

Die Geschwindigkeit zum Gleichgewicht

Peter Bützer

Inhalt

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Reaktionsgleichung, Substanzdaten | 2 |
| 3 | Simulation | 3 |
| 3.1 | Simulationsdiagramm (Reaktions-Typ 3) | 4 |
| 3.2 | Zeitdiagramme | 4 |
| 3.3 | Dokumentation (Gleichungen und Parameter)..... | 4 |
| 3.4 | Vergleich von Messung und Simulation | 5 |
| 3.5 | Folgerung: | 7 |
| 4 | Das Prinzip von Le Châtelier | 7 |
| 4.1 | Simulation | 8 |
| 4.1.1 | Simulationsdiagramm..... | 8 |
| 4.1.2 | Dokumentation (Gleichungen und Parameter)..... | 8 |
| 4.1.3 | Zeitdiagramm | 10 |
| 4.2 | Der neue Umgang mit dem Prinzip von Le Châtelier | 10 |
| 4.3 | Die Reaktion ist keine Elementarreaktion..... | 11 |
| 5 | Literatur..... | 12 |

(Im Hintergrund: Kanji-Zeichen für Gleichgewicht)

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 (H₂) lässt sich volumetrisch erfassen, Iod (I₂) 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. Wie vor 1879 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 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

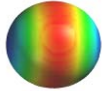

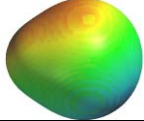
Denkweise charakterisieren könnte. Man versuchte von der sehr stark auf Stoffbeschreibungen und auf die Ableitung starrer Modelle ausgerichteten Chemie wegzukommen und die chemische Reaktion selbst in den Mittelpunkt zu stellen.“ Leider ist es bis bei diesen Versuchen geblieben.

Mit der Systemdynamik ist heute eine wirkungsvolle, 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 – so umgehen selbst die Mathematiker mit Mathematiksoftware das blossе Handwerk.

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];

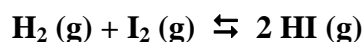
Tabelle 1: Thermodynamik^{18,19}

| 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 |

Literatur mit sehr stark abweichenden Daten wurde nicht berücksichtigt (z.B.²⁰).

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, eine thermodynamische Kontrolle^a:



Die Vorwärtsreaktion und die Rückwärtsreaktion, beide sind je von 2 reagierenden Teilchen abhängig. Somit handelt es sich um Reaktionen 2. Ordnung²¹.

^a thermodynamic control of product composition: The term characterizes conditions that lead to reaction products in a proportion governed by the equilibrium constant for their interconversion and/or for the interconversion of reaction intermediates formed in or after the rate-limiting step. (Some workers prefer to describe this phenomenon as 'equilibrium control'.) IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/T06316.html>, 2007-12-17

Tabelle 2: Substanzdaten

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

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)²².

- $v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$; $v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot [\text{HI}]^2$; $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$; dieser Ansatz gilt beispielsweise für das Gleichgewicht von HBr nicht²³.
- Mit dem Modell soll versucht werden, die vorhandenen experimentellen Daten nachzubilden.
- Die Gleichgewichtskonstante für 712 K ist aus den Literaturdaten (Tabelle 3) extrapoliert $\rightarrow K=22$.
- Statt mit Mengen^b, wird mit Prozenten gerechnet (zum Vergleich mit dem Experiment).
- Die Geschwindigkeitskonstanten werden mit der Simulation ermittelt und dann mit Messwerten verglichen.

^b Das Massenwirkungsgesetz hat den Begriff „active Masse“ anstelle des heutigen Konzentrationsbegriffs verwendet.

3.1 Simulationsdiagramm (Typ 3)²⁴

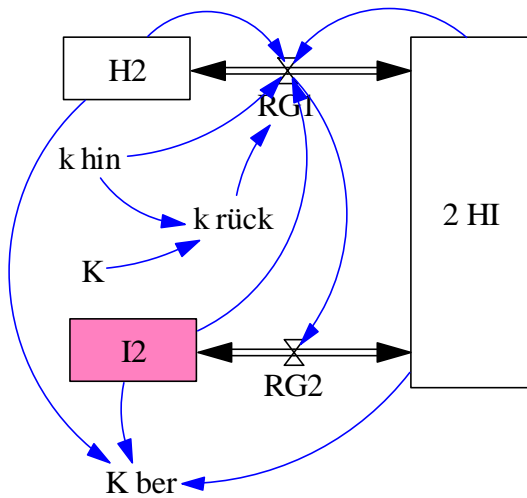
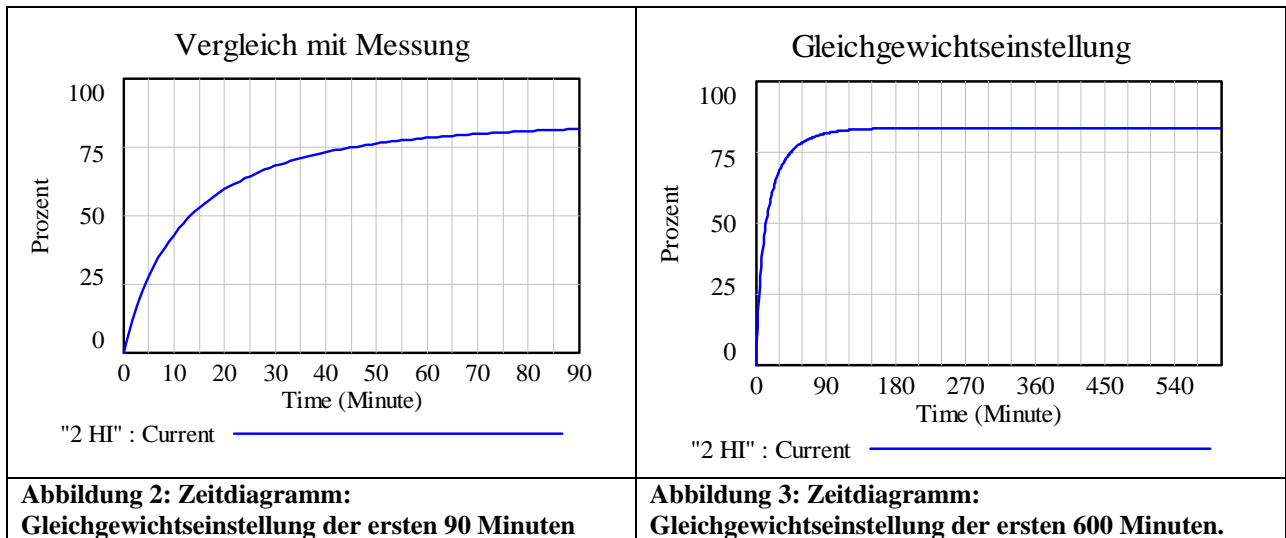


Abbildung 1: Simulationsdiagramm der Reaktion $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$ (das Simulations-Modell) (Simulationssoftware Vensim PLE)²⁵

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"= INTEG (RG1+RG2, 0)
Units: Prozent [0,?]
- (02) FINAL TIME = 600
Units: Minute
The final time for the simulation.
- (03) H2= INTEG (-RG1, 50)
Units: Prozent [0,?]
Wasserstoffgas, bei einem Gas entsprechen die Volumenteile in Prozent auch den Anteilen in Mol
- (04) I2= INTEG (-RG2, 50)
Units: Prozent [0,?]

- Iodgas, bei einem Gas entsprechen die Volumenteile in Prozent auch den Anteilen in Mol
- (05) INITIAL TIME = 0
Units: Minute
The initial time for the simulation.
- (06) K= 25
Units: Dmnl [0,16000]
Gleichgewichts-Konstante
- (07) K ber= $0.5 \cdot 2 \text{ HI} \cdot 0.5 \cdot 2 \text{ HI} / (\text{I}_2 \cdot \text{H}_2)$
Units: Dmnl [0,?]
HI entspricht $0.5 \cdot 2 \text{ HI}$
- (08) k hin= 0.0015
Units: 1/(Minute*Prozent) [0,0.01]
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (09) k rück= k hin/K
Units: 1/(Minute*Prozent) [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (10) **RG1=** $k \text{ hin} \cdot \text{H}_2 \cdot \text{I}_2 - k \text{ rück} \cdot (0.5 \cdot 2 \text{ HI}) \cdot (0.5 \cdot 2 \text{ HI})$
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) SAVEPER = 1
Units: Minute [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (13) TIME STEP = 0.1
Units: Minute [0,?]
The time step for the simulation.

3.4 Vergleich von Messung und Simulation

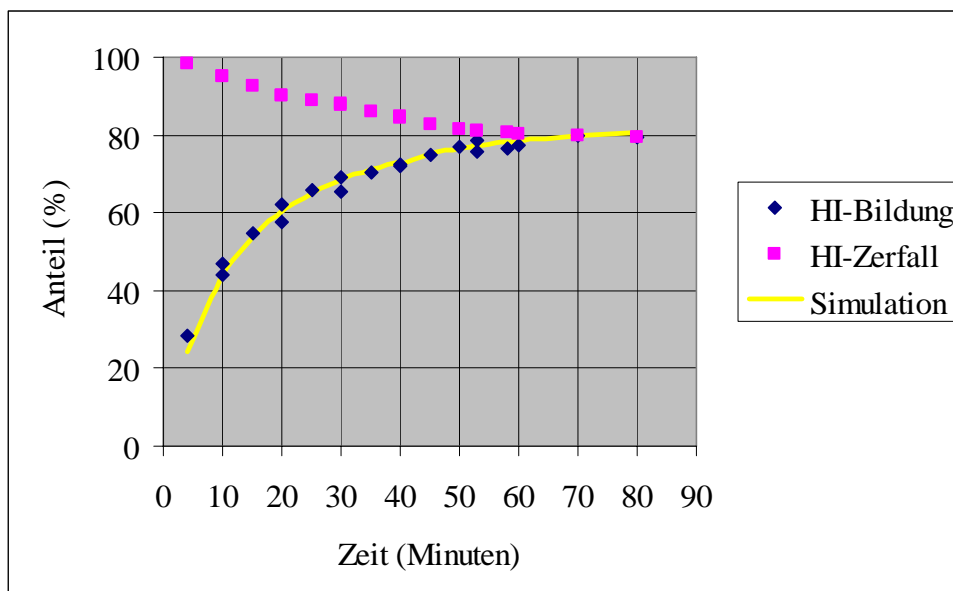


Abbildung 4: Vergleich von Messung und Simulation (Temperatur: 721 K)

Dass Reaktionsgeschwindigkeiten ohne die entsprechende Software nicht sehr einfach zu bestimmen sind, zeigt ein Buch zum Thema Kinetik chemischer Reaktionen²⁶, welches bei den Kurvenformen vom System $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ und den absoluten Werten falsch ist. Der korrekte Verlauf ist in Abbildung 5 dargestellt.

Reaktionsgeschwindigkeit

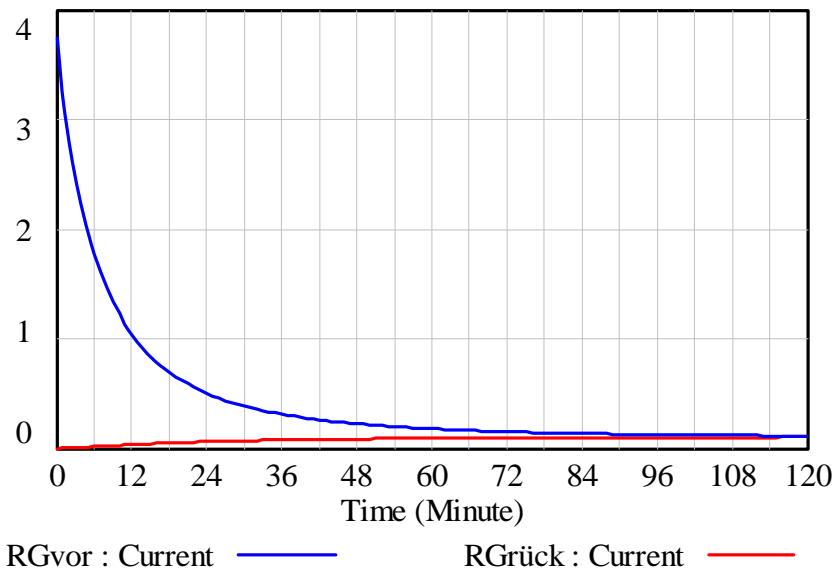


Abbildung 5: Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten der Reaktion vorwärts (RGvor: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$) und rückwärts (RGrück: $\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$)

Die Halbwertszeit dieser Reaktion 2. Ordnung²⁷ kann aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnet werden mit der Formel:

$$\text{HWZ} = \frac{1}{k_{\text{hin}} \cdot \text{I}_2(\%)} = \frac{1}{0.0015 \cdot 50} = 13.3$$

Dieser Wert stimmt mit den Messungen recht gut überein.

Tabelle 3: Vergleich mit Literaturdaten

| Temperatur [°C] | Temperatur [K] | Gleichgewichtskonstante $K^{28,29}$ | K (Simulation) Basis: 1.1 |
|-----------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| 25 | 298 | 794 | 973 |
| 227 | 500 | 160 | 203 |
| 427 | 700 | 54 | 31 |
| 443 | 716 ³⁰ | 56.7 | 27 |
| 448 | 721 ³¹ | 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 Temperatur³²:

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

Formel ergab eine Übereinstimmung mit 10% Abweichung.

Tabelle 4: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der Bildung von HI³³

| Temperatur [K] | k [M/s] |
|-------------------|----------------------|
| 556 ³⁴ | $3.52 \cdot 10^{-7}$ |
| 573 | $2.91 \cdot 10^{-6}$ |
| 673 | $8.38 \cdot 10^{-4}$ |
| 773 | $7.65 \cdot 10^{-2}$ |

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 Skripten 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. Guldberg und Waage haben das Massenwirkungsgesetz in den Jahren 1864 bis 1867 formuliert und 1879 mit den Reaktionsgeschwindigkeiten zum *dynamischen Gleichgewicht* ausgebaut.

“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 Das Prinzip von Le Châtelier

An diesem klassischen Beispiel der Chemie, kann das Prinzip von Le Châtelier sehr gut demonstriert werden.

„Wird ein chemisches Gleichgewicht gestört, dann läuft diejenige Reaktion beschleunigt ab, die diese Störung wieder rückgängig macht“^{c,35}.

Das Prinzip von Le Châtelier wird auch das „Prinzip vom kleinsten Zwang“ genannt, weil der „Zwang“, der dem Gleichgewicht durch die Störung auferlegt wird, durch die beschleunigte Reaktion kompensiert wird.

^c Das ist die beste Definition des Prinzips von Le Châtelier, weil hier deutlich wird, dass die Änderung bei der Reaktionsgeschwindigkeit wirkt.

Pikanterweise wurde dieses Prinzip 1885 formuliert³⁶ und damit 9 Jahre bevor Bodenstein 1894 die Iodwasserstoff-Reaktion gründlich untersucht hatte. Diese Reaktion konnte somit für Le Châtelier keine experimentelle Grundlage gebildet haben. Trotzdem eignet sich die Reaktion dazu mit Simulationen die Auswirkungen von Änderungen der Temperatur oder der Zu- resp. Abfuhr von Edukten oder Produkten zu verfolgen.

4.1 Simulation(Typ 1 und Typ 3)²⁵

Grundlage ist die Simulation des Gleichgewichts nach Abbildung 1. Diese erweiterte Simulation berücksichtigt zusätzlich den Einfluss der Temperatur mit der RGT-Regel (Regel von van't Hoff) und die Veränderungen der Anfangsmenge von Wasserstoff sowie die Ab- oder Zufuhr von Iodwasserstoff.

$$k = k_0 \cdot \text{Basis}^{\Delta T / Q_{10}}$$

k: Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante bei Temperatur T_1

k_0 : Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante bei Temperatur T_0

Basis: Wert zwischen 1.2 und 3 (falls sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Zunahme der Temperatur um 10°C verdoppelt, dann ist Basis = 2)

$$\Delta T = T_1 - T_0$$

$$Q_{10} = 10^\circ\text{C} = 10 \text{ K}$$

4.1.1 Simulationsdiagramm

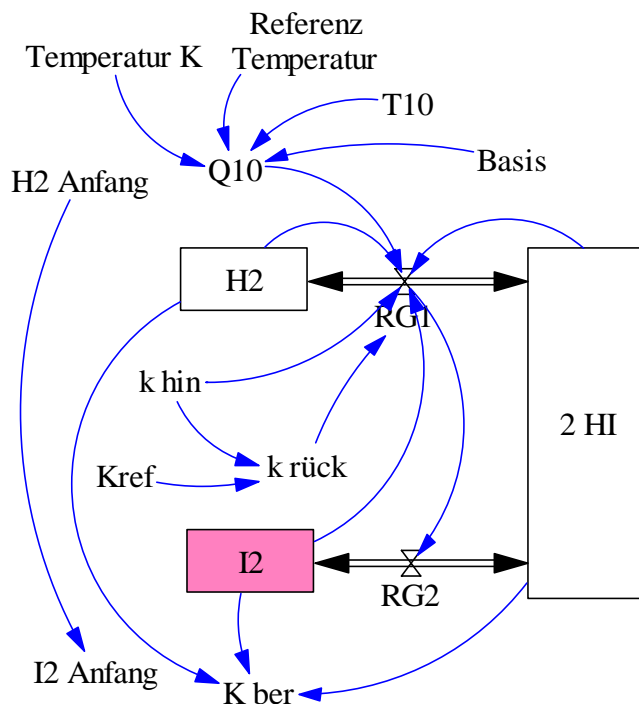


Abbildung 6: Simulationsdiagramm des Iodwasserstoff-Gleichgewichts mit Parametern für Veränderungen nach Le Châtelier

4.1.2 Dokumentation (Gleichungen und Parameter)

(01) "2 HI" = INTEG (RG1+RG2, 0)
Units: Prozent [0,?]

- (02) Basis= 1.21
Units: Dmnl [1.5,3]
Mit dem Wert 1.21 als Basis werden etwa die gemessenen Werte der Gleichgewichtskonstanten K erreicht.
- (03) FINAL TIME = 600
Units: Minute
The final time for the simulation.
- (04) H2= INTEG (-RG1, H2 Anfang)
Units: Prozent [0,?]
Wasserstoffgas, bei einem Gas entsprechen die Volumenteile in Prozent auch den Anteilen in Mol
- (05) H2 Anfang= 50
Units: Prozent [0,100]
- (06) I2= INTEG (-RG2, I2 Anfang)
Units: Prozent [0,?]
Iodgas, bei einem Gas entsprechen die Volumenteile in Prozent auch den Anteilen in Mol
- (07) I2 Anfang= 100-H2 Anfang
Units: Prozent [0,100]
- (08) INITIAL TIME = 0
Units: Minute
The initial time for the simulation.
- (09) K ber= $0.5^{*2} HI^{*0.5^{*2} HI} / (I2^{*} H2)$
Units: Dmnl [10,100]
HI entspricht $0.5^{*} 2 HI$, Für 650 Kelvin ist K ca. 10, für 950 Kelvin ist K ca. 100
- (10) k hin= 0.0015
Units: 1/(Minute*Prozent) [0,0.01]
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (11) k rück= k hin/Kref
Units: 1/(Minute*Prozent) [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante
- (12) Kref= 25*1
Units: Dmnl [0,?]
Dies ist ein Referenzwert für alle anderen Daten
- (13) Q10= Basis^((Temperatur K-Referenz Temperatur)/T10)
Units: Dmnl [0,?]
- (14) Referenz Temperatur= 721*1
Units: K
Auf 721 K beziehen sich die experimentellen Daten
- (15) RG1= $Q10^{*}(k hin^{*} H2^{*} I2 - k rück^{*}(0.5^{*2} HI)^{*}(0.5^{*2} HI))$
Units: Prozent/Minute [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichzeitig wird I2 und H2 gebildet, also braucht es für ein I2 und ein H2 nur zwei HI
- (16) RG2= RG1
Units: Prozent/Minute [0,?]
Reaktionsgeschwindigkeit, Diese Reaktionsgeschwindigkeit entspricht genau der von Wasserstoff zu HI
- (17) SAVEPER = 1
Units: Minute [0,?]
The frequency with which output is stored.
- (18) T10= 10*1
Units: K
- (19) Temperatur K= 721
Units: K [650,750]
Reaktionstemperatur
- (20) TIME STEP = 0.1
Units: Minute [0,?]
The time step for the simulation.

4.1.3 Zeitdiagramm

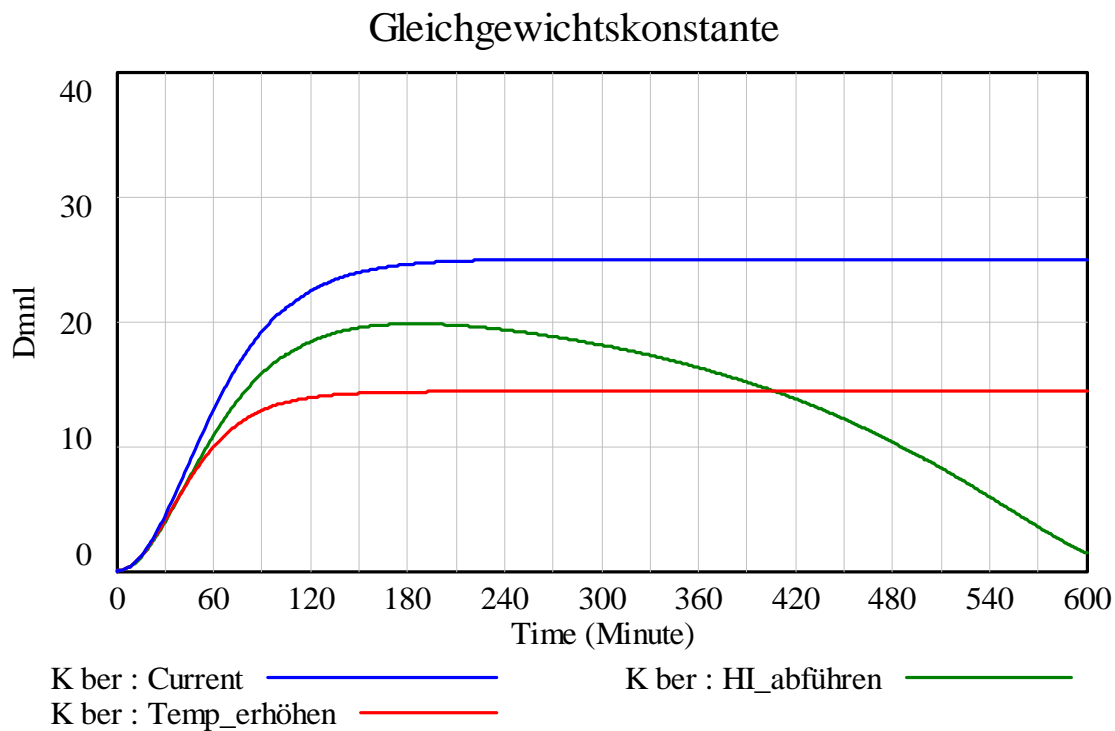


Abbildung 7: Einfluss nach Le Châtelier von Temperatur und Produktabfuhr auf die Gleichgewichtskonstante

Die Störungen können sehr gut verfolgt werden. Wird sehr viel HI abgeführt, dann wird immer mehr nachgebildet, bis die Konzentration durch die Abfuhr sehr klein wird.

Der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht entspricht der Regel, dass bei exothermen Reaktionen eine Temperaturerhöhung rascher Edukte bildet.

Der Einfluss von Druckänderungen entspricht der von Konzentrationsänderungen, da bei einer Erhöhung des Drucks die Anzahl Teilchen pro Volumen zunimmt – die Gleichgewichtskonstante ändert sich nicht, da beide Seiten der Reaktionsgleichung gleich viele Mole Gas aufweisen³⁷.

4.2 Der neue Umgang mit dem Prinzip von Le Châtelier

Mit dieser Simulation lassen sich die verschiedenen Parameter in ihren Auswirkungen verfolgen – eine unmittelbare Erfahrung mit dem Prinzip von Le Châtelier.

4.3 Die Reaktion ist keine Elementarreaktion

Der genaue Ablauf einer Reaktion wird beschrieben, indem die Gesamtreaktion in die Elementarreaktionen^d zerlegt wird. Die Reaktion $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ läuft molekular nicht so ab, wie es die Gleichung erwarten lässt³⁸, dass ein Molekül I_2 mit einem Molekül H_2 zu 2 Molekülen HI reagiert. Es stellt sich daher die Frage, ob die Molekularität der Reaktion trotzdem der Ordnung entspricht. Es wurde ein rasches, vorgelagertes Gleichgewicht gemessen³⁹:

- 1) $\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{I}(\text{g})$; $K_1 = [\text{I}]^2/[\text{I}_2]$
- 2) Aufgelöst: $[\text{I}]^2 = K_1 \cdot [\text{I}_2]$; substituieren in 9)
- 3) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{I}(\text{g})$;
- 4) Gleichgewicht: $K_2 = [\text{H}_2\text{I}]/([\text{H}_2] \cdot [\text{I}])$;
- 5) Aufgelöst: $[\text{H}_2\text{I}] = K_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}]$; substituieren in 7)
- 6) $\text{H}_2\text{I}(\text{g}) + \text{I}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$;
- 7) Vorwärtsreaktion: $v_2 = k_2 \cdot [\text{H}_2\text{I}] \cdot [\text{I}]$
- 8) $v_2 = k_2 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}] \cdot [\text{I}] = k_2 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}]^2$
- 9) $v_2 = k_2 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}]^2 = k_2 \cdot K_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot K_1 \cdot [\text{I}_2] = k_2 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$; Konstanten zusammengefasst zu k_3
- 10) $v_2 = k_3 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$

Die Reaktion: $2 \text{I}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$ ist keine Elementarreaktion, aber trotzdem 2. Ordnung.

Selbstverständlich liesse sich dieser genauere Reaktionsmechanismus auch simulieren. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass die Daten der einzelnen Geschwindigkeiten nicht bekannt sind.

^d elementary reaction: A reaction for which no reaction intermediates have been detected or need to be postulated in order to describe the chemical reaction on a molecular scale. An elementary reaction is assumed to occur in a single step and to pass through a single transition state, IUPAC Compendium of Chemical Terminology, Electronic version, <http://goldbook.iupac.org/E02035.html>, 2007-12-17

5 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 Bodenstein 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, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, 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 Bond G.C., Principles of Catalysis, Revised Second Edition, The Chemical Society, London, 1972, p.7
- ²¹ Stevens B., Chemical Kinetics, Chapman & Hall, London 1961, p.24
- ²² Denbigh Kenneth, Prinzipien des chemischen Gleichgewichts, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1959, S.427.428
- ²³ Frost Arthur A., Pearson Ralph G., Kinetics and Mechanism, John Wiley & Sons, Inc., Second Edition New York, 1961, p. 236
- ²⁴ Bützer Peter, Roth Markus, Die Zeit im Griff, Systemdynamik in Chemie und Biochemie, verlag pestalozzianum, Zürich 2006, S. 50ff
- ²⁵ Vensim ® PLE, Simulationssoftware, Ventana Systems Inc., 60 Jacob Gates Road, Harvard, MA 01451, <http://www.vensim.com/download.html>, 2007-12-12

-
- ²⁶ Christen Hans Rudolf, Chemie, Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen, Diesterweg Salle, Verlag Sauerländer, Aarau, 1974, S.33
- ²⁷ Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, 59ff
- ²⁸ Atkins Peter, Jones Loretta, Chemical Principles, W.H. Freeman and Company, New York, 1998, p. 412
- ²⁹ Mortimer Charles E., Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 414
- ³⁰ Winkler Hans-Georg, Das Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag Deubner, Köln, 2.Aufl., 1975, S. 62
- ³¹ Dickerson Richard E., Geis Irving, Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1981, p. 329
- ³² Atkins Peter, Jones Loretta, Chemical Principles, W.H. Freeman and Company, New York, 1998, p. 426
- ³³ Purdue University, Chemistry, Activation Energy, <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch22/activate.html>, 2007-11-23
- ³⁴ Feitknecht Walter, Grundriss der Allgemeinen und Physikalischen Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, S.158
- ³⁵ Wikipedia, Chemisches Gleichgewicht, Störung des Gleichgewichtes - Prinzip von Le Chatelier, 2007-12-10
- ³⁶ Lockemann Georg, Geschichte der Chemie, Sammlung Göschen, Band 265/265a, Walter de Gruyter und Co., Berlin, 1955, S.93
- ³⁷ Feitknecht Walter, Grundriss der Allgemeinen und Physikalischen Chemie, Ernst Reinhardt Verlag A.G., Basel, 1949, S.126
- ³⁸ Büchi Heinrich, persönliche Mitteilung, 12.2003
- ³⁹ Sullivan John H., Mechanism of the ``Bimolecular" Hydrogen—Iodine Reaction, J. Chem. Phys., January 1, 1967, Volume 46, Issue 1, pp. 73-78