Die Idee dahinter: Stickoxid-Gleichgewichte

Anwendung des Prinzips von Le Chatelier

Didaktisch-methodische Hinweise

Die Gleichgewichte rund um Stickoxide spielen im Alltag vor allem im Zusammenhang mit Verbrennungsmotoren eine große Rolle. Für den Chemieunterricht bieten sie den Lernenden die Möglichkeit, Zusammenhänge rund um Phänomene aus ihrer Erfahrungswelt auf der Basis ihrer Kenntnisse aus dem Chemieunterricht plausibel zu erklären. Da verschiedene Inhalte des Oberstufenunterrichts mit der Thematik in Zusammenhang stehen, bietet ihre Behandlung die Chance, diese Inhalte sinnstiftend miteinander zu verbinden.

Im Wesentlichen spielen 3 Gleichgewichtsreaktionen für die Stickoxidproblematik eine Rolle:

(1) $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO \quad \Delta>0$

(Bildung von „thermischem NO“; Bildung von „Prompt-NO“ wird vernachlässigt)

(2) $2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \quad \Delta<0$

(3) $2\ NO_2 \rightleftharpoons 2\ N_2O_4 \quad \Delta<0$

Gleichgewicht (1) ist relevant für den Zylinderraum. Während des sehr kurzen Zeitraums der Verbrennung des Treibstoffs entsteht Stickstoffmonoxid in Diesel- und Ottomotoren bei den kurzzeitig entstehenden hohen Temperaturen von ca. 2000 °C als (unerwünschtes) Produkt aus der Reaktion von Sauerstoff (O_2) mit Stickstoff (N_2) aus der angesaugten Luft. Da im Verlaufe der Reaktion die Dreifachbindung des N_2-Moleküls aufgebrochen werden muss, ist die Aktivierungsenergie sehr groß, so dass die Reaktion nur bei hohen Temperaturen abläuft, wie z. B. auch in der unmittelbaren Umgebung von Gewitterblitzen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt außerdem natürlich von der Konzentration der Edukte (O_2 und N_2) ab. Da ein Dieselmotor wegen der zu verbrennenden langkettigen Kohlenwasserstoffe und des damit verbundenen Problems unvollständiger Verbrennung (mit Rußbildung) mit einem Luftüberschuss arbeitet und außerdem die Ausgangsstoffe auf ein kleineres Volumen komprimiert werden (wodurch die O_2- und N_2-Konzentration steigen), sind die Voraussetzungen für die Bildung von NO in stärkerem Maße gegeben als im Ottomotor. Trotzdem ist die Reaktionszeit so kurz, dass sich das Gleichgewicht in dem zur Verfügung stehenden Zeitfenster nicht komplett einstellen kann. Im Sinne des Prinzips von Le Chatelier kann aber argumentiert werden, dass die sehr hohen Temperaturen die endotherme Teilreaktion begünstigen und damit die Bildung von NO fördern. Im gleichen Gedankengang kommt man zu dem Schluss, dass beim Abkühlen der Abgase das Gleichgewicht sich auf die Eduktseite verschieben müsste, so dass das entstandene NO von selbst zerfallen müsste. Da aber auch für die Rückreaktion die Aktivierungsenergie noch relativ groß ist, würde diese nur dann in nennenswertem Umfang ablaufen, wenn man die Abgase sehr langsam abkühlen würde. Dies passiert allerdings nicht; daher bleibt das entstandene NO weitestgehend erhalten.

Gleichgewicht (2) wird entscheidend, wenn die Abgase ohne vorher durch einen Katalysator zu strömen an die Luft gelangen. Die Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch Temperatur-, Druck- und Konzentrationsveränderungen beim Verlassen des Auspuffs kann im Sinne des Prinzips von Le Chatelier diskutiert werden. [Hohe Drücke verschieben das Gleichgewicht auf die NO_2-Seite, hohe Temperaturen aber auf die Eduktseite, genau wie geringe O_2-Konzentrationen.]

Gleichgewicht (3) stellt sich in der Luft außerhalb des Auspuffs ein. Meist wird dieses Gleichgewicht im Chemieunterricht losgelöst vom größeren Kontext betrachtet. Da NO_2 braun ist und die Gleichgewichtslage sowohl druck- als auch temperaturabhängig ist, lässt sich mit bloßem Auge die Auswirkung von Druck- und Temperaturänderungen erkennen. Das NO_2/N_2O_4-Gleichgewicht bietet sich daher aus didaktischer Sicht für den schulischen Chemieunterricht an und steht auch im Rahmen dieses Konzeptes im Zentrum der Thematik. Eingebettet in den Kontext der NO_x-Emissionsproblematik von Verbrennungsmotoren bietet das Thema aber darüber hinaus die lohnenswerte Gelegenheit, ein fundierteres Verständnis von chemischen

Andreas Böhm im Team LNCU für Sinus/QUA-LiS NRW, 2019. Alle Materialien und Abbildungen, sofern nicht anders gekennzeichnet, unter CC-BY-SA 4.0.

Zusammenhängen zu erreichen, die auch in der Erfahrungswelt der Schüler eine Rolle spielen und Anknüpfungspunkte für zahlreiche weitere Themen aufweist.

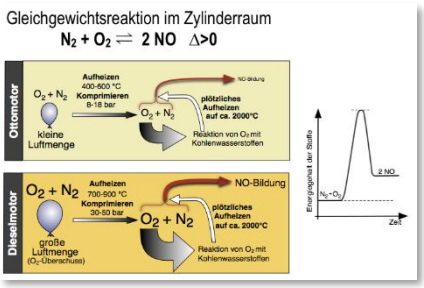
Möglicher Ablauf

1. Problemstellung entdecken und Vorstellungen entwickeln

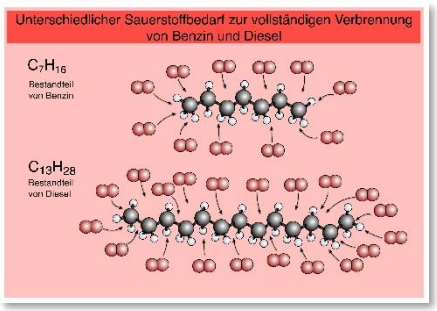
Über die Präsentation von Daten zur Stickoxidemission von PKWs (z.B. „mehr Stickoxide als erlaubt bei PKWs; Quelle: http://www.dw.com/de/neue-abgaswerte-sind-eine-katastrophe/a-18815353) können die Fragen aufgeworfen werden, wieso welche Stickoxide im Automotor entstehen, was daran so problematisch ist und warum sich Diesel- und Ottomotoren in der Stickoxidbildung so stark unterscheiden. Mögliche Quellen für NOx-Emissionen können diskutiert werden. Neben der Bildung aus N_2 und O_2 könnte auch die Oxidation evtl. vorhandener N-haltiger Verbindungen im Benzin oder Diesel genannt werden („Brennstoff-NO_x).

2. Vertiefende Betrachtung zur NO-Bildung

In die grundsätzliche Betrachtung der ersten Gleichgewichtsreaktion sollte ein vereinfachtes Energieverlaufsdiagramm mit einbezogen werden. Die sehr hohe Aktivierungsenergie erklärt nämlich, warum sowohl Hin- als auch Rückreaktion nur bei sehr hohen Temperaturen stattfinden und warum deshalb das aus dem Zylinderraum entweichende NO nach relativ kurzer Zeit nicht mehr zerfallen kann, weil die Temperatur schon zu stark gesunken ist.



An dieser Stelle bietet sich die Gelegenheit, Struktur-Eigenschaftsbeziehungen organischer Verbindungen zu wiederholen (kürzerkettige KWs im Benzin verdampfen bei niedrigerer Temperatur und sind leichter vollständig zu verbrennen / längerkettige KWs im Diesel verdampfen bei höherer Temperatur und sind mit dem Sauerstoffangebot der Luft nicht ohne Rußbildung zu verbrennen). Mit den molekularen Unterschieden zwischen Diesel und Benzin kann dann auch die Bedeutung der unterschiedlichen Rahmenbedingungen für die Verbrennungsreaktion im Zylinderraum (höhere Temperaturen und höhere Drücke beim Diesel) erklärt werden.



3. Betrachtung der grundlegenden Stickoxid-Gleichgewichte in den Abgasen

Eine Erweiterung des Blickwinkels auf insgesamt drei miteinander gekoppelte Gleichgewichtsreaktionen bietet aus didaktischer Sicht zunächst drei weitere Möglichkeiten, die Kenntnisse zum Prinzip von Le Chatelier anzuwenden.

Um eine möglichst intensive Auseinandersetzung mit den Reaktionen zu erreichen, werden die Effekte von Veränderungen von Druck und Temperatur nicht vorgegeben; sie sollen vielmehr von den Schülern selbst formuliert werden. Das zu einem späteren Zeitpunkt zu bearbeitende Material zum NO_2/N_2O_4-Gleichgewicht dient somit zur Überprüfung der eigenen Prognosen bzgl. des dritten

Andreas Böhm im Team LNCU für Sinus/QUA-LiS NRW, 2019. Alle Materialien und Abbildungen, sofern nicht anders gekennzeichnet, unter CC-BY-SA 4.0.

Gleichgewichts. Außerdem sollen die Lernenden aufgrund der unterschiedlichen Bedingungen bzgl. der Edukt- bzw. Produktkonzentrationen, der Druck- und Temperaturverhältnisse im Zylinderraum, am Ende des Auspuffs und in der Luft erläutern, wieso jeweils nur eines der drei Gleichgewicht die dominierende Rolle spielt.

(Die Reaktionen im ersten Gleichgewicht benötigen sehr hohe Temperaturen, um überhaupt ablaufen zu können, im zweiten Gleichgewicht wird für die Hinreaktion weiterer Sauerstoff benötigt, der zumindest beim Ottomotor erst beim Verlassen des Auspuffrohres vorhanden ist; die noch relativ hohen Temperaturen der Abgase im Auspuffrohr würden außerdem eine Begünstigung der Rückreaktion bewirken, so dass der Hauptanteil an NO_2 erst beim Verlassen des Auspuffrohrs entsteht. Das letzte Gleichgewicht spielt erst bei relativ niedrigen Temperaturen eine Rolle, da ansonsten die Rückreaktion sehr stark begünstigt wird. Der im Vergleich zum Zylinderraum sehr niedrige Umgebungsdruck begünstigt die Bildung von NO_2.)



Abb. NO_2/N_2O_4-Gemisch bei zwei versch. Temperaturen; Autor: en:User:Greenhorn1; en:Image:N02-N2O4.jpg; Quelle: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:NO2-N2O4.jpg; Lizenz: public domain

Die Betrachtung der drei Gleichgewichten bietet außerdem die Möglichkeit, das später vertiefend betrachtete NO_2/N_2O_4-Gleichgewicht in einen sinnstiftenden Gesamtkontext zu setzen, der einen größeren Bezug zur Alltagswelt der Schüler herstellt.

4. Lernmaterial zum NO_2/N_2O_4-Gleichgewicht bearbeiten / Lernprodukt erstellen

Die Lernenden können mit der Auswertung der Abb. 1.1 und 1.2, die Temperatur- und Druckabhängigkeit des NO_2/N_2O_4-Gleichgewichts erfassen, ihre selbst formulierten Prognosen überprüfen. Die Abbildungen 2.1 und 2.2 stellen die Konzentrationsänderungen während der Gleichgewichtseinstellung für zwei verschiedene Temperaturen dar und dienen damit neben der Anwendung des Prinzips von Le Chatelier auch der Wiederholung und Festigung der Lerninhalte zur Reaktionskinetik.

5. Lernprodukt präsentieren, diskutieren/verhandeln und sichern

Die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse kann abschließend mit Lehrer-Demonstrationsexperimenten unterstützt werden. Alternativ kann auf Videos oder Abbildungen aus dem Internet zurückgegriffen werden, die die Versuche in hoher Qualität zeigen, z. B.

- Abbildungen zur Druckabhängigkeit des Gleichgewichts: https://images.flatworldknowledge.com/averillfwk/averillfwk-fig15_012.jpg
- entsprechendes Video, aus dem die Abbildungen entnommen sind: https://www.youtube.com/watch?v=L6GfhqoCz8Y
- Ebenfalls zur Druckabhängigkeit: https://www.youtube.com/watch?time_continue=29&v=pnU7ogsgUW8)

6. Vertiefende Kontextualisierung

Zur Einbindung der Untersuchungsergebnisse aus den Materialien zum NO_2/N_2O_4-Gleichgewicht in den ursprünglichen größeren Kontext wird das Diagramm aus Abb. 1.1 nochmals aufgegriffen und auf einen größeren Temperaturbereich ausgedehnt. Das zunächst paradox erscheinende Phänomen, dass ab einer Temperatur von ca. 150 °C die NO_2-Konzentration sinkt, lässt sich erklären, wenn man zusätzlich auch Gleichgewicht (2) aus Unterrichtsphase 3 mit in die Betrachtungen einbezieht. Ddas entsprechende Arbeitsblatt erscheint als Tipp quasi wie ein

Andreas Böhm im Team LNCU für Sinus/QUA-LiS NRW, 2019. Alle Materialien und Abbildungen, sofern nicht anders gekennzeichnet, unter CC-BY-SA 4.0.

Wasserzeichen im Diagramm. In dieser Unterrichtsphase sollte schon die Prognose aufgestellt worden sein, dass mit zunehmender Temperatur das Gleichgewicht

$$2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2 \quad \Delta<0$$

immer mehr auf die NO/O_2-Seite verschoben wird. Diese Prognose wird somit bestätigt und auch die Information belegt, dass bei unterschiedlichen Temperaturbereichen unterschiedliche Gleichgewichte vorherrschen.

7. Mögliche Anknüpfungen oder Vernetzungen, die sich im Folgenden anschließen können

Die Thematik bietet je nach zur Verfügung stehender Zeit und Schwerpunktsetzung verschiedene Vernetzungsmöglichkeiten, so z. B.:

- Die Bedeutung des Autokatalysators zur Reduktion der NOx-Emissionen bei Autos mit Ottomotor.
- Die Entfernung von NOx aus den Abgasen eines Dieselmotors mit Harnstoff (AdBlue). Hierbei kann auch diskutiert werden, dass die Verhältnisse in den Dieselabgasen wegen des O_2-Überschusses den Einsatz des „normalen Autokatalysators“ ausschließen.
- Die Bildung von bodennahem Ozon durch NO_2 bei starker Sonneneinstrahlung und der Effekt von Tempolimits zur Senkung der NOx-Emissionen und damit der Ozonbildung.

Andreas Böhm im Team LNCU für Sinus/QUA-LiS NRW, 2019. Alle Materialien und Abbildungen, sofern nicht anders gekennzeichnet, unter CC-BY-SA 4.0.