

Handreichung für Lehrkräfte

Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

Autor

Tom Wagner

Erscheinungsdatum

09.2026

Copyright

CC BY 4.0 International

1. Das Experiment

Die Reaktionskinetik ist ein Teilbereich der Chemie, dessen Schwerpunkt die Ermittlung der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen ist. Die in diesem Materialpaket enthaltenen Aufgaben für Schüler:innen dienen der Einführung und experimentellen Bestimmung der durchschnittlichen und momentanen Reaktionsgeschwindigkeit am Beispiel der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure.

Im Zentrum steht zunächst nicht die systematische Untersuchung verschiedener Einflussfaktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern die Frage, wie sich der zeitliche Verlauf einer chemischen Reaktion experimentell erfassen, mathematisch darstellen und quantitativ beschreiben lässt.

Als unmittelbar messbare Größe dient das Volumen des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs. Die Schüler:innen bestimmen die Zeitpunkte, zu denen jeweils weitere 5 mL Wasserstoff entstanden sind. Das Gas wird in einem 50-mL-Kolbenprober aufgefangen. Aus dem gemessenen Wasserstoffvolumen wird zunächst die Stoffmenge des gebildeten Wasserstoffs bestimmt. Über die stöchiometrische Beziehung wird daraus anschließend die verbleibende Stoffmenge und Stoffmengenkonzentration der Oxonium-Ionen berechnet. Der schematische Versuchsaufbau ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

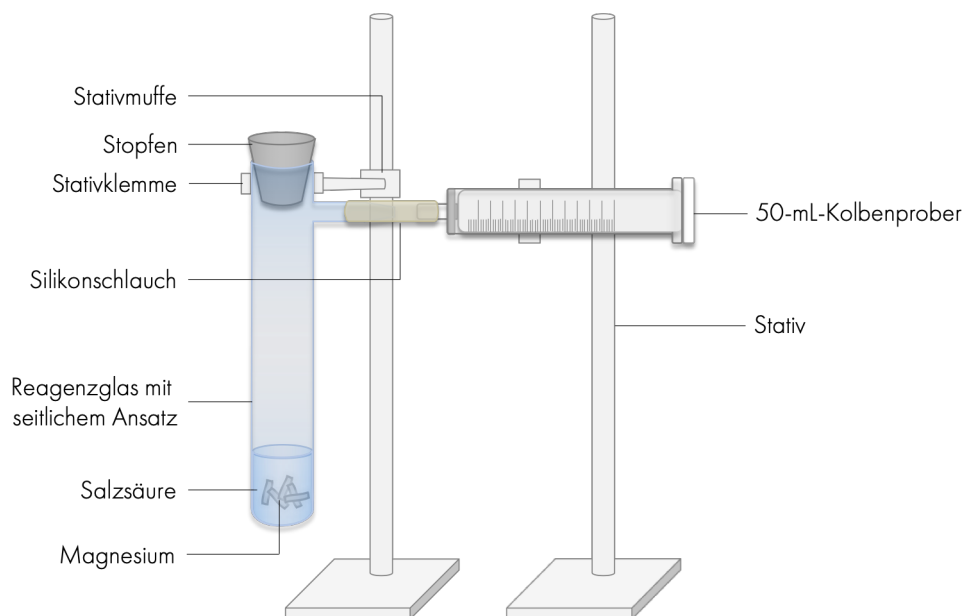
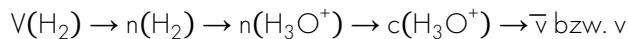


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure

Die Auswertung des Experiments folgt dem Schema:



Die Schüler:innen verbinden auf diese Weise eine makroskopisch beobachtbare Messgröße mit einer stoffmengenbezogenen Beschreibung des Reaktionsverlaufs.

Für die konkrete Reaktion gilt in Ionenschreibweise:



Für die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit folgt:

$$\bar{v} = - \frac{1}{2} \frac{\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\Delta t}$$

und für die momentane Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = - \frac{1}{2} \frac{dc(\text{H}_3\text{O}^+)}{dt}$$

Der stöchiometrische Koeffizient der Oxonium-Ionen ist bei beiden Größen zu berücksichtigen.

1.1. Experimenteller Ausgangspunkt

Schmidt, Jansen und Ralle beschreiben in [1, S. 30] einen Versuch zur Ermittlung der Kinetik der Reaktion von Salzsäure mit Magnesium. Hierbei kommen 2,0 g Magnesium und 80 mL Salzsäure mit $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ zum Einsatz. Die Reaktion findet in einer Saugflasche statt, die über einen Schlauch mit einem Kolbenprober verbunden ist. Zusätzlich werden eine Magnetrührplatte verwendet.

Damit werden zunächst

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,080 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ mol L}^{-1} = 0,0080 \text{ mol}$$

eingesetzt. Für deren vollständige Umsetzung werden entsprechend der Reaktionsstöchiometrie lediglich

$$n(\text{Mg}) = 0,0040 \text{ mol}$$

beziehungsweise

$$m(\text{Mg}) \approx 0,097 \text{ g}$$

benötigt. Von den eingesetzten 2,0 g Magnesium werden somit theoretisch nur etwa 4,9 % umgesetzt.

Das Magnesium liegt folglich in starkem Überschuss vor. Die während der Messung auftretende Veränderung der Magnesiumoberfläche bleibt im Verhältnis zur insgesamt vorhandenen Magnesiumoberfläche begrenzt. Dies ermöglicht es, deren Einfluss im betrachteten Bereich näherungsweise als konstant zu behandeln. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit kann deshalb näherungsweise in der Form

$$v = k_{\text{obs}} \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

beschrieben werden. Die Reaktion zeigt unter diesen Bedingungen ein näherungsweise pseudo-erstordentliches Verhalten bezüglich der Oxonium-Ionen. Die ursprüngliche Auswertung ist entsprechend auf die Bestimmung von Momentangeschwindigkeiten und deren Abhängigkeit von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ausgerichtet.

Aus der eingesetzten Säure können maximal

$$n(\text{H}_2) = 0,0040 \text{ mol}$$

$$\text{und damit bei } V_m = 24,2 \text{ L mol}^{-1}$$

$$V(\text{H}_2) \approx 96,8 \text{ mL}$$

Wasserstoff entstehen.

1.2. Design des angepassten Schulversuchs

Für die vorliegenden Materialien wurde die Versuchsanordnung gezielt vereinfacht. Verwendet werden:

- 1,0 g Mg
- 20 mL HCl bei $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$

Auf einen Magnetrührer wird verzichtet. Anstelle der Saugflasche wird ein Reagenzglas mit seitlichem Ansatz verwendet, das über einen Schlauch mit einem 50-mL-Kolbenprober verbunden ist. Dadurch lässt sich der Versuch mit einer vergleichsweise einfachen und für Schulen gut verfügbaren Apparatur durchführen.

Die Änderung der Stoffmengen wurde dabei so gewählt, dass ein wesentliches Merkmal der ursprünglichen Versuchsanordnung erhalten bleibt: Magnesium liegt in starkem Überschuss vor.

Für die eingesetzte Salzsäure gilt:

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,020 \text{ L} \cdot 0,20 \text{ mol L}^{-1} = 0,0040 \text{ mol}.$$

Nach



werden zur vollständigen Umsetzung dieser Säuremenge lediglich

$$n(\text{Mg}) = 0,0020 \text{ mol}$$

beziehungsweise

$$m(\text{Mg}) \approx 0,0486 \text{ g}$$

benötigt. Von den eingesetzten 1,0 g Magnesium werden damit wiederum nur etwa 4,9 % umgesetzt:

$$\frac{0,0486}{1,0} \cdot 100\% \approx 4,9\%.$$

Damit entspricht der relative Magnesiumumsatz praktisch demjenigen der ursprünglichen Versuchsanordnung. Sowohl die Stoffmenge der Säure als auch die eingesetzte Magnesiummasse wurden für die schulpraktische Variante halbiert. Das Verhältnis zwischen vorhandener Magnesiummenge und stöchiometrisch benötigter Magnesiummenge bleibt dadurch nahezu unverändert. Damit steht etwa das 20-Fache der stöchiometrisch erforderlichen Magnesiummenge zur Verfügung.

Die Wahl der Säurekonzentration

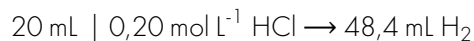
Aus 0,0040 mol Oxonium-Ionen können maximal

$$n(\text{H}_2) = 0,0020 \text{ mol}$$

entstehen. Daraus folgt:

$$V_{\text{max}}(\text{H}_2) = 0,0020 \text{ mol} \cdot 24,2 \text{ L mol}^{-1} = 48,4 \text{ mL}.$$

Das theoretisch entstehende Wasserstoffvolumen ist damit gezielt an den verwendeten 50-mL-Kolbenprober angepasst.



Durch die Verdopplung der Säurekonzentration auf $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ kann nahezu der vollständige Messbereich des 50-mL-Kolbenprobers genutzt werden. Die Konzentrationserhöhung besitzt zugleich einen kinetischen Effekt. Bei näherungsweise pseudo-erstordentlichem Verhalten führt eine höhere Ausgangskonzentration der Oxonium-Ionen zu einer höheren anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist insbesondere deshalb günstig, weil im schulpraktischen Aufbau auf eine kontinuierliche Durchmischung durch einen Magnetrührer verzichtet wird.

Kinetische Modellannahme

Der große Magnesiumüberschuss ist Bestandteil der Versuchskonzeption. Während der Reaktion werden lediglich etwa 0,049 g der eingesetzten 1,0 g Magnesium umgesetzt. Für die Auswertung wird daher vereinfachend angenommen, dass sich die reaktiv wirksame Magnesiumoberfläche während des betrachteten Reaktionsverlaufs nur so weit verändert, dass ihr Einfluss näherungsweise als konstant behandelt werden kann.

Für die heterogene Reaktion kann vereinfacht geschrieben werden:

$$v \propto A(\text{Mg}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

mit der reaktiv wirksamen Magnesiumoberfläche $A(\text{Mg})$.

Wird diese näherungsweise als konstant angenommen, kann sie mit der Geschwindigkeitskonstanten zu einer beobachteten Geschwindigkeitskonstanten k_{obs} zusammengefasst werden:

$$v = k_{\text{obs}} c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Die Reaktion wird damit im betrachteten Bereich näherungsweise als pseudo-erstordentlich bezüglich der Oxonium-Ionen modelliert. Auch der ursprüngliche Versuch nach Schmidt et. al. zielt auf die Untersuchung der Beziehung zwischen Momentangeschwindigkeit und Oxonium-Ionen-Konzentration; aus der entsprechenden Auftragung wird dort eine näherungsweise lineare Beziehung abgeleitet.

Diese Beschreibung stellt eine bewusste Vereinfachung dar. Als heterogene Reaktion kann die Umsetzung von Magnesium mit Salzsäure zusätzlich durch den Oberflächenzustand des Magnesiums, Oxidschichten, Gasblasenbildung, Stofftransport und Durchmischung beeinflusst werden.

Verzicht auf den Magnetrührer

Der Verzicht auf einen Magnetrührer dient der Vereinfachung der Versuchsanordnung und erhöht die Übertragbarkeit auf den schulischen Experimentalunterricht. Daraus können größere Schwankungen der experimentell ermittelten Reaktionszeiten resultieren. Insbesondere können an der Magnesiumoberfläche haftende Wasserstoffblasen sowie lokale Konzentrationsunterschiede die effektive Reaktionsfläche beeinflussen.

Um die Reproduzierbarkeit dennoch zu erhöhen, wird das Magnesiumband in etwa 0,5 cm lange Stücke geschnitten. Darüber hinaus sollte das Magnesium vor Versuchsbeginn unter möglichst identischen Bedingungen gereinigt werden.

Reinigung des Magnesiums

Das Magnesiumband sollte vor Versuchsbeginn gereinigt werden, damit die Schicht aus anhaftendem Magnesiumoxid und -carbonat entfernt wird.

Geräte: Schere, Pinzette, 2 Petrischalen, Papier zum Trocknen

Chemikalien: verdünnte Salzsäure (1 mol L⁻¹) [GHS05 , GHS07 , entionisiertes Wasser

Dazu wird das Magnesiumband kurz in verdünnte Salzsäure getaucht. Sobald eine leichte Gasentwicklung einsetzt und die schwarzen Stellen auf dem Magnesiumband entfernt wurden, wird das Magnesiumband aus der Salzsäure entnommen, gründlich mit Wasser abgespült und anschließend mit einem Papiertuch sorgfältig trocken getupft. Das gereinigte und getrocknete Magnesiumband wird bis zur Durchführung des Versuchs bereitgelegt.

Dieser Arbeitsschritt wird bewusst nicht auf dem Schülerarbeitsblatt aufgeführt, sondern ist Bestandteil der Versuchsvorbereitung durch die Lehrkraft und dauert nur wenige Minuten.

Hinweise zur Entsorgung

Nicht vollständig umgesetzte Magnesiumreste werden gesiebt bzw. gefiltert und auf einem Papiertuch vollständig getrocknet. Die verbleibende saure Lösung darf erst entsorgt werden, wenn sichergestellt ist, dass keine Magnesiumreste mehr enthalten sind. Anschließend kann sie mit viel Wasser über den Abguss entsorgt werden. Das Schülerarbeitsblatt enthält die für die unmittelbare Durchführung notwendigen Informationen zur Entsorgung.

Bestimmung der momentanen Reaktionsgeschwindigkeit mit der Kapillarrohrmethode

Zur grafischen Bestimmung der momentanen Reaktionsgeschwindigkeit kann die Kapillarrohrmethode nach Wainwright eingesetzt werden [2]. Sie ermöglicht es, an einem ausgewählten Punkt einer gekrümmten Konzentrations-Zeit-Kurve näherungsweise eine Tangente zu konstruieren und deren Steigung zu bestimmen.

Dazu wird ein transparentes Kapillarrohr auf das Konzentrations-Zeit-Diagramm gelegt und über dem betrachteten Kurvenpunkt so gedreht, dass der durch das Kapillarrohr (8 mm außen, 2,5 mm innen) sichtbare Kurvenabschnitt möglichst mit dem tatsächlichen Verlauf der Kurve zur Deckung gebracht wird.

In dieser Stellung kann zunächst die Normale zur Kurve eingezeichnet werden. Die dazu senkrechte Gerade entspricht der Tangente im betrachteten Punkt.

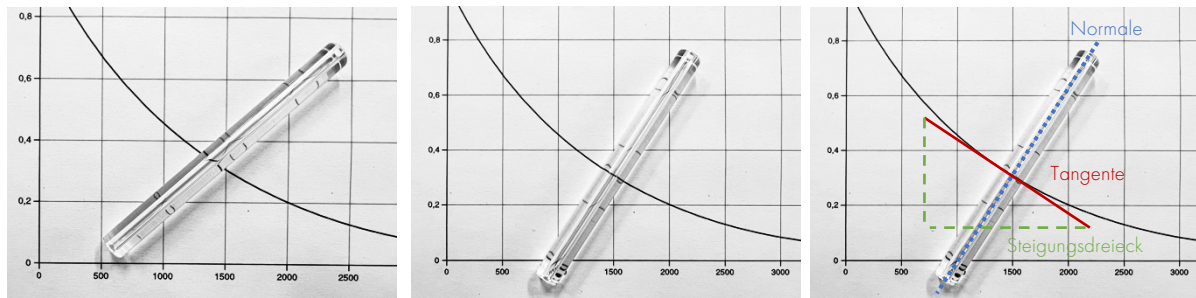


Abb. 2: Funktionsweise der Kapillarrohrmethode

Die Steigung der Tangente wird anschließend mithilfe eines möglichst großen Steigungsdreiecks bestimmt:

$$m_{\text{Tangente}} = \frac{\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\Delta t} \approx \left. \frac{dc(\text{H}_3\text{O}^+)}{dt} \right|_t$$

Da die Oxoniumionenkonzentration während der Reaktion abnimmt, besitzt die Tangente eine negative Steigung. Unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Koeffizienten ergibt sich für die Reaktion von Magnesium mit Oxonium-Ionen:

$$v(t) = -\frac{1}{2} m_{\text{Tangente}}$$

Im vorliegenden Material wird die momentane Reaktionsgeschwindigkeit zu dem Zeitpunkt bestimmt, zu dem 25 mL Wasserstoff entstanden sind. Dazu wird zunächst der zu $V(\text{H}_2) = 25 \text{ mL}$ gehörende Zeitpunkt t_{25} auf der Konzentrations-Zeit-Kurve lokalisiert und anschließend dort die Tangente konstruiert.

Didaktische Funktion. Die Kapillarrohrmethode macht den Übergang von der durchschnittlichen zur momentanen Reaktionsgeschwindigkeit geometrisch unmittelbar sichtbar:

Sekante $\rightarrow \bar{v}$

Tangente $\rightarrow v$

Damit wird die Ableitung zunächst anschaulich als Tangentensteigung erschlossen, bevor sie in der digitalen Variante analytisch über die Ableitung einer Ausgleichsfunktion bestimmt wird. Die Methode verbindet damit grafische Datenauswertung und Differentialrechnung.

Hinweis zur Auswertung

Für eine sinnvolle Anwendung sollte aus den Messpunkten eine glatte, den Messwerten angepasste Kurve gezeichnet werden; ein bloßes geradliniges Verbinden benachbarter Messpunkte wäre ungeeignet, da an einem solchen Polygonzug keine dem experimentellen Reaktionsverlauf entsprechende Tangente konstruiert würde. Da es sich um ein grafisches Näherungsverfahren handelt, sollte das Steigungsdreieck möglichst groß gewählt werden, um Ablesefehler zu reduzieren.

2. Material für den Unterricht

Die Materialien liegen in drei Varianten vor. Der fachliche Gegenstand ist in allen Varianten identisch; sie unterscheiden sich insbesondere hinsichtlich der Gewinnung, Darstellung und mathematischen Auswertung der Messdaten.

Variante 1

Realexperiment
mit analoger
Auswertung

Die Schüler:innen führen ausschließlich das Realexperiment durch. Aus den Messwerten erstellen sie von Hand ein Konzentrations-Zeit-Diagramm. Die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit wird für den Reaktionsabschnitt zwischen 10 mL und 35 mL gebildetem Wasserstoff anhand einer Sekante bestimmt. Zur Bestimmung der momentanen Reaktionsgeschwindigkeit bei 25 mL gebildetem Wasserstoff wird mithilfe der Kapillarrohrmethode eine Tangente an die Ausgleichskurve konstruiert.

Variante 2

Simulation und
Realexperiment
mit analoger
Auswertung

Der experimentellen Untersuchung wird eine Simulation vorgeschaltet. Simulation und Realexperiment beruhen auf demselben Messprinzip und verwenden dieselben nominellen Stoffmengenbedingungen. Die Simulation idealisiert jedoch verschiedene physikalische und experimentelle Einflussgrößen. Durchschnittliche und momentane Reaktionsgeschwindigkeit werden zunächst anhand der Simulationsdaten und anschließend anhand der experimentellen Messwerte grafisch bestimmt. Der abschließende Vergleich dient zugleich der Reflexion der Simulation als Modell.

Variante 3

Simulation und
Realexperiment
mit digitaler
Auswertung in Excel

Auch hier werden Simulation und Realexperiment miteinander verbunden. Microsoft Excel wird jedoch gezielt als mathematisches Auswertungswerkzeug eingesetzt. Für die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit werden ausschließlich die Werte bei 10 mL und 35 mL Wasserstoff verwendet. Die beiden Punkte definieren eine Sekante, deren Steigung über eine lineare Trendlinie bestimmt wird.

Für die momentane Reaktionsgeschwindigkeit wird der gesamte Konzentrations-Zeit-Verlauf durch eine exponentielle Ausgleichsfunktion

$$c(t) = a e^{bt}$$

approximiert. Die momentane Konzentrationsänderung ergibt sich aus deren erster Ableitung

$$c'(t) = ab e^{bt}.$$

Für den Zeitpunkt t_{25} , zu dem 25 mL Wasserstoff entstanden sind, folgt:

$$v(t_{25}) = -\frac{1}{2} c'(t_{25}).$$

Damit werden in der digitalen Variante zwei unterschiedliche mathematische Konzepte gezielt genutzt: Sekante und Differenzenquotient zur Beschreibung einer Durchschnittsgeschwindigkeit sowie Ableitung und Tangentensteigung zur Beschreibung einer Momentangeschwindigkeit.

Im Zentrum aller Varianten bleibt jedoch derselbe Erkenntnisprozess:

1. Beobachtungen und Messdaten erfassen
2. mathematische Darstellung der Messdaten
3. Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen
4. fachliche Interpretation der Ergebnisse

2.1. Analoge Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

In den analogen Varianten 1 und 2 erstellen die Schüler:innen zunächst ein Konzentrations-Zeit-Diagramm. Die Werte der Oxoniumionenkonzentration werden gegen die jeweils gemessenen Reaktionszeiten aufgetragen.

Für die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit wird das Intervall zwischen den Messpunkten bei 10 mL und 35 mL Wasserstoff betrachtet. Die beiden Punkte definieren eine Sekante. Aus dem zugehörigen Steigungsdreieck werden $\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und Δt bestimmt.

Die geometrische Steigung der Sekante entspricht zunächst

$$m_{\text{Sekante}} = \frac{\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)}{\Delta t}.$$

Da die Oxoniumionenkonzentration mit fortschreitender Reaktion abnimmt, besitzt die Sekante eine negative Steigung. Für die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit muss zusätzlich der stöchiometrische Koeffizient der Oxonium-Ionen berücksichtigt werden.

$$\bar{v} = -\frac{1}{2} m_{\text{Sekante}}$$

Für die momentane Reaktionsgeschwindigkeit wird der Zeitpunkt betrachtet, zu dem 25 mL Wasserstoff entstanden sind. Mithilfe der Kapillarrohrmethode wird in diesem Punkt eine Tangente an die Konzentrations-Zeit-Kurve konstruiert. Ihre Steigung entspricht

$$m_{\text{Tangente}} = \left. \frac{dc(\text{H}_3\text{O}^+)}{dt} \right|_{t_{25}}$$

Damit folgt:

$$v(t_{25}) = -\frac{1}{2} m_{\text{Tangente}}$$

Die analoge Auswertung macht somit unmittelbar den mathematischen Unterschied zwischen Sekante und Tangente beziehungsweise Durchschnitts- und Momentangeschwindigkeit sichtbar. Die grafische Auswertung soll insbesondere den Zusammenhang zwischen Sekantensteigung und durchschnittlicher Reaktionsgeschwindigkeit verdeutlichen.

2.2. Digitale Auswertung mit Microsoft Excel

In der digitalen Variante 3 dient Excel als mathematisches Auswertungswerkzeug. Die Excel-Variante verfolgt damit einen anderen Zugang als das Steigungsdreieck:

1. Messwerte aufnehmen
2. Erstellen eines XY-Diagramms in Excel
3. Sekante als lineare Funktion anlegen
4. $y = mx + b \rightarrow m \rightarrow \bar{v}$

Zur Bestimmung der durchschnittlichen Reaktionsgeschwindigkeit werden ausschließlich die Messwerte bei 10 mL und 35 mL Wasserstoff verwendet. Aus den Punkten $(t_{10}; c_{10})$ und $(t_{35}; c_{35})$ wird ein XY-Punktdiagramm erzeugt. Eine lineare Trendlinie durch diese beiden Punkte entspricht mathematisch der Sekante.

Aus

$$y = mx + b$$

wird m entnommen und

$$\bar{v} = -\frac{1}{2} m$$

bestimmt.

Für die momentane Reaktionsgeschwindigkeit werden dagegen alle Messwerte des Konzentrations-Zeit-Verlaufs verwendet. Excel approximiert diese durch eine exponentielle Funktion

$$c(t) = a e^{bt}$$

Die erste Ableitung

$$c'(t) = ab e^{bt}$$

beschreibt die momentane Änderung der Oxoniumionenkonzentration. Für $t = t_{25}$ ergibt sich daraus:

$$v(t_{25}) = -\frac{1}{2} ab e^{bt_{25}}$$

Die Exponentialfunktion dient dabei als mathematisch und kinetisch begründete Ausgleichsfunktion. Ihre Verwendung darf jedoch nicht als unabhängiger experimenteller Nachweis einer Reaktion erster Ordnung interpretiert werden. Da die exponentielle Form bereits einem pseudo-erstordentlichen Modell entspricht, würde eine anschließende Ableitung der Reaktionsordnung aus genau dieser Anpassung zu einem Zirkelschluss führen.

Die digitale Auswertung soll damit nicht lediglich Arbeitsschritte automatisieren, sondern die mathematische Interpretation experimenteller Daten unterstützen.

3. Die Simulation

Die Simulation ist ausdrücklich nicht als Ersatz für das Realexperiment konzipiert. Sie dient vielmehr als Modell und als Referenzsystem für die anschließende experimentelle Untersuchung.

Die Schüler:innen können zunächst unter definierten Modellbedingungen simulierte Messwerte gewinnen. Anschließend führen sie denselben Versuch real durch. Die experimentell bestimmten Zeiten können wiederum in der Simulation eingetragen werden, sodass Simulation und Experiment unmittelbar gegenübergestellt werden können.

Dadurch entsteht ein Lernweg aus folgenden Schritten:

1. Simulation durchführen und auswerten
2. Realexperiment durchführen und auswerten
3. Vergleich und Modellreflexion

Die abschließende Frage lautet deshalb nicht allein, ob Simulation und Experiment dieselben Werte liefern. Vielmehr sollen die Schüler:innen beurteilen, wie gut ein modellierter Reaktionsverlauf einen real durchgeführten Versuch beschreibt und wodurch Abweichungen entstehen können. Diese Zielsetzung wird in den kombinierten Materialien ausdrücklich aufgegriffen.

3.1. Modellannahmen der Simulation

Die Simulation beschreibt den zeitlichen Verlauf der Reaktion durch ein vereinfachtes makroskopisch-kinetisches Modell. Zentrale Zustandsgröße ist die bis zum Zeitpunkt t gebildete Stoffmenge Wasserstoff

$$n(t) = n(\text{H}_2, t).$$

Alle weiteren Größen werden in jedem Rechenschritt aus $n(t)$ bestimmt.

Stoffmengen und stöchiometrischer Endpunkt

Für die Salzsäure gelten die konstanten Anfangsbedingungen

$$V_L = 0,0200 \text{ L}$$

und

$$c_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,200 \text{ mol L}^{-1}.$$

Damit beträgt die anfängliche Stoffmenge

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0 V_L = 0,00400 \text{ mol}$$

Für Magnesium ergibt sich bei einer eingestellten Masse $m_0(\text{Mg})$

$$n_0(\text{Mg}) = \frac{m_0(\text{Mg})}{M(\text{Mg})}$$

mit

$$M(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g mol}^{-1}.$$

Die maximal mögliche Stoffmenge Wasserstoff wird allgemein aus beiden Edukten bestimmt:

$$n_{\max}(\text{H}_2) = \min \left[n_0, (\text{Mg}) \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{2} \right]$$

Im vorgesehenen Einstellbereich

$$0,10 \text{ g} \leq m_0(\text{Mg}) \leq 1,00 \text{ g}$$

ist stets Salzsäure der limitierende Reaktionspartner. Daher gilt

$$n_{\max}(\text{H}_2) = 0,00200 \text{ mol}$$

Mit dem festgelegten molaren Gasvolumen

$$V_m = 24,2 \text{ L mol}^{-1}$$

ergibt sich

$$V_{\max}(\text{H}_2) = n_{\max} V_m = 48,4 \text{ mL}$$

Oxonium-Ionen-Konzentration während der Reaktion

Nach Bildung von $n(t)$ Mol Wasserstoff sind stöchiometrisch

$$2n(t)$$

Mol Oxonium-Ionen umgesetzt worden. Daher gilt

$$n(\text{H}_3\text{O}^+, t) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2n(t).$$

Das Lösungsvolumen wird als konstant angenommen. Somit folgt

$$c(\text{H}_3\text{O}^+, t) = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2n(t)}{V_L} \quad (1)$$

mit

$$V_L = 0,0200 \text{ L}.$$

Damit ist die Oxonium-Ionen-Konzentration zu jedem Zeitpunkt unmittelbar durch den Reaktionsfortschritt festgelegt.

Geometrisches Modell der Magnesiumoberfläche

Das Magnesium wird als Gesamtheit gleichartiger Magnesiumbandstücke mit den Anfangsabmessungen

$$l_0 = 10,0 \text{ mm}, b_0 = 3,0 \text{ mm}, d_0 = 0,364 \text{ mm}$$

modelliert. Für ein Stück gilt

$$V_{\text{Stück},0} = l_0 b_0 d_0$$

und mit

$$\rho(\text{Mg}) = 1738 \text{ kg m}^{-3}$$

$$m_{\text{Stück},0} = \rho V_{\text{Stück},0} \approx 0,01898 \text{ g}$$

Die einer eingestellten Magnesiummasse entsprechende Anzahl äquivalenter Stücke beträgt

$$N = \frac{m_0(\text{Mg})}{m_{\text{Stück},0}}$$

Die geometrische Oberfläche eines Stückes zu Beginn ist

$$A_{\text{Stück},0} = 2 (l_0 b_0 + l_0 d_0 + b_0 d_0)$$

Damit folgt für die Gesamtoberfläche

$$A_0 = N A_{\text{Stück},0}$$

Für 1,00 g Magnesium ergibt sich beispielsweise

$$A_0 \approx 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2.$$

Änderung der Magnesiumoberfläche

Aufgrund der Reaktionsstöchiometrie gilt

$$n(\text{Mg}, t) = n_0(\text{Mg}) - n(t)$$

Der verbleibende Magnesiumanteil ist damit

$$q(t) = \frac{n(\text{Mg}, t)}{n_0(\text{Mg})}$$

Für die geometrische Modellierung wird angenommen, dass jedes Magnesiumstück von allen Seiten gleichmäßig um eine Schicht der Dicke $x(t)$ abgetragen wird. Damit gelten

$$l(t) = l_0 - 2x(t),$$

$$b(t) = b_0 - 2x(t),$$

$$d(t) = d_0 - 2x(t).$$

Die Abtragsdicke $x(t)$ wird so bestimmt, dass der geometrisch verbleibende Volumenanteil dem verbleibenden Stoffmengenanteil entspricht:

$$q(t) = \frac{[l_0 - 2x(t)][b_0 - 2x(t)][d_0 - 2x(t)]}{l_0 b_0 d_0}$$

Aus $x(t)$ folgt anschließend die momentane Gesamtoberfläche

$$A(t) = 2N [l(t) b(t) + l(t) d(t) + b(t) d(t)]$$

Damit wird die Änderung der Magnesiumoberfläche ausschließlich geometrisch aus dem Reaktionsfortschritt berechnet.

Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Simulation nimmt eine scheinbare Reaktionsordnung von

$$\alpha_{\text{H}} = 1$$

bezüglich der Oxonium-Ionen an. Damit wird ein flächenbezogener Oxonium-Ionen-Fluss beschrieben durch

$$J_{\text{H}_3\text{O}^+}(t) = J_{\text{ref}} \left(\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+, t)}{c_{\text{ref}}} \right)^{\alpha_{\text{H}}}$$

mit

$$c_{\text{ref}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Für $\alpha_H=1$ vereinfacht sich Gleichung (19) zu

$$J_{\text{H}_3\text{O}^+}(t) = J_{\text{ref}} \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+, t)}{c_{\text{ref}}}$$

Es gilt damit unter ansonsten gleichen Bedingungen

$$v \propto c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Die Annahme einer solchen proportionalen Beziehung entspricht auch der Auswertung des zugrunde liegenden Jansen-Ansatzes, in dem aus dem Geschwindigkeits-Konzentrations-Diagramm $v = k c$ abgeleitet wird. Sie ist in der Simulation jedoch eine vorgegebene Modellannahme und kein aus den simulierten Daten gewonnenes Ergebnis.

Geschwindigkeitsgleichung

Da nach der Reaktionsstöchiometrie zwei Mol Oxonium-Ionen zur Bildung eines Mols Wasserstoff umgesetzt werden, ergibt sich für die Wasserstoffbildungsrate

$$\frac{dn(\text{H}_2)}{dt} = \frac{1}{2} A(t) J_{\text{ref}} \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+, t)}{c_{\text{ref}}} \quad (2)$$

Für den empirisch bestimmten Referenzfluss wird

$$J_{\text{ref}} = 0,084 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

verwendet.

J_{ref} ist keine allgemeingültige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Magnesium mit Salzsäure. Der Parameter legt den Geschwindigkeitsmaßstab des Modells unter den gewählten Referenzbedingungen fest.

Setzt man Gleichung (1) in Gleichung (2) ein, erhält man die eigentliche Differentialgleichung der Simulation:

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{A(t) J_{\text{ref}}}{2 c_{\text{ref}} V_L} [n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - 2n(t)] \quad (3)$$

Da gleichzeitig

$$A(t) = A[n(t)]$$

über das geometrische Schrumpfmodell vom Reaktionsfortschritt abhängt, handelt es sich nicht um eine im Programm hinterlegte einfache Exponentialfunktion. Gleichung (3) ist damit die mathematische Essenz der gesamten Simulation.

Berechnung des Wasserstoffvolumens

Aus der berechneten Wasserstoffstoffmenge folgt zu jedem Zeitpunkt

$$V(\text{H}_2, t) = n(t) V_m$$

bzw. bei Ausgabe in Millilitern

$$V(\text{H}_2, t) [\text{mL}] = n(t) \cdot 24\,200$$

Dabei wird angenommen, dass der gebildete Wasserstoff unmittelbar und vollständig als messbares Gasvolumen erfasst wird.

Numerische Lösung

Die Differentialgleichung wird mit einem expliziten Euler-Verfahren und

$$\Delta t = \frac{1}{60} \text{ s}$$

numerisch integriert.

Für den i-ten Zeitschritt gilt:

$$n_{i+1} = n_i + \left[\frac{1}{2} A_i J_{\text{ref}} \frac{c_i}{c_{\text{ref}}} \right] \Delta t$$

Danach werden aus n_{i+1} erneut

$$c_{i+1}, n_{\text{Mg},i+1}, x_{i+1}, A_{i+1}$$

berechnet und für den folgenden Schritt verwendet.

Die Simulation erzeugt den Reaktionsverlauf damit iterativ:

$$n_i \rightarrow c_i \rightarrow A_i \rightarrow \left(\frac{dn}{dt} \right)_i \rightarrow n_{i+1}$$

Modellvorhersage bei veränderter Magnesiummasse

Wird nach einem Simulationslauf die Magnesiummasse von m_0 auf m_0^* verändert, bleiben

$$V_L, c_0(\text{H}_3\text{O}^+), J_{\text{ref}}$$

unverändert.

Neu berechnet werden dagegen

$$n_0^*(\text{Mg}) = \frac{m_0^*}{M(\text{Mg})}$$

und

$$N^* = \frac{m_0^*}{m_{\text{Stück},0}}$$

und damit die neue Ausgangsoberfläche

$$A_0^* = N^* A_{\text{Stück},0}$$

Somit gilt näherungsweise zu Beginn

$$A_0 \propto m_0 (\text{Mg})$$

und daher

$$\left. \frac{dn(\text{H}_2)}{dt} \right|_{t=0} \propto m_0 (\text{Mg})$$

Eine Halbierung der Magnesiummasse von 1,00 g auf 0,50 g führt im Modell daher näherungsweise zu einer Halbierung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit. Der stöchiometrische Endpunkt bleibt dagegen wegen des weiterhin vorhandenen Magnesiumüberschusses bei 48,4 mL. Das ist die mathematische Grundlage der Funktion „Modellvorhersage“.

Grenzen des mathematischen Modells

Die Gleichungen beruhen insbesondere auf vollständiger Dissoziation der Salzsäure, konstantem Lösungsvolumen, einer räumlich homogenen Oxonium-Ionen-Konzentration, einer scheinbaren Reaktionsordnung $\alpha_{\text{H}} = 1$, gleichartigen quaderförmigen Magnesiumstücken und einem gleichmäßigen geometrischen Abtrag. Aktivitäten,

Stofftransport, Konzentrationsgradienten an der Metalloberfläche, Gasblasenbelegung, Oberflächenrauigkeit, Temperaturänderungen, Wasserstofflöslichkeit sowie apparative Einflüsse werden nicht separat beschrieben.

Die Temperatur von 25 °C ist damit Randbedingung des kalibrierten Modells, aber keine eigene Variable der Geschwindigkeitsgleichung.

Bei 99,5 % des maximal möglichen Reaktionsfortschritts wird die numerische Berechnung aus technischen Gründen beendet und auf den stöchiometrischen Endwert gesetzt. Diese Grenze gehört nicht zum chemischen Modell, sondern ausschließlich zur numerischen Umsetzung.

4. Vergleich von Simulation und Experiment

Nach Durchführung des Realperiments werden dessen Messwerte mit den Simulationsdaten verglichen. In der analogen Variante erfolgt dies anhand der Konzentrations-Zeit-Kurven. In der Excel-Variante können zusätzlich die Geradengleichungen beziehungsweise Steigungen und die daraus bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten im betrachteten Intervall gegenübergestellt werden.

Abweichungen zwischen Simulation und Experiment sind dabei ausdrücklich zu erwarten.

Die Simulation beschreibt den Reaktionsverlauf unter idealisierten Bedingungen. Sie geht unter anderem davon aus, dass die Oxonium-Ionen-Konzentration zu jedem Zeitpunkt innerhalb der gesamten Lösung homogen ist und der Konzentration unmittelbar an der Magnesiumoberfläche entspricht. Im Realexperiment müssen die Oxonium-Ionen jedoch zur Metalloberfläche transportiert werden. Insbesondere ohne mechanische Durchmischung können sich lokale Konzentrationsgradienten ausbilden, sodass die tatsächliche Konzentration an der reagierenden Oberfläche von der mittleren Konzentration der Lösung abweicht.

Auch die Magnesiumoberfläche wird in der Simulation idealisiert beschrieben. Das Magnesium wird als Gesamtheit gleichartiger, 1 cm langer Bandstücke mit definierter Breite und Dicke modelliert, die während der Reaktion gleichmäßig von allen Seiten abgetragen werden. Im Realexperiment können dagegen Unterschiede in der Größe der einzelnen Stücke, Oberflächenrauigkeit, Oxid- oder Verunreinigungsschichten sowie eine ungleichmäßige Auflösung des Magnesiums auftreten. Zusätzlich können sich Wasserstoffblasen zeitweise an der Metalloberfläche anlagern und dadurch die tatsächlich zugängliche Reaktionsfläche verändern.

Die Simulation setzt darüber hinaus voraus, dass der gebildete Wasserstoff unmittelbar und vollständig als Gasvolumen erfasst wird. Im Realexperiment können dagegen die Löslichkeit von Wasserstoff, Druckänderungen innerhalb der Apparatur, die Reibung des Spritzenkolbens, geringe Undichtigkeiten oder Totvolumina die gemessene Gasmenge beziehungsweise deren zeitliche Erfassung beeinflussen. Auch der genaue Zeitpunkt zwischen Zugabe des Magnesiums, Verschließen der Apparatur und Start der Zeitmessung kann insbesondere zu Beginn der Reaktion zu Abweichungen führen.

Besonders gegen Ende der Reaktion können Unterschiede zwischen Modell und Realexperiment deutlicher hervortreten. Im Modell bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar proportional zur berechneten Oxonium-Ionen-Konzentration. Bei sehr geringer Säurekonzentration können im Realexperiment jedoch Stofftransport, Blasenbelegung der Oberfläche und apparative Einflüsse relativ stärker ins Gewicht fallen. Eine zunehmende Abweichung des experimentellen Verlaufs von der Modellkurve muss daher nicht auf einen einzelnen Fehler zurückzuführen sein, sondern kann das Zusammenwirken mehrerer nicht modellierter Einflussgrößen widerspiegeln.

Der Vergleich dient deshalb nicht allein der Beurteilung der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, sondern auch der Reflexion der Tragfähigkeit des zugrunde liegenden Modells. Die Simulation liefert eine Modellvorhersage unter definierten mathematischen Annahmen.

Das Realexperiment prüft, in welchem Bereich diese Annahmen den beobachteten Reaktionsverlauf hinreichend beschreiben und an welchen Stellen ihre Grenzen sichtbar werden.

5. Literatur

- [1] H.-J. Schmidt, W. Jansen, und B. Ralle, Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht: Reaktionsgeschwindigkeit, chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz und Katalyse - Grundlagen grosstechnischer chemischer Prozesse Lehrerausg. [...]. Köln: Aulis-Verl. Deubner, 1984.
- [2] B. Ralle, „Die graphisch differentielle Methode zur Auswertung kinetischer Experimente“, Praxis der Naturwissenschaften – Chemie, Bd. 5, Nr. 35, S. 1–6, 1986.