüssigkeit (Abkühlung), die Isolation des Gefässes, die Form des Gefässes, der Einfluss der relativ grossen Temperatursonde.

7 Bezug zum Alltag

Exotherme Reaktionen sind wegen dieser Rückkopplung industriell immer kritisch – der Name Runaway-Reaktion weist darauf hin. Die grössten bekannten Chemieunfälle z.B. in Seveso (10. Juli 1976) und Bhopal (3. Dezember 1984) hatten die Ursache in exothermen Reaktionen.

8 Weitere Möglichkeiten

Dieses Beispiel eignet sich sehr gut, um:

- auf die Risiken von exothermen Reaktionen hinzuweisen (Runaway, Unfälle...),
- die Effektivität der Biokatalysatoren zu zeigen (Vergleich mit Catalase),
- die Thermodynamik aufzuzeigen,
- die Entgiftung von H_2O_2 zu demonstrieren,

Für diese und ähnliche Anwendungen sind folgend einige Angaben zusammengestellt.

Tabelle 2: Thermodynamische Daten

Substanz	ΔH_f^0 [kJ/mol]	ΔS^0 [J/mol/K]	ΔG_f^0 [kJ/mol]
O_2 (g)	0	205	0
H_2O (l)	-285	70	-237
H_2O_2 (l)	-188	109	-120

Tabelle 3: Wasserstoffperoxid ist extrem stabil bei üblichen Temperaturen, zerfällt jedoch bei höheren Temperaturen rascher¹⁶:

Temperatur °C	22	66	103
Anteil, der zerfallen ist:	< 1% pro Jahr	1% pro Woche	2% pro Tag

Eine normale Lösung von H_2O_2 ist ziemlich stabil und hat bei Raumtemperatur eine HWZ von ca. 7 Jahren. In alkalischen Lösungen ist H_2O_2 nicht stabil¹⁷.

Tabelle 4: Katalyse von Wasserstoffperoxid

Molekül	Molmasse [g/mol]	k [298 K]	Aktivierungsenergie ¹⁸ [kJ/mol]
Ohne Katalysator	(H_2O) 18	6.3E-14 ^a	75.4
$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ (dieses Exp.)	164	3.0E-12	64.6
$\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$	164	6E-10 ^b	52.6 ^b
I^-	127	1.2E-10 ^a	56.5
Pt	195	2.6E-9 ^a	49
Häm	364	1E-8 ^b	44 ^b
Catalase	250'000	3.4E-2 ^a	8.4

^a: berechnet nach: $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}$; A als Frequenzfaktor ist temperaturunabhängig; A ist für diese Reaktion ca. 2E-5

^b: abgeschätzt

Interpretation

Der Eisenkatalysator beschleunigt die Reaktion um einen Faktor 200-10'000. Die Biochemie ist hier weit überlegen, sie beschleunigt um einen Faktor 10¹²!!

9 Folgerung

Der Einsatz der Systemdynamik in Chemie und Biochemie ermöglicht einfache Modelle mit minimalem mathematischem Aufwand für die Erklärung heranzuziehen. Die Vergleiche von Messdaten, der Realität, und den Simulationen sind dann oft eine Herausforderung, die Modelle zu verbessern und zu verfeinern.

Katalysatoren können systemdynamisch gut verstanden werden, weil die Modelle ganz einfach und die Veränderungen in den Auswirkungen sofort sichtbar sind.

„There is no truth, only progress.“

Karl R. Popper, (1902-1994) britischer Erkenntnisphilosoph

10 Literatur

-
- ¹ 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, 83
 - ² Libavius Andreas, Alchymia, Band 1, S. 61
 - ³ Bützer P., Ein Katalysator sichtbar an der Arbeit (Ein einfaches Demonstrationsexperiment), Spektrum, 2, 1992, 34
 - ⁴ Bützer P., in Byland Th., Gloor P.(Hrsg.), ICT, einfach-praktisch, Wie Farben verschwinden und Zinsen wachsen, Bildung Sauerländer, Sauerländer Verlage, Aarau, 2002, 86
 - ⁵ Vernier Software & Technology, <http://www.vernier.com/>, 2007-11-22
 - ⁶ PASCO, <http://www.pasco.com/pasport/home.html>, 2007-11-22
 - ⁷ Steudel Ralph, Chemie der Nichtmetalle (Reaktionen von H₂O₂), Walter de Gruyter, 1998, 251-252
 - ⁸ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, 43ff
 - ⁹ Vensim ® PLE, Simulationssoftware, Ventana Systems Inc., <http://www.vensim.com/download.html>, 2007-12-12
 - ¹⁰ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, 98ff
 - ¹¹ Jacobus Henricus van 't Hoff (Nobelpreis 1901) : "in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the laws of chemical dynamics and osmotic pressure in solutions"
 - ¹² Cohen E., Studien zur chemischen Dynamik, nach van't Hoff J.H., Etudes de dynamique chimique, Frederik Muller & Co, Amsterdam, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1896, 128
 - ¹³ Für physikalische Prozesse (Diffusion, Leitfähigkeit) Basis <1.5, für chemische/biochemische Prozesse Basis ≈ 2-3, für Proteindenaturierung (Coagulation) Basis ≈ 12 - 1000
 - ¹⁴ Svante August Arrhenius (Nobelpreis 1903):Im "Presentation Speech" heisst es unter anderem: „One of the most important consequences of Arrhenius's theory was the completion of the great generalizations for which the first Nobel Prize for Chemistry was awarded to Van't Hoff.“
 - ¹⁵ Atkins P., Jones L., Chemical Principles, W.H. Freeman and Co., New York, 1999, 595ff
 - ¹⁶ Hydrogen Peroxide (H₂O₂), TECHNICAL INFORMATION, <http://www.h2o2-4u.com/tech.html>, 2004-08-12
 - ¹⁷ Stevens B., Chemical Kinetics, Chapman & Hall, London 1961, p.7
 - ¹⁸ Chung Chieh, Cyberspace Chemistry (CaCt), Catalysts and Energy of Activation, Ea, http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c123/ea_catalyst.html, 2007-11-23